

DK 539.219.3:546.21:621.039.85:666.112.4:539.213.1:543.51

## Sauerstoff-18-Diffusion in Bleigläsern

Von HELMUT A. SCHAEFFER und HERIBERT J. OEL, Erlangen\*)

(Auszugsweise vorgetragen auf der 3. Gemeinschaftstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, der Deutschen Keramischen Gesellschaft und der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft am 10. April in Mainz)

(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg)

(Eingegangen am 20. August 1969)

Die Sauerstoffseldiffusionskoeffizienten wurden nach einem neuen massenspektrometrischen Verfahren mittels oxidisch gebundenem  $^{18}\text{O}$  an zwei Bleigläsern mit der Zusammensetzung (in Gew.-%): 62 PbO, 7 K<sub>2</sub>O, 27 SiO<sub>2</sub> und 88 PbO, 12 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gemessen. Im Temperaturbereich von 275 bis 425 °C ließen sich folgende Diffusionskoeffizienten bestimmen:  $D = 1 \cdot 10^{-10} \exp(-12 \text{ kcal/RT}) \text{ cm}^2/\text{s}$  für das Blei-Kali-Silicatglas und  $D = 6 \cdot 10^{-10} \exp(-11 \text{ kcal/RT}) \text{ cm}^2/\text{s}$  für das Bleiboratglas. Die Ergebnisse wurden mit  $^{18}\text{O}$ -Diffusionskoeffizienten in anderen Glas- und bleioxidischen Systemen verglichen und auf Grund chemischer Bindungsverhältnisse gedeutet. Mit Hilfe der thermodynamisch-statistischen Theorie konnten die Wanderungsenergien des Sauerstoffs abgeschätzt werden; es wird auf eine eingefrorene „Fehlstellenordnung“ geschlossen. Unter Benutzung der Nernst-Einstein-Formel kann gefolgert werden, daß die Sauerstoffseldiffusion im untersuchten Temperaturbereich vorwiegend atomar erfolgt.

Für die Untersuchung von Transportphänomenen in Gläsern sind eine Vielzahl von Tracer-Messungen mit Netzwerkwanderionen (z. B.  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{42}\text{K}$ ,  $^{45}\text{Ca}$ ) ausgeführt worden. Untersuchungen mit Tracern von Netzwerkbildneren und vom Sauerstoff sind dagegen nur wenig bekannt. Das liegt einmal daran, daß es für die Elemente Silicium, Bor und Sauerstoff keine geeigneten radioaktiven Isotope gibt, zum anderen, daß die Beweglichkeit dieser Elemente in der Glasstruktur um Zehnerpotenzen geringer ist als die der Netzwerkwanderionen. Dennoch wäre die Kenntnis der Diffusionsdaten, beispielsweise von Silicium und Sauerstoff, von großem Interesse für die Aufklärung kinetischer Prozesse, wie Reaktionen zwischen Glasschmelze und feuerfestem Material, Glasur und keramischen Scherben, ferner bei der Homogenisierung von Glasschmelzen und bei Kristallisationsvorgängen. Darüber hinaus lassen Diffusionsmessungen Aussagen über elektrische Ionenleitfähigkeiten und über strukturelle Eigenschaften des Glases zu. Eine besondere Stellung kommt dabei den Selbstdiffusionskoeffizienten zu, da sie die „Eigenbeweglichkeit“ der einzelnen Ionen oder Atome, ohne Materietransport, beinhalten und da aus ihnen prinzipiell die mehr die Praxis interessierenden chemischen Diffusionskoeffizienten berechnet werden können.

### 1. Experimentelles

Für die Bestimmung der Sauerstoffseldiffusion in Gläsern sind die massenspektrometrischen Verfahren und die Atomkernaktivierungsmethoden meßtechnisch am geeignetsten. Ausgegangen wird jeweils vom stabilen Sauerstoffisotop,  $^{18}\text{O}$ . Dieser Tracer kann nach Abschluß des Diffusionsvorganges entweder massenspektrometrisch nachgewiesen werden oder durch Kernaktivie-

rung, je nach Protonenenergie, über emittierte  $\alpha$ -Teilchen [1] bzw. über die  $\beta^+$ -Strahlung des gebildeten Radioisotops  $^{18}\text{F}$  [2] geortet werden.

Die in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten des  $^{18}\text{O}$  wurden nach einem neuen von den Autoren entwickelten massenspektrometrischen Verfahren [3] erhalten. Dabei wurden Bleiglasproben, erschmolzen aus einer handelsüblichen Bleiglasurfritte der Zusammensetzung (in Gew.-%): 62 PbO, 7 K<sub>2</sub>O, 27 SiO<sub>2</sub>, mit einer dünnen (10 bis 30  $\mu\text{m}$ ) Dotierungsglasschicht der Zusammensetzung (in Gew.-%): 88 PbO, 12 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versehen, die  $^{18}\text{O}$ , in Form von Pb $^{18}\text{O}$ , angereichert enthielt. Die Diffusionszeiten betragen maximal  $1,4 \cdot 10^7 \text{ s}$ , die Diffusionstemperaturen 275 bis 425 °C. (Die Erweichungstemperatur  $T_e$  des Grundglases beträgt 430 °C, gemessen mit einem Leitz-Dilatometer; vgl. Tabelle 1.) Nach Beendigung des Diffusionsvorganges wurden dünne Schichten (2 bis 5  $\mu\text{m}$ ) abgetragen und der oxidisch gebundene Sauerstoff in CO<sub>2</sub> überführt. Mit einem Kleinmassenspektrometer MS 10 von AEI konnte das Peakhöhenverhältnis der CO<sub>2</sub>-Isotope bei den Massen 48, 46 und 44 bestimmt und daraus der Anreicherungsgrad an  $^{18}\text{O}$  in der jeweils abgetragenen Schicht ermittelt werden. Das Konzentrationsprofil des diffundierten  $^{18}\text{O}$  kann somit in Dotierungs- und Grundglas gemessen werden und damit die Diffusionskoeffizienten. Die Auswertung zeigte, daß die Diffusionsprofile trotz der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung von Dotierungs- und Grundglas nur durch Isotopenaustausch-

Tabelle 1. Daten der untersuchten Bleigläser

Glas	$T_e$ in °C	$T_p$ in °C	$\alpha$ in $10^{-7}/\text{grad}$	$\rho$ in $\text{g}/\text{cm}^3$
Dotierungsglas	330	300	124	6,608
Grundglas	430	405	110	4,562

\*) Beide jetzt: Institut für Werkstoffwissenschaften III, Universität Erlangen-Nürnberg.

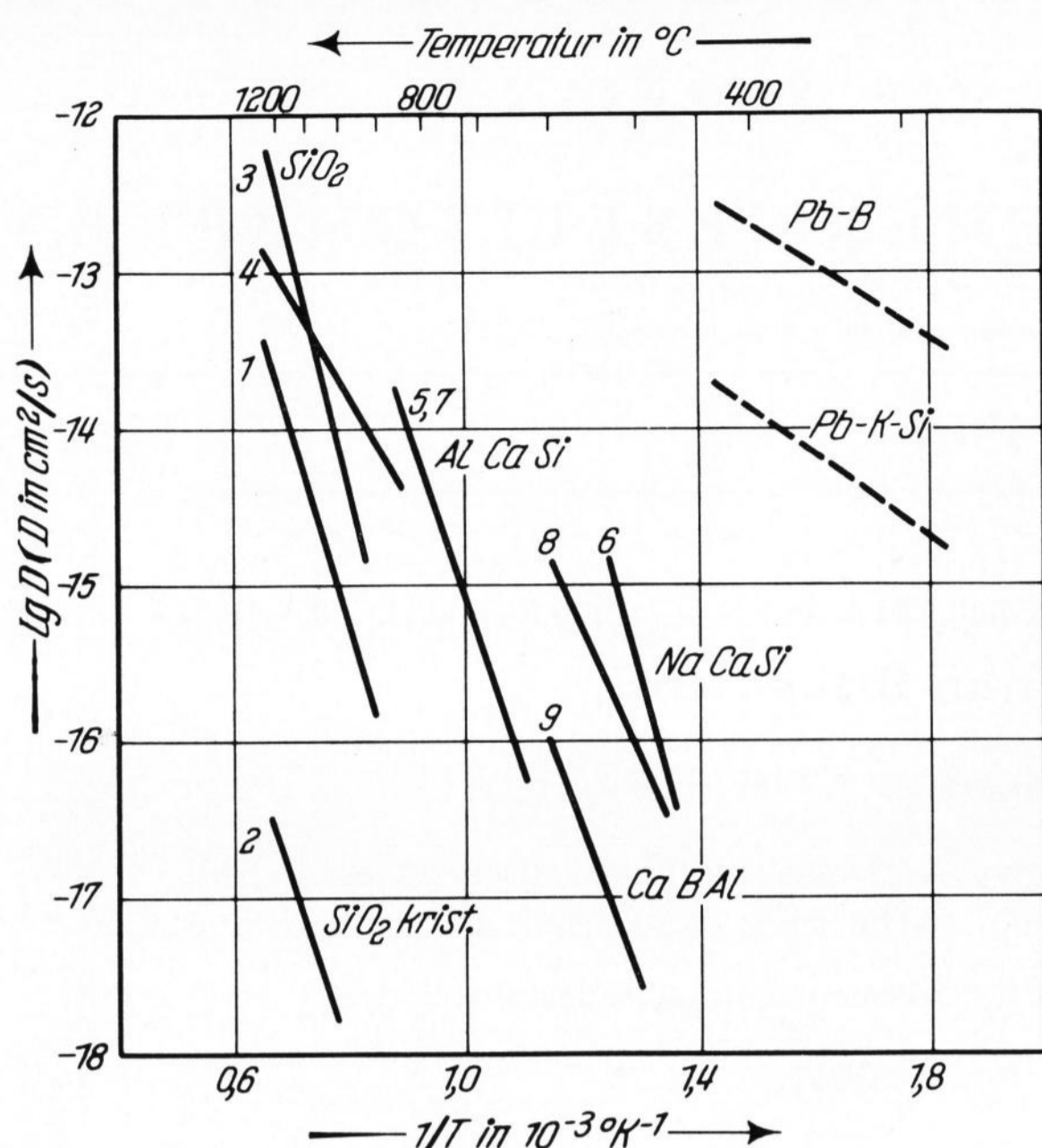


Bild 1. Sauerstoff-18-Diffusion in Gläsern.

effekte hervorgerufen sein können, d. h., daß es sich um eine Sauerstoffselbstdiffusion handelt. Lösungen der Diffusions-Differentialgleichung für unendliche und halbunendliche Zweiphasensysteme nähern die experimentell bestimmten Diffusionsprofile gut an [3]. Im Temperaturbereich 275 bis 425 °C wurden folgende  $^{18}\text{O}$ -Diffusionskoeffizienten gemessen:

$$D = (1_{-0,5}^{+2}) \cdot 10^{-10} \cdot \exp(-[12 \pm 1] \cdot 10^3/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

für das Grundglas,

$$D = (6_{-3}^{+10}) \cdot 10^{-10} \cdot \exp(-[11 \pm 1] \cdot 10^3/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

für das Dotierungsglas.

## 2. Diskussion der Ergebnisse

### 2.1. Vergleich mit $^{18}\text{O}$ -Diffusionskoeffizienten in anderen Gläsern

Die vorliegenden  $^{18}\text{O}$ -Diffusionskoeffizienten sind die höchsten, die Aktivierungsenergien die geringsten, die bisher an Glassystemen unterhalb der Erweichungstemperatur gemessen wurden. Zum Vergleich sind in Bild 1 die wenigen bisher aus der Literatur bekannten  $^{18}\text{O}$ -Diffusionskoeffizienten bei Gläsern in der Arrhenius-Darstellung,  $D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$ , aufgeführt. In Tabelle 2 sind die Werte für die Vorfaktoren  $D_0$  und für die Aktivierungsenergien  $Q$  angegeben. Die Bestimmung dieser Diffusionskoeffizienten erfolgte jedoch nach einem anderen massenspektrometrischen Verfahren, das von einem Gas-Festkörper-Isotopenaustausch ausgeht. Dabei werden große Austauschoberflächen benötigt; daher wurden die Untersuchungen durchweg an Glasfäden oder -kugeln durchgeführt, vgl. Tabelle 2.

Auffallend sind die starken Streuungen der Meßwerte verschiedener Verfasser beim  $\text{SiO}_2$ -Glas. Der  $D_0$ -Wert liegt zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-9}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , die Aktivierungsenergie zwischen 29 und 71 kcal/Mol. Die Ursachen dieser Streuungen liegen zum Teil in den Nachteilen des Gas-Festkörper-Isotopenaustausch-Experimentes: Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten setzt im allgemeinen Fall die Kenntnis der austausch-

fähigen Oberfläche, der Geschwindigkeitskonstanten der Phasengrenzreaktion und der Dicke der mit dem Gas direkt austauschenden Grenzschicht voraus [4]. Diese Daten sind oft nur ungenügend bekannt.

### 2.2. Deutung der Diffusionsmessungen

Im folgenden soll versucht werden, qualitativ abzuschätzen, welche Aussagen sich auf Grund der Messungen und theoretischer Überlegungen über die Natur der Sauerstoffselbstdiffusion in den vorliegenden Bleigläsern ergeben. Für diese Deutungsversuche sollen herangezogen werden:

1. Blei- und Sauerstofftracerdaten bleioxidischer Systeme sowie Angaben zum chemischen Bindungszustand dieser Systeme,
2. die thermodynamisch-statistische Diffusionstheorie,
3. elektrische Leitfähigkeitsmessungen an Bleiborat- und Bleisilicatglas.

#### 2.2.1. Tracer-Diffusion an bleioxidischen Systemen

In Bild 2 sind außer den hier gemessenen  $^{18}\text{O}$ -Diffusionskoeffizienten (gestrichelt gezeichnet) zum Vergleich  $^{212}\text{Pb}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Diffusionskoeffizienten an bleioxidischen Systemen zusammengestellt (Tabelle 3). Bei der Bleidiffusion im  $\text{PbO}$  fällt der Knick bei etwa

Tabelle 2. Sauerstoff-18-Diffusion in Gläsern

Zusammensetzung in Mol-%	$D_0$ in $\text{cm}^2/\text{s}$	$Q$ in kcal/Mol	$T$ in °C	Verfasser
1. $\text{SiO}_2$ Fäden, 4–12 $\mu\text{m}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	56	900–1250	HAUL, DÜMBGEN [4], 1962
2. $\text{SiO}_2$ -Kristall 30–70 $\mu\text{m}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$	55	1010–1220	HAUL, DÜMBGEN [4], 1962
3. $\text{SiO}_2$ Fäden, 60, 86 $\mu\text{m}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	71	925–1225	SUCOV [5], 1963
4. $\text{SiO}_2$ Fäden, 20 $\mu\text{m}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	29	850–1250	WILLIAMS [6], 1965
5. 45,3 CaO 12,4 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 42,3 $\text{SiO}_2$ Kugeln, 230 $\mu\text{m}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	59	765–845	KINGERY, LECRON [7], 1960
6. 12,8 CaO 15,5 $\text{Na}_2\text{O}$ 71,7 $\text{SiO}_2$ Kugeln, 230 $\mu\text{m}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	66,5	460–525	KINGERY, LECRON [7], 1960
7. 45,0 CaO 13,3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 41,7 $\text{SiO}_2$ Fäden, 18 $\mu\text{m}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	57,7	625–830	HAGEL, MACKENZIE [8], 1964
8. 42,2 CaO 15,7 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 42,1 $\text{B}_2\text{O}_3$ Fäden, 30 $\mu\text{m}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	35,4	475–600	HAGEL, MACKENZIE [8], 1964
9. 25,9 CaO 12,7 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 61,4 $\text{B}_2\text{O}_3$ Fäden, 17 $\mu\text{m}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	46,6	500–600	HAGEL, MACKENZIE [8], 1964
33,0 PbO 53,4 $\text{SiO}_2$ 8,7 $\text{K}_2\text{O}$ Kompaktmaterial	$1,0 \cdot 10^{-10}$	12	275–425	diese Arbeit
69,0 PbO 31,0 $\text{B}_2\text{O}_3$ dünne Schichten, 10–30 $\mu\text{m}$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	11	275–425	diese Arbeit

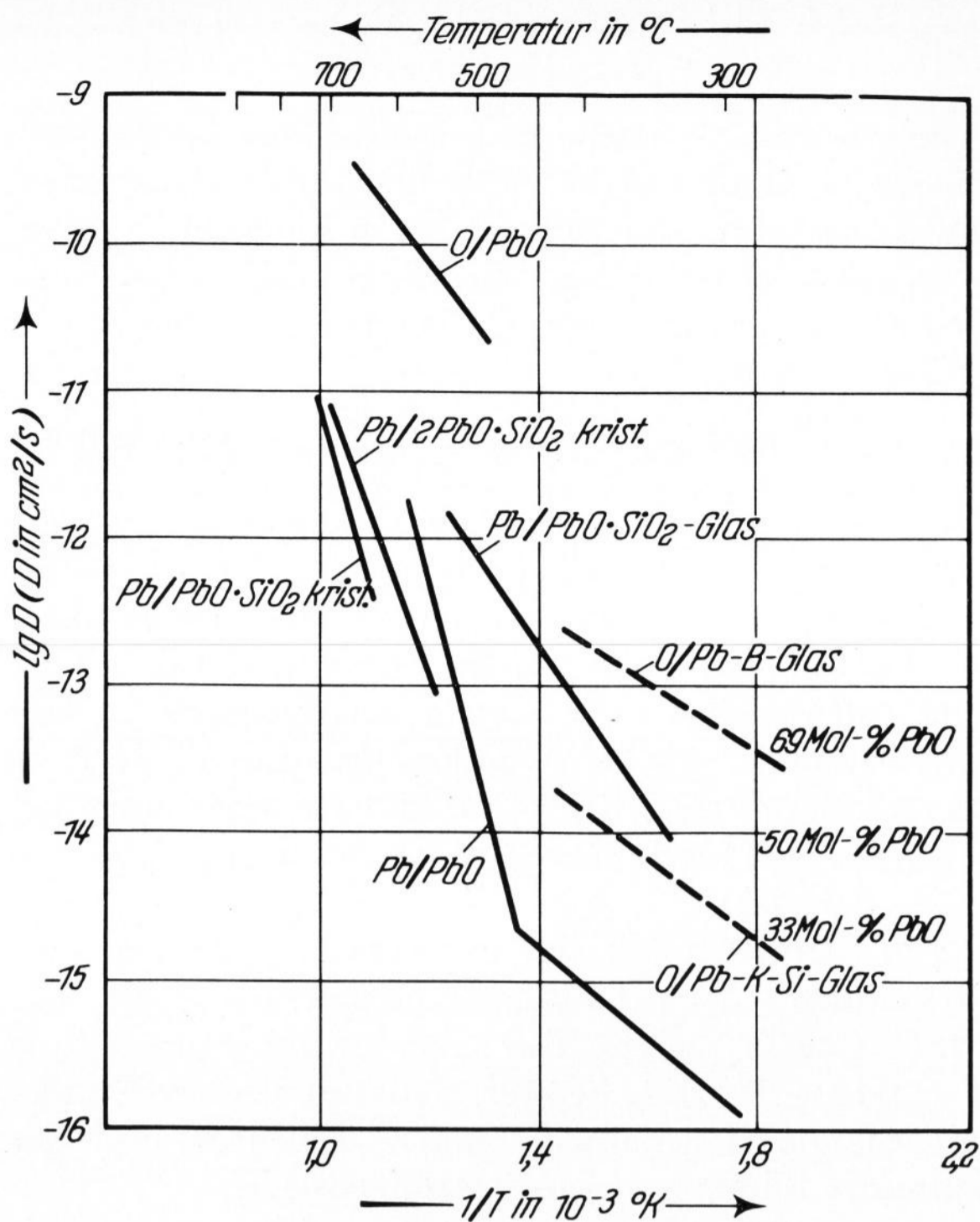


Bild 2. <sup>212</sup>Pb- und <sup>18</sup>O-Diffusion in Bleioxidverbindungen.

460 °C auf (bei 488 °C liegt ein Modifikationswechsel vor) und der um Zehnerpotenzen kleinere Diffusionskoeffizient gegenüber Sauerstoff im PbO. Damit gehört PbO zu den wenigen Oxiden, bei denen die Metalldiffusion kleiner als die Sauerstoffdiffusion ist. Dagegen ist die Sauerstoffdiffusion in den Bleigläsern (mit 69 Mol-% bzw. 33 Mol-% PbO) kleiner als im Bleioxid und von vergleichbarer Größe wie die Bleidiffusion im Bleimetasilicatglas (50 Mol-% PbO).

Die Bleidiffusion im Bleimetasilicatglas ist größer als im kristallinen Material gleicher Zusammensetzung. LINDNER [10] wies darauf hin, daß die auf den Schmelzpunkt bei 767 °C extrapolierten Diffusionskoeffizienten von Glasphase und kristalliner Phase praktisch übereinstimmen.

### 2.2.2. Chemische Bindung in bleioxidischen Systemen

Kernmagnetische Resonanzmessungen (KMR) von BRAY [13] (Bild 3) an Bleiborat- und Bleisilicatgläsern sowie an Verbindungen, die in diesen Systemen existieren, zeigen, daß kein wesentlicher Unterschied zwischen Glas und Kristall gleicher Zusammensetzung besteht und daß ferner eine Abnahme der chemischen Verschiebung  $\Delta H$  bei Zunahme des PbO-Gehaltes zu verzeichnen ist, und zwar eine Annäherung an den Wert von 60 Gs, der für beide PbO-Modifikationen ermittelt wurde. Da die chemische Bindung in den PbO<sub>4</sub>-Pyramiden des Bleioxids überwiegend kovalent ist [14], bedeutet dies für die Bleiborat- und Bleisilicatsysteme, daß mit wachsenden PbO-Anteilen der kovalente Bindungscharakter zunimmt. Bei niedrigen PbO-Gehalten (< 33 Mol-%) erreicht die chemische Verschiebung im Bleiboratsystem Werte zwischen 95 bis 100 Gs, die für Bleiionen charakteristisch sind. Im Bleisilicatsystem nimmt dagegen bei niedrigen PbO-Gehalten die chemische Verschiebung diesen Wert nicht an. Stattdessen

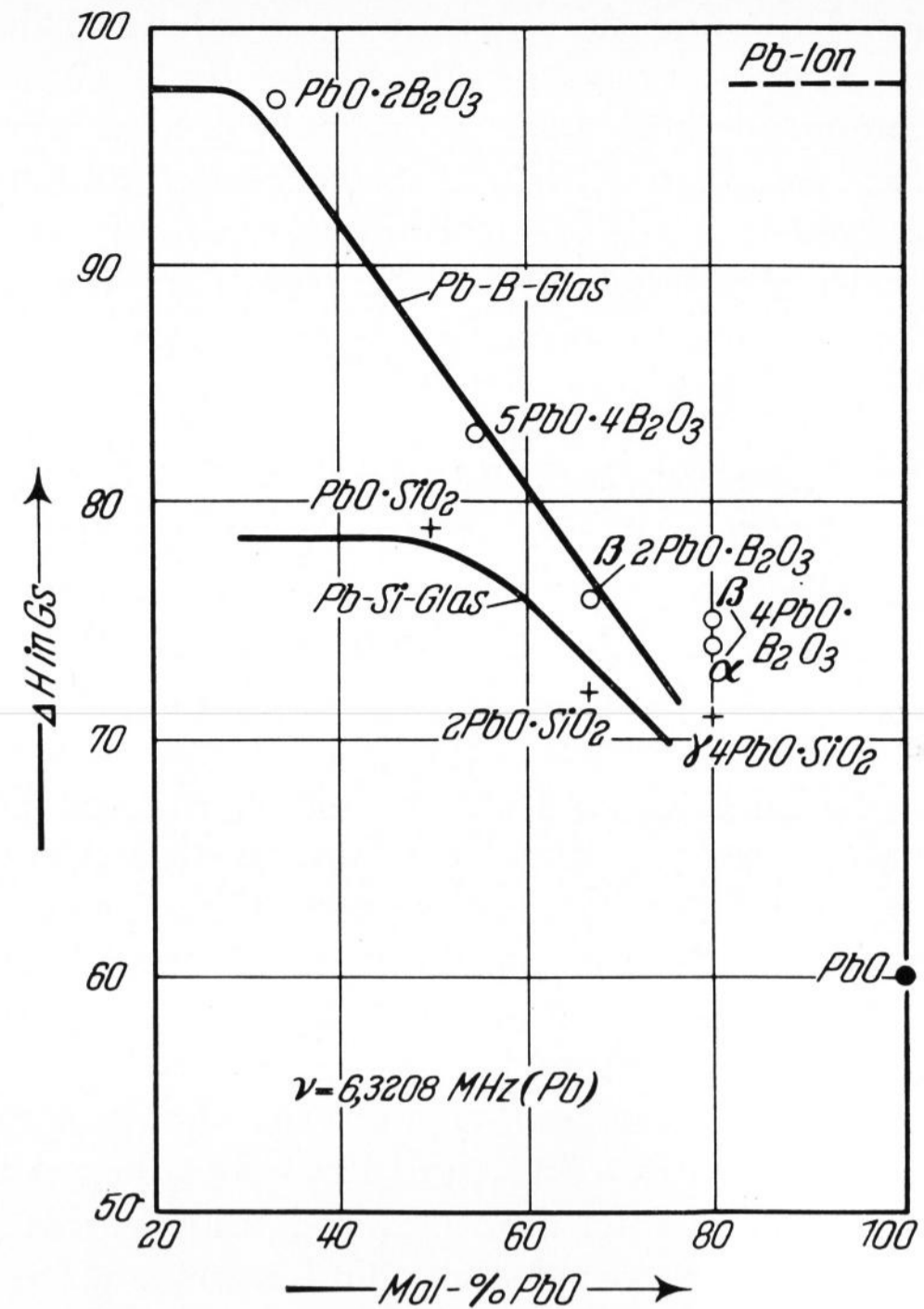


Bild 3. Chemische KMR-Verschiebung für <sup>207</sup>PbO in Bleiborat- und Bleisilicatsystemen nach [13].

wird derselbe Wert gefunden wie beim Bleimetasilicat, der einzigen existierenden Verbindung zwischen 0 bis 50 Mol-% PbO. Es ist danach wahrscheinlich, daß die spezielle Blei-Sauerstoff-Konfiguration dieser Verbindung in Gläsern bis zu 50 Mol-% PbO vorhanden ist und somit keine Pb<sup>2+</sup>-Ionen vorliegen.

Zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich des chemischen Bindungszustandes der Blei-Sauerstoff-Bindung führten Infrarotmessungen am Glassystem xPbO·6 SiO<sub>2</sub> (x = 2 bis 12). Für x = 7 bis 12 wird auf einen stärkeren kovalenten Bindungsanteil geschlossen als für x = 2 bis 6 [15].

KMR- und IR-Messungen bestätigen somit die früheren Vorstellungen, daß hohe PbO-Gehalte in Gläsern netzwerkbildend, geringe PbO-Gehalte netzwerk wandelnd wirken.

Tabelle 3. Diffusionsdaten von <sup>212</sup>Pb und <sup>18</sup>O in Bleioxidverbindungen

System	D <sub>0</sub> in cm <sup>2</sup> /s	Q in kcal/Mol	T in °C	Verfasser
<sup>18</sup> O/PbO	5,4 · 10 <sup>-5</sup>	22,4	490—650	THOMPSON [9], 1963
<sup>212</sup> Pb/PbO	1,0 · 10 <sup>-11</sup>	13	300—460	LINDNER [10], 1954
<sup>212</sup> Pb/PbO	1,0 · 10 <sup>5</sup>	66	460—600	LINDNER [11], 1951
<sup>212</sup> Pb/2 PbO · SiO <sub>2</sub>	2,0 · 10 <sup>-1</sup>	47	550—700	LINDNER [11], 1951
<sup>212</sup> Pb/PbO · SiO <sub>2</sub>	8,5 · 10 <sup>1</sup>	59,5	640—730	[12], 1960
<sup>212</sup> Pb/PbO · SiO <sub>2</sub> glasig	6,0 · 10 <sup>-6</sup>	24,8	327—500	

Tabelle 4. Sauerstoff- und Blei-Radien in (Å) bei verschiedenen Bindungszuständen

Bezeichnung	Radius von	
	O	Pb
ionogener Radius nach PAULING	1,40	1,21
nach GOLDSCHMIDT	1,32	1,32
kovalenter Radius tetraed. Koord.	0,66	1,46 (sp <sup>3</sup> )
oktaed. Koord.		1,50 (sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup> )

Eine Änderung des chemischen Bindungszustandes bedeutet in geometrischer Hinsicht eine Radienänderung von Sauerstoff und Blei. In Tabelle 4 sind aus der Literatur Angaben über die betreffenden Radien bei verschiedenem chemischen Bindungszustand eingetragen. Es ist ersichtlich, daß beim Übergang von kovalenter zu ionogener Bindung der Sauerstoffradius zu- und der Bleiradius abnimmt.

### 2.2.3. Einfluß des chemischen Bindungszustandes auf die Sauerstoffdiffusion

Die Abnahme des Sauerstoffselbstdiffusionskoeffizienten vom PbO über das Bleiborat- zum Blei-Kali-silicatglas kann nach dem vorangegangenen auf die Zunahme des Sauerstoffradius zurückgeführt werden, da beim Übergang vom PbO zu Gläsern mit abnehmendem PbO-Anteil der kovalente Bindungsanteil zurückgeht. Der im Vergleich zur Sauerstoffdiffusion geringe Bleidiffusionskoeffizient im PbO wird möglicherweise durch den im kovalenten Bindungszustand größeren Bleiradius hervorgerufen.

Die Bleidiffusionskoeffizienten für die kristallinen Systeme PbO, 2 PbO·SiO<sub>2</sub> und PbO·SiO<sub>2</sub> liegen recht dicht beieinander. Hier muß berücksichtigt werden, daß die Abnahme des kovalenten Bindungscharakters mit geringeren Änderungen des Bleiradius verbunden ist als beim Sauerstoffradius. Außerdem kann stets der Fall eintreten, daß bezüglich der Diffusion eine Radiusabnahme des diffundierenden Teilchens kompensiert oder sogar überkompensiert wird durch eine stärkere Wanderungsbehinderung, dadurch, daß das Diffusionsmedium sich strukturell ändert.

Schließlich sei noch auf die Zunahme der Bleidiffusion vom kristallinen zum glasigen Bleimetasilicat eingegangen. Hier wird weniger eine Änderung des chemischen Bindungszustandes vorliegen (die KMR-Messungen in der Glasphase und in der kristallinen Phase stimmen nahezu überein) als vielmehr eine Abstandsvergrößerung struktureller Baueinheiten untereinander, möglicherweise der SiO<sub>4</sub>-Ketten<sup>1)</sup>. Die Dichte des kristallinen PbO·SiO<sub>2</sub> beträgt 6,3 g/cm<sup>3</sup>, die des glasigen 5,9 g/cm<sup>3</sup>. Die Gleichheit der auf den Schmelzpunkt extrapolierten Diffusionskoeffizienten scheint diese Vorstellung zu bestätigen.

<sup>1)</sup> Als einzige Bleimetasilicatstruktur ist lediglich die des Alamosits aufgeklärt, die aus SiO<sub>4</sub>-Tetraeder-Ketten und PbO-Polyeder-Spiralen gebildet wird [16].

Tabelle 5. Berechnete Wanderungsenergien und gemessene Aktivierungsenergien

	T <sub>e</sub> in °C	ν <sub>D</sub> in 10 <sup>12</sup> s <sup>-1</sup>	ΔH <sub>w</sub> in kcal/Mol	Q <sub>exp</sub> in kcal/Mol
PbO, rhombisch	890	2,85	22	22,4 ± 2
Dotierungsglas	330	1,74	8,5	11,0 ± 1
Grundglas	430	2,31	10,5	12,0 ± 1

Tabelle 6. Angepaßte und gemessene D<sub>0</sub>-Werte

	a <sup>2</sup> ·ν <sub>D</sub> in 10 <sup>-3</sup> cm <sup>2</sup> /s	ΔS <sub>w</sub> in cal/grd Mol	$\frac{1}{2}$ ΔH <sub>B</sub> in kcal/Mol	(D <sub>0</sub> ) <sub>exp</sub> in cm <sup>2</sup> /s
PbO, rhombisch	2,5	- 8	9	5,4·10 <sup>-5</sup>
Dotierungsglas	1,5	- 30	18	6,0·10 <sup>-10</sup>
Grundglas	1,6	- 33	23	1,0·10 <sup>-10</sup>

### 2.2.4. Thermodynamisch-statistische Diffusionstheorie

Diffusionsphänomene in kristallisierten Festkörpern werden häufig mittels der thermodynamisch-statistischen Diffusionstheorie interpretiert. Es soll geprüft werden, zu welchen Aussagen diese Theorie bei den vorliegenden Bleigläsern führt. Aus der Theorie [17] folgt der Selbstdiffusionskoeffizient zu

$$D = g \cdot a^2 \cdot \nu \cdot \exp(\Delta S_w/R) \cdot \exp(-\Delta H_w - \frac{1}{2} \Delta H_B)/RT, \quad (1)$$

wobei in dieser Schreibweise offen gelassen wird, ob ein Leerstellen- oder Zwischengittermechanismus vorliegt. g = numerischer Faktor, abhängig von Kristallstruktur und Fehlstellenart, a = durch das Kristallgitter festgelegte Sprunglänge, ν = Schwingungsfrequenz in der Potentialmulde, ΔS<sub>w</sub> = Wanderungsentropie, ΔH<sub>w</sub> = Wanderungsenergie, ΔH<sub>B</sub> = Bildungsenergie der betreffenden Fehlstelle (Frenkel-Defekt oder Schottky-Leerstellenpaar).

Ein Vergleich mit der experimentell vorliegenden Darstellung der Diffusionskoeffizienten  $D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$  zeigt, daß die Aktivierungsenergie  $Q = \Delta H_w + 1/2 \Delta H_B$  beträgt, sich also aus der Wanderungsenergie des diffundierenden Teilchens und der Hälfte der Bildungsenergie zusammensetzt.

$$\text{Die Wanderungsenergie kann aus } \nu = \frac{1}{2a} \sqrt{\Delta H_w/2m}$$

[18] abgeschätzt werden, wenn angenommen wird, daß ν die Größenordnung der Debye-Frequenz ν<sub>D</sub> besitzt. Für Gläser fehlen die entsprechenden Daten der Debye-Frequenz. Um dennoch zu einer Abschätzung zu gelangen, wurden diese Frequenzen nach der Lindemann-Formel<sup>2)</sup> aus der Erweichungstemperatur der Gläser berechnet. In Tabelle 5 sind die berechneten Debye-Frequenzen (beim PbO liegen experimentelle Werte vor [19]) und Wanderungsenergien eingetragen. Ein Vergleich der ΔH<sub>w</sub>-Werte mit den gemessenen Aktivierungsenergien Q liefert, daß die Fehlstellenbildungsenergie ΔH<sub>B</sub> in allen Systemen sehr gering sein muß. Dieser Befund läßt vermuten, daß eine von vornherein existierende Fehlstellenordnung vorliegt bzw. eine im gemessenen Temperaturbereich temperaturunabhängige Fehlstellenordnung. Das thermische Abschrecken der Glasschmelze kann möglicherweise unterhalb einer bestimmten Temperatur T<sub>0</sub> eine eingefrorene „Fehlstellenordnung“ bei Gläsern verursachen, es würde dann gelten:

$$D \sim \exp\left(-\frac{1}{2}\Delta H_B/RT_0\right) \cdot \exp(-\Delta H_w/RT) = \text{const.} \cdot \exp(-\Delta H_w/RT) \hat{=} \text{const.} \exp(-Q/RT). \quad (2)$$

Die gemessene Diffusionsaktivierungsenergie stellt dann im wesentlichen die Wanderungsenergie dar.

Der Vergleich der experimentell ermittelten D<sub>0</sub>-Werte kann einmal nach

$$D_0 \approx a^2 \cdot \nu \cdot \exp(\Delta S_w/R)^3 \quad (3)$$

<sup>2)</sup> ν<sub>D</sub> = 2,8·10<sup>12</sup> √(T<sub>e</sub>/A · V<sub>A</sub><sup>2/3</sup>) s<sup>-1</sup> mit Erweichungstemperatur T<sub>e</sub>, Atomgewicht A und Atomvolumen V<sub>A</sub>. Die LINDEMANNSCHE Schmelztheorie geht von Vorstellungen aus, die gerade durch glasige Substanzen viel besser realisiert werden als durch Kristalle, nämlich, daß mit wachsender Temperatur der feste Zustand sich dem flüssigen annähert.

<sup>3)</sup> Die Werte für g liegen zwischen 0,1 bis 1 (siehe Gleichung (1)).

erfolgen, oder nach

$$D_0 \approx a^2 \cdot \nu \cdot \exp(\Delta S_w/R) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \Delta H_B/RT_0\right), \quad (4)$$

wenn angenommen wird, daß für  $T < T_0$  eine eingefrorene Fehlstellenordnung vorliegt. Da weder  $\Delta S_w$  noch  $\frac{1}{2} \Delta H_B$  bekannt sind, ist eine theoretische  $D_0$ -Berechnung nicht möglich. Die Größen können lediglich an die experimentellen  $D_0$ -Werte angepaßt werden. Um eine Vorstellung über die Größenordnung von  $\Delta S_w$  bzw.  $\frac{1}{2} \Delta H_B$  zu bekommen, sind in Tabelle 6 zwei extreme Möglichkeiten der Anpassung gewählt worden, einmal  $\Delta S_w \neq 0$  und  $\frac{1}{2} \Delta H_B = 0$ , zum anderen  $\Delta S_w = 0$  und  $\frac{1}{2} \Delta H_B \neq 0$ . Die Anpassung liefert den Hinweis, daß die Entropiewerte negativ sind. Bei Metallen und Ionenkristallen liegt bei  $\Delta S_w < 0$  häufig ein Zwischengittermechanismus vor. Lediglich für das PbO könnte danach ein Zwischengittermechanismus für die Sauerstoffselbstdiffusion vermutet werden, zumal auch andere Indizien (Schichtstruktur und Sauerstoffunabhängigkeit der Struktur bis zum  $\text{PbO}_{1,1}$ ) diesen Schluß nahelegen.

Für die beiden Bleigläser könnte formal auf Grund von  $\Delta S_w < 0$  ebenfalls auf einen Zwischengittermechanismus geschlossen werden. Mehr Wahrscheinlichkeit besitzt jedoch die Annahme, daß die geringen  $D_0$ -Werte durch eine eingefrorene Fehlstellenordnung zustande kommen. Eine eindeutige Aussage über den Diffusionsmechanismus des Sauerstoffs ist aber nicht möglich. Es ist überhaupt fraglich, ob eine Unterscheidung in Gitter- und Zwischengitterplätze für Sauerstoffatome in Gläsern zutreffend ist. Denkbar wäre — in einem bestimmten Temperaturbereich — das Vorliegen einer temperaturunabhängigen Anzahl gleichberechtigter Gitterplätze, die statistisch besetzt sind.

### 2.2.5. Vergleich mit elektrischen Leitfähigkeitsmessungen

An Hand der Nernst-Einstein-Formel soll geprüft werden, ob die aus den gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten berechneten spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten in Beziehung zu experimentell bestimmten gesetzt werden können. Die Formel setzt voraus, daß Diffusion und elektrische Leitfähigkeit über den gleichen Mechanismus vollzogen werden, d. h. beide Prozesse müßten durch die gleiche Aktivierungsenergie gekennzeichnet sein. Nach

$$\sigma_{O^{2-}} = \frac{1}{f} \cdot \frac{D_{O^{2-}} \cdot N_{O^{2-}} \cdot (z_{O^{2-}} \cdot e)^2}{kT} = t \cdot \sigma_{\text{exp}}$$

(( $z_{O^{2-}} \cdot e$ ) = Sauerstoffionenladung,  $N_{O^{2-}}$  = Sauerstoffionenzahl/cm<sup>3</sup>,  $f$  = Korrelationsfaktor,  $t$  = Überföhrungszahl) wurde zunächst rein formal eine „Sauerstoff-Leitfähigkeit“ ermittelt und mit gemessenen Leitfähigkeiten verglichen.

Für das benutzte Dotierungsglas mit (in Mol-%): 69 PbO, 31 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind elektrische Leitfähigkeiten zwischen 170 und 400 °C von MELJNIKOVA u. Mitarb. [20] bekannt. Die Aktivierungsenergie beträgt dabei 24 kcal/Mol.

Aus der Sauerstoffselbstdiffusion (11 kcal/Mol) folgen  $\sigma$ -Werte, die um Zehnerpotenzen größer sind als die

gemessenen; mit  $f = 1$  und  $t = 1$  wurde der günstigste Fall der Anpassung gewählt. Es muß daraus geschlossen werden, daß der Sauerstoff sich nicht am Ladungstransport beteiligt, d. h. aber, daß keine Sauerstoffionen-diffusion vorliegen kann, sondern, daß eine Sauerstoffatomdiffusion angenommen werden muß.

Elektrische Leitfähigkeitsmessungen sind von MILNES und ISARD [21] am PbO-SiO<sub>2</sub>- und am PbO-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Glassystem durchgeführt worden. Am Bleimetasilicatglas wurde zwischen 100 und 340 °C die Leitfähigkeit mit einer Aktivierungsenergie von 25 kcal/Mol bestimmt. Ursprünglich wurden hier als Ladungsträger Pb<sup>2+</sup>-Ionen angenommen, da die  $\sigma$ -Werte, die aus Bleiselbstdiffusionskoeffizienten im Bleimetasilicatglas ermittelt wurden, mit den gemessenen gut übereinstimmen, auch bezüglich der Aktivierungsenergie (Tabelle 3). Inzwischen ist auf Grund von elektrolytischen Messungen diese Deutung von den oben genannten Verfassern zurückgenommen worden [22]. Danach wird jetzt der elektrische Strom durch H<sup>+</sup>-Ionen oder Elektronen verursacht<sup>4</sup>). Eine Sauerstoffionenleitfähigkeit kann ebenfalls ausgeschlossen werden. Die von LINDNER ermittelte Bleiselbstdiffusion im Bleimetasilicatglas muß sich dann auf Bleiatome beziehen.

Eine Sauerstoffionenleitung ist auch im untersuchten Grundglas unwahrscheinlich. Die berechneten  $\sigma$ -Werte sind wiederum größer als die gemessenen und mit einer Aktivierungsenergie von 12 kcal/Mol verbunden, die nur halb so groß ist wie die am PbO-SiO<sub>2</sub>-Glas gemessene<sup>5</sup>). Dieser Unterschied deutet, wie schon beim Dotierungsglas, darauf hin, daß die Sauerstoffselbstdiffusion im untersuchten Temperaturbereich atomar erfolgt.

### 3. Zusammenfassung

Als Beispiel für Tracer-Messungen mit stabilen Isotopen wurden mit Hilfe von oxidisch gebundenem <sup>18</sup>O nach einem massenspektrometrischen Verfahren Sauerstoffselbstdiffusionskoeffizienten an Bleigläsern gemessen. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten sind die höchsten, die Aktivierungsenergien die geringsten, die bisher an Gläsern unterhalb des Erweichungspunktes bestimmt wurden.

Vergleiche mit Tracer-Diffusionsdaten und kernmagnetischen Resonanzmessungen an bleioxidischen Systemen lassen einen Zusammenhang zwischen chemischem Bindungszustand und Sauerstoffselbstdiffusion als Funktion des Bleioxidanteiles im Glas erkennen. Mit wachsendem Bleioxidgehalt nimmt der kovalente Bindungscharakter und damit, wegen der resultierenden Abnahme des Sauerstoffradius, die Sauerstoffdiffusion zu.

Unter der Annahme einer Fehlstellendiffusion konnten nach der thermodynamisch-statistischen Theorie die Sauerstoffdiffusionsdaten abgeschätzt werden. Die be-

<sup>4</sup>) Ein Ladungstransport durch Natriumionen tritt im Bleisilicat-Glassystem für < 5 Mol-% Na<sub>2</sub>O nicht auf. Die Überföhrungszahl beträgt:  $t_{\text{Na}^+} = 0$ . Bei 10 Mol-% Na<sub>2</sub>O ist  $t = 0,2$ , bei 15 Mol-% Na<sub>2</sub>O ist  $t = 1$ .

<sup>5</sup>) Experimentelle Leitfähigkeitswerte sind für Pb-K-Si-Glas nicht bekannt. Die Aktivierungsenergie dieses Systems wird sich aber von der des PbO-SiO<sub>2</sub>-Glases nur wenig unterscheiden. Im PbO-SiO<sub>2</sub>-System ändert sich die Aktivierungsenergie zwischen 33 und 50 Mol-% PbO kaum. Da Na<sub>2</sub>O-Anteile < 10 Mol-% fast keinen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit von Bleigläsern haben, kann ähnliches für K<sub>2</sub>O-Anteile (hier 8,7 Mol-%) angenommen werden.

rechneten Wanderungsenergien stimmen ungefähr mit den gemessenen Aktivierungsenergien überein. Um die gemessenen  $D_0$ -Werte zu erklären, ist entweder die Annahme sehr großer Wanderungsentropien oder die Vorstellung einer temperaturunabhängigen „Fehlstellenordnung“ erforderlich. Letzteres scheint bei den untersuchten Bleigläsern vorzuliegen.

Die nach der Nernst-Einstein-Formel aus den  $^{18}\text{O}$ -Diffusionsdaten errechneten spezifischen elektrischen

Leitfähigkeiten sind größer als die gemessenen (Literaturwerte); eine Übereinstimmung der Aktivierungsenergien liegt ebenfalls nicht vor. Daraus wird gefolgert, daß die Sauerstoffdiffusion keinen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit liefert und daß die Sauerstoffselbstdiffusion somit atomar erfolgt.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. A. DIETZEL herzlich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit sowie für wertvolle Hinweise.

#### 4. Literatur

- [1] CHOUDHURY, A. und Mitarbeiter: Study of oxygen diffusion in quartz by using the nuclear reaction  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . *Solid State Comm.* **3** (1965) S. 119–122.
- [2] CONDIT, R. H. und HOLT, J. B.: Bestimmung der Sauerstoffselbstdiffusion in keramischen Materialien mittels einer Kernaktivierungstechnik. *Ber. Dt. keram. Ges.* **45** (1968) S. 465–468.
- [3] SCHAEFFER, H. A. und OEL, H. J.: Massenspektrometrisches Verfahren zur Bestimmung der Sauerstoffselbstdiffusion in Gläsern. *Z. Naturforsch. (Im Druck.)*
- [4] HAUL, R. und DÜMBGEN, G.: Untersuchung der Sauerstoffbeweglichkeit in Titanoxid, Quarz und Quarzglas mit Hilfe des heterogenen Isotopenaustauschs. *Z. Elektrochem.* **66** (1962) S. 636–641. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 263.]
- [5] SUCOV, E. W.: Diffusion of oxygen in vitreous silica. *J. Amer. ceram. Soc.* **46** (1963) S. 14–20. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 63.]
- [6] WILLIAMS, E. L.: Diffusion of oxygen in fused silica. *J. Amer. ceram. Soc.* **48** (1965) S. 190–194. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 226.]
- [7] KINGERY, W. D. und LECRON, J. A.: Oxygen mobility in two silicate glasses. *Physics Chem. Glasses* **1** (1960) S. 87–89. [Ref. *Glastechn. Ber.* **36** (1963) S. 58.]
- [8] HAGEL, W. C. und MACKENZIE, J. D.: Electrical conduction and oxygen diffusion in calcium-aluminoborate and calcium-aluminosilicate glasses. *Physics Chem. Glasses* **5** (1964) S. 113–119. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 378.]
- [9] THOMPSON, B. A. und STRONG, R. L.: Self-diffusion of oxygen in lead oxide. *J. Phys. Chem.* **67** (1963) S. 594 bis 597.
- [10] LINDNER, R. und TEREM, H. N.: Diffusion von radioaktivem Blei. *Ark. Kemi* **7** (1954) S. 273–277.
- [11] LINDNER, R.: Selbstdiffusion in Bleisilicaten. *Acta Chem. Scand.* **5** (1951) S. 735–750.
- [12] LINDNER, R. und Mitarbeiter: Diffusion radioaktiven Bleies in Bleimetasilicatglas. *Z. phys. Chem. N. F.* **23** (1960) S. 408–414. [Ref. *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 427.]
- [13] LEVENTHAL, M. und BRAY, P. J.: Nuclear magnetic resonance investigations of compounds and glasses in the systems  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  and  $\text{PbO-SiO}_2$ . *Physics Chem. Glasses* **6** (1965) S. 113–125. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 306.]
- [14] DICKENS, B.: The bonding in the yellow form of lead monoxide. *J. inorg. nucl. Chem.* **27** (1965) S. 1495 bis 1501. The bonding in red  $\text{PbO}$ . *J. inorg. nucl. Chem.* **27** (1965) S. 1503–1515.
- [15] SIDOROV, T. A.: Infrarot- und Ultraviolettspektren sowie die Struktur von Bleisilicatgläsern. (Orig. russ.) *Ž. prikl. Spektrosk.* **6** (1967) S. 98–101.
- [16] BOUCHER, M. L. und PEACOR, D. R.: The crystal structure of alamosite,  $\text{PbSiO}_3$ . *Z. Kristallogr.* **126** (1968) S. 98–111.
- [17] SEEGER, A.: Theorie der Gitterfehlstellen. In: FLÜGGE, S.: *Kristallphysik I. Handbuch der Physik Bd. VII, Teil 1.* Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1955. S. 407 bis 426.
- [18] FRANK, W., ENGELL, H. J. und SEEGER, A.: Wanderungsenergie und Löslichkeit von Sauerstoff in kubisch raumzentriertem Eisen. *Z. Metallkunde* **58** (1967) S. 452 bis 455.
- [19] NEUMANN, W.: Die Wärmeleitfähigkeit des gelben  $\text{PbO}$  zwischen 0 und 500 °C. *Phys. stat. sol.* **18** (1966) S. 151 bis 156.
- [20] MELJNIKOVA, I. G., EVSTROPYEV, K. S. und KUZNETSOV, A. Y.: Elektrische Leitfähigkeit von Gläsern des Systems  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  (Orig. russ.). *J. phys. Chem. [Moskau]* **25** (1951) S. 1318–1327.
- [21] MILNES, G. C. und ISARD, J. O.: The mechanism of electrical conduction in lead silicate glasses and its dependence on ‘water’ content. *Physics Chem. Glasses* **3** (1962) S. 157–162. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 263.]
- [22] HUGHES, K., ISARD, J. O. und MILNES, G. C.: Measurement of ionic transport in glass. Part 2. Soda-lead-silica glass. *Physics Chem. Glasses* **9** (1968) S. 43–46. [Ref. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) S. 292.] (50469)

DK 541.123.3:546.817-31:546.817'284:666.113.817'284'22

### Phasenuntersuchungen im System $\text{PbO-PbSiO}_3^*$

VON HERMANN WOLFRAM BILLHARDT, Karlsruhe\*\*)

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie der Universität (TH) Karlsruhe)

(Eingegangen am 13. Juni 1969)

Das aus zahlreicher Literatur bekannte System  $\text{PbO-PbSiO}_3$  wurde überprüft und durch eine Reihe neuer, bisher unbekannter Phasen erweitert. Sie wurden röntgenografisch und IR-spektroskopisch untersucht. Von einigen Verbindungen ( $\text{H-PbSiO}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{H-Pb}_2\text{SiO}_4$ ) werden Einkristalldaten mitgeteilt.

Im Verlauf von Untersuchungen über Bleisilicat-Sulfatgläser und deren Kristallisationsprodukte [1] wurde das bekannte binäre System  $\text{PbO-SiO}_2$  überprüft. Bei der Durchsicht der für dieses System vorliegenden Literatur stellte sich überraschend heraus, daß bei früheren Untersuchungen einige wesentliche Phasen übersehen wurden und daß über die Existenz weiterer Phasen in der Literatur erhebliche Meinungsverschiedenheiten bestehen. Es wurde daher versucht, das von GELLER, CREAMER und BUNTING [2] und anderen Ver-

fassern [3 bis 11] aufgestellte Phasendiagramm (vgl. Bild 1) zu erweitern und neue Röntgenbeugungs- und IR-Daten der einzelnen Phasen zu gewinnen.

\*) Auszugsweise vorgetragen auf der Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft vom 9. bis 12. Oktober 1967 in Berlin und vor dem Fachausschuß I der DGG: Physik und Chemie des Glases am 3. November 1966 in Frankfurt (Main).

\*\*) Jetzt: Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf.