

Löslichkeit und Diffusion von Helium in Glasschmelzen

II. Diffusion*)¹⁾

VON HANS-OTTO MULFINGER und HORST SCHOLZE

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

(Eingegangen am 5. Juli 1962)

Nachdem durch die Löslichkeitsmessungen in Teil I die Löslichkeitswerte des Heliums in den Schmelzen einiger Silikatgläser bekannt sind, werden nun die Heliumdiffusionskonstanten in einem Temperaturbereich von 1200 bis 1480 °C bestimmt. Die Versuchsdurchführung und die benötigten Apparaturen werden beschrieben. Die in den Versuchsschmelzen gemessenen Heliumdiffusionskonstanten liegen für den angegebenen Temperaturbereich zwischen den Werten 1,1 und $3,6 \cdot 10^{-4}$ cm²/sec. Die Heliumdiffusion in Glasschmelzen wird durch zwei Faktoren bestimmt. Diese sind das Hohlraumvolumen der Schmelzen und ihre Viskosität als Kenngröße für das temperaturbedingte Öffnen und Schließen der Bindungen.

1. Problemstellung

Die Diffusion von Gasen in Glasschmelzen hängt wie die physikalische Löslichkeit, die in Teil I behandelt wurde, eng mit dem Problem der Läuterung zusammen.

Wie im Falle der Löslichkeit sind auch für die Diffusion von Gasen in Gläsern und Glasschmelzen zwei Mechanismen denkbar, die im allgemeinen nebeneinander bestehen werden. Die Diffusion kann durch chemische Wechselwirkungen des diffundierenden Gases mit der Glasschmelze bestimmt sein, wobei die räumlichen Gegebenheiten in der Schmelze nur eine sekundäre Rolle spielen. Dies ist bei der Wasserdiffusion in Glasschmelzen [1] der Fall, bei der O-H- bzw. Si-OH-Bindungen aufgespalten werden müssen. Die andere Möglichkeit ist eine Diffusion, die nur durch die räumlichen Gegebenheiten bestimmt wird. Dieser Grenzfall besteht näherungsweise bei der Diffusion von Stickstoff und Edelgasen in Gläsern unterhalb der Erweichungstemperatur. In der vorliegenden Arbeit soll am Beispiel des Heliums untersucht werden, auf welche Weise sich die Diffusion eines Gases in Glasschmelzen vollzieht, wenn das Gas nicht mit der Glasschmelze reagiert. Die Diffusionskonstanten des Heliums werden in verschiedenen Silikatschmelzen bei mehreren Temperaturen bestimmt. Diese Messungen sollen gemeinsam mit den Ergebnissen der Helium-Löslichkeitsmessungen die Kenntnisse über das Verhalten eines physikalisch gelösten Gases in einer Glasschmelze vertiefen.

2. Literaturübersicht

Im Jahre 1900 hat P. VILLARD [2a] die Durchlässigkeit von SiO₂-Glas für He festgestellt, als er mit einem mit He gefüllten Gasthermometer aus SiO₂-Glas Temperaturen von etwa 1000 °C messen wollte. Seit dieser Beobachtung ist der Gasdurchgang durch Gläser in zahlreichen Messungen untersucht worden. Wie bei den Löslichkeitsmessungen liegt auch bei den Permeabilitäts- und Diffusionsmessungen das Schwergewicht der Arbeiten auf den einfacheren Untersuchungen an Gläsern bis zur Erweichungstemperatur. Über die Diffusion von inerten Gasen in Glasschmelzen liegen nur sehr wenige

Arbeiten vor, über die besonders interessierende He-Diffusion in Glasschmelzen bis heute noch gar keine. Eine zusammenfassende Übersicht über die Diffusion von Gasen in Gläsern unterhalb der Erweichungstemperatur hat H. L. ESCHBACH [3a] gegeben [3b]. Besonders erwähnt werden sollen hier außerdem die Arbeiten von F. J. NORTON [4] und V. O. ALTEMOSE [5], die die He-Durchlässigkeit verschiedener Gläser untersucht haben und eine deutliche Abhängigkeit vom Gehalt der Gläser an Netzwerkwandlern feststellen konnten. Mit steigendem Gehalt an Netzwerkwandlern werden die Permeabilitäts- und Diffusionskonstanten für He kleiner und die Aktivierungsenergien der He-Diffusion größer. Leider ist aus keiner Arbeit ein Hinweis zu erhalten, wie weit sich die Art der Netzwerkwandler auf die Diffusionskonstanten bzw. Aktivierungsenergien auswirkt.

Über die He-Diffusion in reinem SiO₂-Glas wird in einer kürzlich erschienenen Arbeit von D. E. SWETS, R. W. LEE und R. C. FRANK [6] ausführlich berichtet. SWETS und Mitarbeiter führten in einem Temperaturbereich von 24 °C bis 1034 °C 31 Messungen durch. Die von ihnen gemessenen He-Diffusionskonstanten betragen bei 24 °C $2,39 \cdot 10^{-8}$ cm²/sec, bei 1034 °C $6,10 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec.

In Glasschmelzen wurde bisher lediglich die Lösungsgeschwindigkeit von O₂ bei Temperaturen von 1000 °C bis 1300 °C durch C. H. GREENE und I. KITANO [7] sowie C. H. GREENE und R. F. GAFFNEY [8] bestimmt. GREENE und Mitarbeiter haben die Kontraktionsgeschwindigkeit von künstlich erzeugten Sauerstoffblasen gemessen und schätzten daraus die Aktivierungsenergien des Diffusions- und Lösungsvorganges ab. R. H. DOREMUS [9] hat die von GREENE und Mitarbeitern gemessene Kontraktionsgeschwindigkeit von Sauerstoffblasen im geschmolzenen Glas mit der Gleichung für die diffusionskontrollierte Kontraktion einer Kugel verglichen und mit einem abgeschätzten Löslichkeitswert für O₂ die Diffusionskon-

*) Gekürzte Fassung der von der Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen an der Bergakademie Clausthal angenommenen Dissertation des Dipl.-Chem. H.-O. MULFINGER, Teil II.

¹⁾ Teil I: Löslichkeit. Siehe *Glastechn. Ber.* **35** (1962) Heft 11, S. 466–478.

stanten für die von GREENE und Mitarbeiter untersuchten Gläser berechnet. Sie liegen für den genannten Temperaturbereich in den Grenzen $1,4 \cdot 10^{-7}$ bis $1,1 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec.

3. Theoretische Grundlagen der Diffusionsmessungen

Die Diffusion ist eine Folge der Molekularbewegung, d. h. des Bestrebens der Moleküle (oder Atome), sich über den gesamten verfügbaren Raum gleichmäßig zu verteilen. Die Diffusion eines Gases in einer Flüssigkeit vollzieht sich wie die Diffusion eines Gases in einem anderen, äußerst dichten Gas. In einer Flüssigkeit ist die mittlere freie Weglänge der einzelnen Atome bzw. Moleküle jedoch viel kleiner als in einem Gase, so daß die Diffusionsvorgänge in Flüssigkeiten viel langsamer fortschreiten. Bei den Diffusionsmessungen wird in der vorliegenden Arbeit eine Glasprobe mit bekanntem He-Gehalt (der durch die Löslichkeitsmessungen ermittelt wurde) in einen zylindrischen Pt/Ir-Tiegel in einer He-Atmosphäre eingeschmolzen und für die Dauer des Diffusionsversuches einem trockenen Stickstoffstrom ausgesetzt. Da reiner Stickstoff den He-Partialdruck Null besitzt, diffundiert das He in eine solche Atmosphäre wie in ein Vakuum hinein. Bei dieser Versuchsanordnung ändert sich das Konzentrationsgefälle (dc/dx) mit der Zeit. Die Randbedingungen für den vorliegenden

4. Experimenteller Teil

Nachdem die He-Löslichkeit in den Schmelzen der Versuchsgläser durch die Löslichkeitsmessungen (in Teil I) bestimmt und damit die Anfangskonzentration bekannt ist, läßt sich die Diffusionskonstante auf einfache Weise ermitteln.

4.1. Apparatur und Durchführung der Diffusionsversuche

Zur Bestimmung der Anfangs- und Endkonzentration des He dienen die in Teil I (4.1. und 4.2.) beschriebenen Anlagen. Der Diffusionsversuch wird in der Apparatur vorgenommen, die zur Sättigung der Glasschmelzen gedient hat. Man braucht nur den Vierweghahn (H 1 in Bild 1, Teil I) so zu drehen, daß die Apparatur von N₂ anstelle von He durchströmt wird. Der Stickstoff wird der Vorratsflasche F2 (Bild 1, Teil I) entnommen.

In den Vorversuchen sollten vor den Diffusionsmessungen die nachfolgenden Punkte geklärt werden:

1. Ist der Pt/Ir-Tiegel bei hohen Temperaturen für He undurchlässig?
2. Liegt beim Entweichen von He aus Glasschmelzen ein reiner Diffusionsprozeß vor?
3. Lassen sich die Messungen zur Bestimmung der Diffusionskonstanten reproduzieren?

Die Meßwerte der genannten Vorversuche sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1. Vorversuche zur Messung der He-Diffusionskonstanten

Vers. Nr.	Glas	Temp. [°C]	Proben-volumen [cm ³]	Schicht-dicke [cm]	Zeit [min]	c ₀ [α ^{Bu} ·10 ³]	Fläche n. Diff. [mm ²]	c [α ^{Bu} ·10 ³]	D·10 ⁴ [cm ² /sec]
1	CaNa 20	1480	2,428	0,829	20	4,30	866	1,70	1,66
2	CaNa 20	1480	2,781	0,949	22	4,30	1119	1,91	1,66
3	CaNa 26	1400	2,177	0,771	20	3,48	572	1,26	1,62
4	CaNa 26	1400	1,978	0,669	21	3,48	362	0,88	1,68
5	CaNa 26	1400	2,539	0,859	31	3,48	539	1,02	1,64

Diffusionsfall sind die folgenden: Die Diffusion vollzieht sich in einem Medium, das durch eine Wand einseitig begrenzt ist, welche die diffundierende Substanz nicht hindurchläßt (aber auch nicht festhält), sondern die Substanzteilchen „reflektiert“. Die Anfangsbedingung lautet $c = c_0$, d. h. die Konzentration c ist überall gleich der Anfangskonzentration c_0 . An der Ebene $x = 0$ soll die Konzentration gleich Null sein und an der Ebene $x = d$ soll $dc/dx = 0$ gelten ($d =$ Proben-dicke). Die Lösung des Diffusionsproblems wurde bereits in einer früheren Arbeit beschrieben [1].

Die Diffusionskonstanten werden in der Weise berechnet, daß man den Quotienten aus End- und Anfangskonzentration $c/c_0 = A(t)$ bildet, der zusammen mit der Schichtdicke d und der Zeit t in folgende Näherungslösung eingesetzt wird:

$$D \geq -\frac{4 \cdot d^2}{\pi^2 \cdot t} \cdot \ln \left(\frac{\pi^2}{8} \cdot A(t) \right) \quad (1)$$

Hierin bedeuten: $D =$ Diffusionskonstante; $d =$ Schichtdicke der Proben in cm; $t =$ Diffusionszeit in sec; $c =$ Endkonzentration; $c_0 =$ Anfangskonzentration.

Für die Temperaturabhängigkeit der Diffusion gilt dasselbe, was schon für die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit ausgeführt wurde (Teil I). Die Berechnung der Aktivierungsenergie Q_D erfolgt nach der Formel:

$$Q_D = -\log \frac{D_1}{D_2} \cdot \frac{4,574 \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot 10^{-3}}{T_2 - T_1} \text{ kcal/g Atom.} \quad (2)$$

Zu 1. Eine He-Durchlässigkeit des Pt/Ir-Tiegels bei hohen Temperaturen muß sich auf das Versuchsergebnis auswirken, wenn man die Schichtdicke der Proben ändert. Eine Zunahme der Schichtdicke verändert das Verhältnis der vom Pt/Ir bedeckten zur

freien Probenoberfläche, durch die das He diffundieren soll. Für den Fall, daß das Pt/Ir für He durchlässig ist, müßte dann mehr He aus dem Glas diffundieren. Das würde zu einer Verfälschung des gemessenen Wertes führen. (D müßte scheinbar größer werden.) Die Versuche 1 und 2 sowie 4 und 5 in Tabelle 1, bei denen das Verhältnis von bedeckter zu freier Oberfläche um rund 15% bzw. 30% steigt, liefern Werte, die durchaus im Rahmen des ermittelten Fehlers von $\pm 3,3\%$ liegen. Nach einer älteren Literaturangabe [10] sind Pt/Ir-Gefäße (80:20) bei 1420 °C für He undurchlässig.

Zu 2. Wenn das Entweichen von He ein reiner Diffusionsprozeß ist, dann muß die Näherungsformel (1) zur Berechnung der Diffusionskonstanten für die Versuche mit gleicher Temperatur, aber mit verschiedenen Diffusionszeiten dieselben Werte liefern. Die Versuche 3 und 5 wurden mit verschiedenen Diffusionszeiten durchgeführt. Die gefundenen Werte liegen auch hier innerhalb der Fehlergrenze.

Zu 3. Aus den Diffusionskonstanten, die bei den Versuchen 3, 4 und 5 gefunden wurden, läßt sich ein Mittelwert von $1,65 \cdot 10^{-4}$ cm²/sec berechnen. Die Abweichungen von diesem Wert sind $\pm 0,03$ cm²/sec. Wenn man die Fehlerabweichungen in Prozenten ausdrückt, so erhält man für die Reproduzierbarkeit einen Wert von $\pm 1,8\%$.

Zur Durchführung der Diffusionsversuche wird eine Glasprobe mit bekanntem He-Gehalt in einen kleinen

Pt/Ir-Tiegel eingewogen und in den Ofen (Bild 1, Teil I) gebracht, der schon auf die Versuchstemperatur einreguliert war. Durch den Ofenraum strömt He. Nach etwa 5 min haben Tiegel und Glasprobe die Versuchstemperatur angenommen und die Temperatur in der Schmelze ist (im Rahmen der Meßgenauigkeit von etwa $\pm 2^\circ\text{C}$) einheitlich. Die Temperaturkonstanz in der Schmelze ist notwendig, damit keine Konvektionsströmungen auftreten, die das Meßergebnis verfälschen können. Jetzt wird der He-Strom abgeschaltet und Stickstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von rund 30 l/h durch die Apparatur geleitet. Nach Ablauf der Diffusionszeit wird der Tiegel aus dem Ofen genommen und mit Preßluft schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Bestimmung des nach dem Diffusionsversuch noch in der Glasprobe enthaltenen He, des Restgehaltes c, geschieht durch Extraktion in der in Teil I (4.2.) beschriebenen Weise. Die für die Berechnung der Diffusionskonstanten benötigte Schichtdicke der Glasschmelze wird aus der bekannten Oberfläche (sie ergibt sich aus den Abmessungen des zylindrischen Tiegels), dem Gewicht der Probe und der Dichte der Glasschmelze bei der Versuchstemperatur ermittelt.

4.2. Mittlerer Fehler der Bestimmung der Diffusionskonstanten

Zur Bestimmung der mittleren Fehlerabweichung der Diffusionskonstanten wurde — wie bei der Fehlerrechnung der Löslichkeitsmessung — die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwandt. Nach der Fehlerrechnung ergab sich eine mittlere Fehlerabweichung

von $\pm 5,99 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Bezieht man diesen Wert auf den Mittelwert von $1,81 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$, dann entspricht die Fehlerabweichung einem mittleren Fehler von $\pm 3,3\%$.

4.3. Versuchsgläser

Mit Ausnahme des Glases Al 6, das wegen seiner hohen Zähigkeit beim Einschmelzen in He-Atmosphäre nicht blasenfrei erhalten werden konnte, wurden für die Diffusionsversuche dieselben Gläser wie für die Löslichkeitsversuche verwandt. Ihre Zusammensetzungen sind der Tabelle 4 (Teil I) zu entnehmen.

5. Ergebnisse der Diffusionsmessungen

Wie bei den Löslichkeitsmessungen wurde auch für die Messungen an den Natronkalkgläsern CaNa 26 und CaNa 36 zunächst ein größerer Temperaturbereich gewählt, um Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der He-Diffusion machen zu können. Die Messungen an diesen Gläsern wurden deshalb bei 1200, 1300,

1400 und 1480 °C durchgeführt. Sie ergaben eine deutliche Zunahme der He-Diffusionskonstanten mit steigender Temperatur. Tabelle 2 enthält die an den Versuchsgläsern gemessenen He-Diffusionskonstanten zusammen mit den zu ihrer Berechnung erforderlichen Meßgrößen. (Die Meßwerte des Glases Li 20 sind wegen der beim Abkühlen aufgetretenen Entglasung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.)

In den Bildern 1 und 2 ist die Abhängigkeit der He-Diffusionskonstanten binärer Alkalisilikatgläser vom Alkaligehalt bzw. bei den Natronkalkgläsern vom Gehalt an Netzwerkwandlern graphisch dargestellt. Da die Schmelzen der Versuchsgläser vor den Diffusions-

Tabelle 2. Diffusionskonstanten von Helium in drei Natronkalkgläsern und sieben binären Alkalisilikatgläsern

Glas	Temp. [°C]	Proben-volumen [cm ³]	Schicht-dicke [cm]	Zeit [min]	c ₀ α ^{Bu} · 10 ³	Schreiber-fläche nach Diff. [mm ²]	c α ^{Bu} · 10 ³	D · 10 ⁴ [cm ² /sec]
CaNa 20	1400	2,238	0,759	20	4,30	764	1,63	1,48
CaNa 20	1480	2,428	0,823	20	4,33	866	1,70	1,66
CaNa 20	1480	2,781	0,943	22	4,33	1119	1,91	1,66
CaNa 26	1200	2,199	0,777	20	3,29	698	1,52	1,15
CaNa 26	1300	2,185	0,770	20	3,39	614	1,35	1,42
CaNa 26	1400	2,177	0,771	20	3,48	572	1,26	1,62
CaNa 26	1400	1,978	0,669	21	3,48	362	0,88	1,68
CaNa 26	1400	2,539	0,859	31	3,48	539	1,02	1,64
CaNa 26	1400	Mittelwert						1,65
CaNa 26	1480	2,710	0,946	20	3,61	852	1,51	2,00
CaNa 36	1200	1,902	0,658	20	2,22	341	0,85	1,10
CaNa 36	1300	2,251	0,790	20	2,41	460	0,97	1,48
CaNa 36	1400	2,254	0,791	20	2,53	446	0,95	1,63
CaNa 36	1480	2,550	0,882	20	2,77	528	1,01	2,10
K 16	1400	2,037	0,706	20	5,08	477	1,12	2,19
K 16	1480	2,520	0,870	20,5	5,43	811	1,54	2,62
K 19	1400	1,895	0,653	20	4,37	288	0,73	2,28
K 19	1480	2,280	0,806	20	4,91	476	1,00	3,03
K 23	1400	2,418	0,833	20	3,97	488	0,97	2,81
K 23	1480	2,638	0,908	20	4,49	553	1,00	3,59
Na 20	1400	2,400	0,849	20	4,23	741	1,48	2,05
Na 20	1480	2,942	1,020	20	4,67	1102	1,80	2,61
Na 25	1400	2,450	0,830	20	3,31	503	1,005	2,29*)
Na 25	1480	2,653	0,897	19	3,61	553	1,024	3,01*)
Li 20	1400	2,475	0,855	20	4,12	1087	2,10	1,15
Li 20	1480	2,412	0,835	20	4,11	914	1,82	1,43
Li 25	1400	2,758	0,950	20	3,26	913	1,59	1,55
Li 25	1480	3,018	1,040	20	3,37	1073	1,70	1,73

*) In der Dissertation sind für dieses Glas andere Werte angegeben. Ein Leck in der Spülapparatur verursachte zu kleine Werte. Eine neuerliche Messung ergab die obigen Werte.

versuchen wie bei den Löslichkeitsversuchen gespült wurden, gelten für die Änderung ihrer Zusammensetzung mit der Spülzeit und Spültemperatur die gleichen Bedingungen wie bei den Löslichkeitsmessungen im Teil I. Für die Darstellung der Temperaturabhängigkeit und für die Berechnung der Aktivierungsenergien der He-Diffusion wurden die He-Diffusionskonstanten mit Hilfe der Bilder 1 und 2 auf die Zusammensetzung des bei 1400 °C gesättigten Glases inter- bzw. extrapoliert. Wenn man die Logarithmen der erhaltenen Meßwerte gegen den reziproken Wert der absoluten Temperatur aufträgt, wie dies in Bild 3 für die Gläser CaNa 26 und CaNa 36 geschehen ist, so erhält man Geraden. Bis auf den Meßwert für CaNa 36 bei 1400 °C liegen die Abweichungen von diesen Geraden alle innerhalb der berechneten Fehlergrenze von $\pm 3,3\%$. Dieses Ergebnis macht es wahrscheinlich, daß auch bei den anderen Gläsern, bei denen die He-Diffusion nur bei zwei verschiedenen Temperaturen ge-

messen wurde, der Zusammenhang zwischen $-\log D$ und $1/T$ °K linear ist.

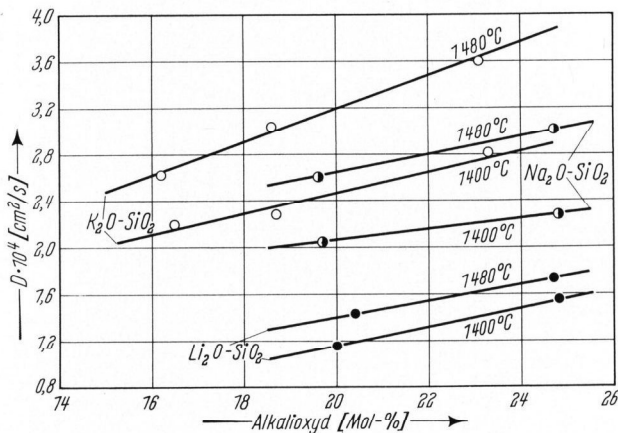


Bild 1. Abhängigkeit der He-Diffusionskonstanten D vom Alkaligehalt bei binären Alkalisilikatgläsern.

In der Tabelle 3 sind die negativen Logarithmen der He-Diffusionskonstanten, die durch Inter- bzw. Extrapolieren auf die Zusammensetzung des bei 1400 °C gesättigten Glases erhalten wurden, zusammen mit den nach Gleichung (2) berechneten Aktivierungsenergien der He-Diffusion aufgeführt. Für die Berechnung der Aktivierungsenergien der He-Diffusion in den Gläsern

Tabelle 3. Aktivierungsenergien der Heliumdiffusion in Glasschmelzen

Glas	Temp. [°C]	-log D	Aktivierungsenergie Q _D [kcal/g Atom]
CaNa 20	1400	3,830	8,4
CaNa 20	1480	3,780	
CaNa 26	1200	3,939	10,0
CaNa 26	1300	3,848	
CaNa 26	1400	3,783	
CaNa 26	1480	3,699	
CaNa 36	1200	3,967	11,3
CaNa 36	1300	3,833	
CaNa 36	1400	3,787	
CaNa 36	1480	3,680	
K 16	1400	3,668	16,6
K 16	1480	3,569	
K 19	1400	3,629	18,3
K 19	1480	3,520	
K 23	1400	3,556	20,3
K 23	1480	3,435	
Na 20	1400	3,688	17,8
Na 20	1480	3,582	
Na 25	1400	3,640	20,1
Na 25	1480	3,520	
Li 20	1400	3,939	14,3
Li 20	1480	3,854	
Li 25	1400	3,809	8,7
Li 25	1480	3,757	

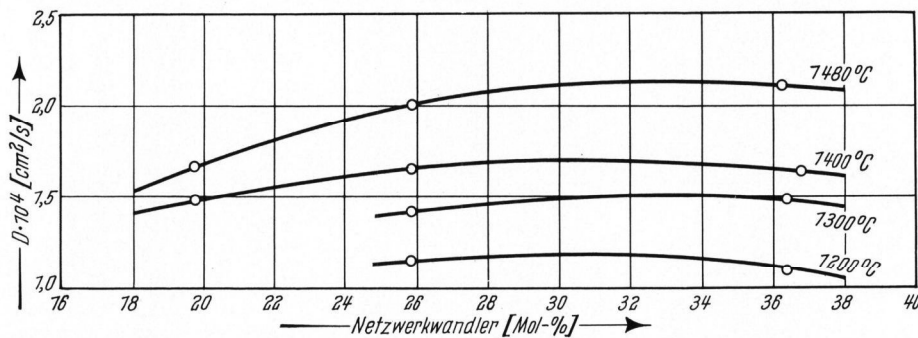


Bild 2. Abhängigkeit der He-Diffusionskonstanten D vom Gehalt an Netzwerkmodifizierern bei Natronkalkgläsern.

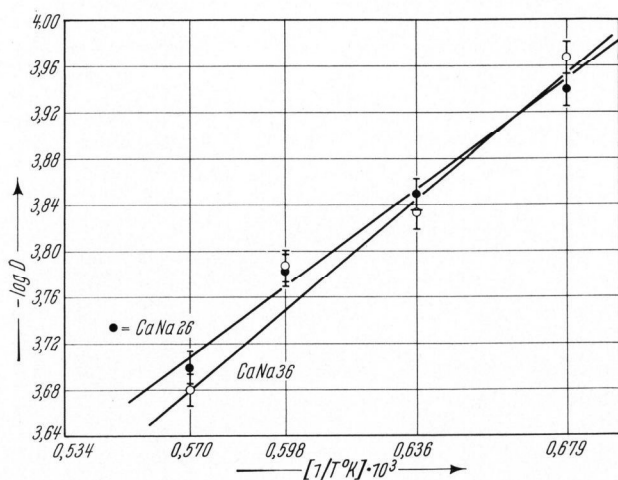


Bild 3. Zusammenhang zwischen den He-Diffusionskonstanten D und der Temperatur bei Natronkalkgläsern.

CaNa 26 und CaNa 36 wurden die Werte der graphischen Darstellung in Bild 3 entnommen.

6. Diskussion der Meßergebnisse

6.1. Abhängigkeit der He-Diffusion von der Glaszusammensetzung

Die graphische Darstellung der Abhängigkeit der He-Diffusionskonstanten vom Alkaligehalt binärer Alkalisilikatgläser in Bild 1 zeigt einen annähernd linearen Zusammenhang für die K₂O-SiO₂-Schmelzen, bei denen die He-Diffusion für drei verschiedene Alkaligehalte bestimmt wurde. Hiernach läßt sich auch für die Li₂O- und Na₂O-SiO₂-Schmelzen, bei denen die He-Diffusion nur für zwei verschiedene Alkaligehalte ermittelt wurde, ein linearer Zusammenhang zwischen He-Diffusionskonstanten und Alkaligehalt erwarten. Kein linearer Zusammenhang wurde bei den Natronkalkgläsern (Bild 2) gefunden. Die Gründe dafür sind dieselben wie bei den entsprechenden Löslichkeitswerten. Mit Ausnahme zweier Meßwerte (CaNa 36, 1400 °C und CaNa 36, 1200 °C) werden die He-Diffusionskonstanten in den Schmelzen mit steigendem Gehalt an Netzwerkmodifizierern größer. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Diffusionsmessungen an Gläsern unterhalb der Erweichungstemperatur (Kapitel 2.), bei denen mit steigendem Gehalt an Netzwerkmodifizierern eine Abnahme der He-Diffusion festgestellt wurde. Diese Tatsache wird verständlich, wenn man sich klarmacht, daß die Diffusion von Gasen in Gläsern unterhalb der Erweichungstemperatur durch die Hohlräume in der Glasstruktur bestimmt wird. Mit zunehmendem Gehalt der Gläser an Netzwerkmodifizierern werden die Hohlräume aber ausgefüllt, so daß die Diffusion abnehmen muß. In den Glas-

schmelzen dagegen, in denen dauernd Trennstellen gebildet und wieder verknüpft werden, muß die Diffusion u. a. auch von der Viskosität abhängen. Die Viskosität der Glasschmelze nimmt jedoch mit steigendem Gehalt an Netzwerkwandlern ab. Dieser Abnahme entsprechend muß die He-Diffusion zunehmen. Die Messungen bestätigen diese Forderung. Der naheliegende Versuch, die He-Diffusionskonstanten mit den Viskositäten der Versuchsgläser in Beziehung zu setzen, ergab eine deutliche Beziehung nur für Glasschmelzen mit ein und derselben Alkaliart bei verschiedenen Alkalikonzentrationen und Versuchstemperaturen. Bei verschiedenen Glassystemen war dieser Zusammenhang nicht mehr gegeben. Daraus folgt, daß auch das durch die Viskosität charakterisierte Öffnen und Schließen von Bindungen in der Schmelze nicht der alleinige diffusionsbestimmende Faktor sein kann. In Analogie zur Diffusion von Gasen in Gläsern unterhalb der Erweichungstemperatur läßt sich auch für die He-Diffusion in Glasschmelzen ein gewisser Einfluß des Hohlraumvolumens erwarten. Über das Hohlraumvolumen können aber auf Grund der Löslichkeitsmessungen Aussagen gemacht werden. In Tabelle 4 sind die He-Löslichkeiten (stellvertretend für das Hohlraumvolumen), die Viskositäten (Kenngröße für das Öffnen und Schließen von Bindungen) und die He-Diffusionskonstanten für einige Gläser eingetragen.

Vergleicht man die Diffusionskonstanten zweier Glasschmelzen mit annähernd gleich großer He-Löslichkeit, also etwa gleich großem Hohlraumvolumen, aber mit verschiedener Viskosität miteinander (Zeile 1 und 2 in Tabelle 4), so zeigt sich, daß bei gleichem Hohlraumvolumen die Schmelze mit der geringeren Viskosität die größere He-Diffusionskonstante besitzt. Vergleicht man zwei Schmelzen mit annähernd gleicher Viskosität aber verschiedenem Hohlraumvolumen (Zeile 3 u. 4), so ergibt sich eine größere He-Diffusionskonstante für die Schmelze mit dem größeren Hohlraumvolumen. Die Diffusion von He in Glasschmelzen ist also gleichzeitig von zwei Faktoren abhängig, und zwar von der Viskosität als Kenngröße für das Öffnen und Schließen von Bindungen und vom Hohlraumvolumen der Schmelze. Wie man Bild 1 entnehmen kann, nimmt bei den Alkalisilikatschmelzen gleichen Alkaligehaltes die Größe der He-Diffusionskonstanten in der Reihe der LiO₂-, Na₂O- und K₂O-SiO₂-Schmelzen zu. Da die Viskosität in gleicher Reihenfolge zunimmt und auch der Radius der die Hohlräume ausfüllenden Kationen größer wird, müßten unter der Annahme, daß die Hohlraumvolumina nicht bekannt sind, die He-Diffusionskonstanten kleiner werden. Daß das Gegenteil der Fall ist, kann als neuer Beweis dafür aufgefaßt werden, daß der Einbau größerer Kationen zu einer Struktur aufweitung in der Schmelze und damit zu einer Zunahme des Hohlraumvolumens führt.

6.2. Abhängigkeit der He-Diffusion von der Temperatur

Der Zusammenhang zwischen $-\log D$ und $1/T$ °K ist linear, wie schon ausgeführt wurde. Die Werte der

He-Diffusionskonstanten nehmen, wie zu erwarten war, in allen untersuchten Schmelzen mit steigender Temperatur zu. Die Berechnung der Aktivierungsenergien Q_D der He-Diffusion nach Gleichung (2) ergab Werte zwischen 8,4 und 20,3 kcal/g Atom. Diese Werte sind etwa doppelt so groß wie die der He-Lösungswärmen. Dies ist ein neuer Hinweis für die besprochene Annahme,

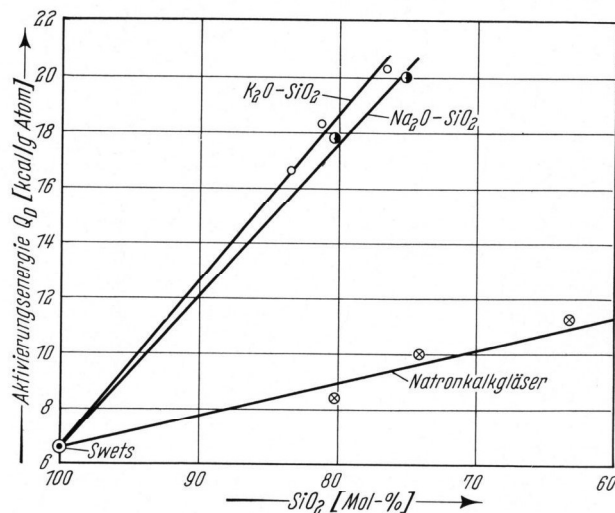


Bild 4. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der He-Diffusion Q_D vom Gehalt an SiO₂.

daß das Hohlraumvolumen nicht allein diffusionsbestimmend sein kann. Der Größenunterschied zwischen der Aktivierungsenergie der He-Diffusion Q_D und den

Tabelle 4. He-Löslichkeiten, Viskositäten und He-Diffusionskonstanten einiger Versuchsgläser

Glas	Temp. [°C]	He-Löslichkeit [Ncm ³ He/Mol Glas]	Viskosität log η	He-Diffusionskonstanten [D · 10 ⁴ cm ² /sec]
Na 25	1480	99,02 · 10 ⁻³	~ 1,7	3,01
Li 20	1480	102,46 · 10 ⁻³	~ 2,0	1,43
K 19	1480	157,55 · 10 ⁻³	~ 2,2	3,03
Na 20	1400	119,14 · 10 ⁻³	~ 2,2	2,05

He-Lösungswärmen Q wird möglicherweise durch den Anteil des Öffnens und Schließens von Bindungen an der He-Diffusion verursacht.

Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der He-Diffusion Q_D vom Gehalt der Gläser an SiO₂ wurde für die Systeme K₂O- und Na₂O-SiO₂ sowie für die Natronkalkgläser in Bild 4 graphisch dargestellt. (Beim Glas Li 20 führt die bereits erwähnte Entglasung beim Abkühlen zu einem verfälschten Wert für Q_D . Deshalb wurde das System Li₂O-SiO₂ in Bild 4 nicht mit eingezeichnet.) Bild 4 zeigt, daß Q_D mit abnehmendem Gehalt an SiO₂ bzw. mit steigendem Gehalt an Netzwerkwandlern zunimmt. Diese Zunahme der Aktivierungsenergie der He-Diffusion wurde auch bei den Diffusionsmessungen anderer Autoren an Gläsern unterhalb der Erweichungstemperatur festgestellt. Wenn man den von Swets angegebenen Wert für die Aktivierungsenergie der He-Diffusion im SiO₂-Glas auf der Ordinate von Bild 4 aufträgt und von dort aus Geraden in der Richtung der für unsere Versuchsgläser erhaltenen Aktivierungsenergien zieht, so zeigt sich, daß diese im Rahmen der Meßgenauigkeit linear zu erreichen sind.

7. Zusammenfassung

Die im Teil I beschriebenen Apparaturen zur Sättigung von Glasschmelzen mit Gasen und zur Extraktion und quantitativen Bestimmung der gelösten Gase konnten mit geringfügigen Änderungen auch für die Messung der Diffusionskonstanten von Helium in Glasschmelzen verwandt werden. Die He-Diffusionskonstanten in den Schmelzen von sieben binären Alkalisilikatgläsern sowie von drei Natronkalkgläsern wurden bestimmt. Die Werte liegen für den untersuchten Temperaturbereich von 1200 °C bis 1480 °C zwischen 1,1 und $3,6 \cdot 10^{-4}$ cm²/sec. Der mittlere Fehler der Diffusionsmessungen wurde zu $\pm 3,3\%$, die Reproduzierbarkeit zu $\pm 1,8\%$ bestimmt. Für die He-Diffusion in Glasschmelzen lassen sich folgende Aussagen machen:

1. Die He-Diffusionskonstanten nehmen zu mit steigender Temperatur, mit steigendem Alkaligehalt (bzw. mit steigendem Gehalt an Netzwerkwandlern) und, bei gleichem Alkaligehalt, mit steigendem Radius der Alkalkationen.

2. Der Vergleich von Hohlraumvolumen, Viskosität und He-Diffusionskonstanten führt zu der Vorstellung, daß die He-Diffusion in Glasschmelzen sowohl vom Hohlraumvolumen der Schmelzen, als auch von der Viskosität als Kenngröße für das Öffnen und Schließen von Trennstellen abhängig ist.

3. Der Zusammenhang zwischen $-\log D$ und $1/T$ °K ist linear. Die Aktivierungsenergien der He-Diffusion liegen für die Versuchsgläser zwischen 8,4 und 20,3 kcal/g Atom. Mit steigendem Gehalt der Glasschmelzen an Netzwerkwandlern nimmt die Aktivierungsenergie der He-Diffusion zu.

Die Verfasser danken Herrn Prof. Dr.-Ing. A. DIETZEL, Direktor des Max-Planck-Institutes für Silikatforschung, Würzburg, herzlich für fruchtbringende Diskussionen und für die großzügige Förderung der vorliegenden Arbeit. Ihr Dank gilt außerdem Herrn R. SAUER für die Durchführung der chemischen Analysen.

Der Hüttentechnischen Vereinigung sei an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung gedankt.

8. Schrifttum

- [1] SCHOLZE, H. und MULFINGER, H.-O.: Der Einbau des Wassers in Gläsern. V. Die Diffusion des Wassers in Gläsern bei hohen Temperaturen. [Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 381—386.]
- [2a] VILLARD, P.: Sur la perméabilité de la silice fondue pour l'hydrogène. C. R. hebdomad. Séance Acad. Sci. **130** (1900) S. 1752.
- [3a] ESCHBACH, H. L.: Diffusion und Löslichkeit von Gasen in verschiedenen Gläsern. Glas-Instrum. Techn. **5** (1961) S. 181—184 und 257—262.
- [3b] Vor kurzem ist eine neue zusammenfassende Arbeit erschienen: E. L. WILLIAMS „Diffusion studies on glass“ Glass Ind. **43** (1962) S. 113—117, 186—191, 257—261, 394—395, 402, 437—440.
- [4] NORTON, F. J.: Helium diffusion through glass. J. Amer. ceram. Soc. **36** (1953) S. 90—96. [Ref. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 256.]
- [5] ALTEMOSE, V. O.: Helium diffusion through glass. J. appl. Phys. **32** (1961) S. 1309—1316.
- [6] SWETS, D. E., LEE, R. W. und FRANK, R. C.: Diffusion coefficient of helium in fused quartz. J. Chem. Phys. **34** (1961) S. 17—22.
- [7] GREENE, C. H. und KITANO, I.: Die Lösungsgeschwindigkeit von Sauerstoffblasen in handelsüblichen Gläsern. Glastechn. Ber. Sonderbd. **32K** (1959) S. V/44.
- [8] GREENE, C. H. und GAFFNEY, R. F.: Apparatus for measuring the rate of absorption of a bubble in glass. J. Amer. ceram. Soc. **42** (1959) Nr. 6, S. 271—275. [Ref. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 288.]
- [9] DOREMUS, R. H.: Diffusion of oxygen from contracting bubbles in molten glass. J. Amer. ceram. Soc. **43** (1960) Nr. 12, S. 655—661. [Ref. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 509.]
- [10] DORN, E.: Über das Verhalten von Helium in einem Platin-Iridium-Gefäß bei hohen Temperaturen. Phys. Z. **7** (1906) S. 312. (37561)

DK 539.213.1:666.112.92:546.18

Die Konstitution der Phosphat-Gläser*)

Von A. E. Robert WESTMAN, Toronto (Canada)

(Vortrag auf einem Kolloquium des Mineralogisch-Geologischen und Chemischen Institutes der Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz am 5. Mai 1961)

(Eingegangen am 12. Juli 1962)

Die Phosphatgläser lassen sich durch verschiedene Methoden (röntgenographisch, papierchromatographisch) untersuchen, wobei man je nach der Zusammensetzung des Glases die Anteile der ketten- und ringförmigen und hochpolymeren Anionen bestimmen kann. Die Theorien über die zugehörigen Verteilungsgleichgewichte und die Beziehungen zur Struktur von Silikatgläsern werden diskutiert.

1. Kristalle und Gläser

Aus den gleichen Atomen können wir sowohl einen Kristall als auch ein Glas aufbauen. Zum Beispiel kann man einen Kristall oder ein Glas der chemischen Zusammensetzung $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, Natriumtripolyphosphat oder Natriumpolyphosphat herstellen. Die Konstitution und Struktur des Kristalls kann mit Hilfe von Röntgenuntersuchungen sehr genau bestimmt werden. In Bild 1 kann man erkennen, daß ein Natriumtripolyphosphat-Kristall nur eine Art von Konstitutionsgruppen besitzt, nämlich ein lineares Trimer aus Phosphoratomen. Jedes Phosphoratom ist mit vier Sauerstoffatomen kovalent verbunden und bildet einen Phosphor-Sauerstoff-Tetraeder. Die Konstitutionsgruppe besteht aus drei Phosphor-

Sauerstoff-Tetraedern, die an den Ecken durch ein gemeinsames Sauerstoffatom miteinander verbunden sind wie die kristallinen Silikate.

Löst man einen Natriumtripolyphosphat-Kristall in kaltem Wasser, so werden die Konstitutionsgruppen, nicht aber die Phosphor-Sauerstoff-Tetraeder, voneinander getrennt. Eine papierchromatographische Analyse zeigt ein einziges Band. Nach dem Verdunsten des Wassers erhält man wieder kristallines Natriumtripoly-

*) Eine ausführliche Darstellung über den Aufbau der Phosphatgläser findet man in dem Kapitel „Constitution of Phosphate-Glasses“ des Verfassers. Dieser Aufsatz ist in dem Buch „Modern Aspects of the Vitreous State“, Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., London, 1960, wiedergegeben. Dort findet sich auch ein ausführliches Schrifttumsverzeichnis.