

Originalarbeiten

Nachprüfung der Beziehung zwischen thermometrischer Nullpunktsdepression und den Feldstärken der beteiligten Kationen

Von Adolf Dietzel, Ostheim v. d. Rhön, und Otto Lindig, Mainz

(Mitteilung aus den Schott Glaswerken, Mainz)

(Eingegangen am 21. Mai 1986)

Wie in [1] angekündigt, wurde an drei ausgesuchten Gläsern die Nullpunktsdepression ΔT_0 mit einer hochempfindlichen Dilatometeranordnung bestimmt. Es wurde geprüft, ob der damals vertretene Zusammenhang zwischen ΔT_0 und dem Feldstärkenunterschied ΔF der beteiligten Kationen im Sinne eines „Anti-Mischalkaliefektes“ (je kleiner ΔF , um so größer ΔT_0) allgemeine Gültigkeit hat oder nicht. Zur Untersuchung wurden ein Natrium-Kalium-Calcium-, ein Lithium-Kalium- sowie ein Lithium-Barium-Silicatglas (Gläser Nr. 1 bis 3) mit zu erwartender großer,

kleiner bzw. sehr großer Nullpunktsdepression herangezogen. Die Gläser wurden nach einem festgelegten Programm über 500 h lang gekühlt (gealtert). Das Ergebnis war: Die Gläser Nr. 1 und 2 verhalten sich, auch größenordnungsmäßig, entsprechend der „Anti-Mischalkaliregel“, Glas Nr. 3 dagegen mit dem weitaus kleinsten ΔT_0 -Wert zeigt überraschenderweise den kleinsten Effekt. Die theoretische Deutung sowohl für das Verhalten der Mischalkaligläser als auch des Lithium-Bariumglases wird an anderer Stelle gegeben.

Confirmation of the relation between thermometric zero point depression and the field strengths of the cations involved

As previously reported [1] the zero point depressions ΔT_0 of three selected glasses were determined using a very sensitive dilatometer. It was intended to use these results to show whether the relation between ΔT_0 and the difference in field strength of the cations concerned showed a generally valid inverse mixed alkali effect; that is to say the smaller ΔF the larger ΔT_0 . The investigation therefore used sodium-potassium-calcium, lithium-potassium and lithium-barium silicate glasses which should

have the expected large, small and very large zero point depressions. The glasses were then aged by a predetermined 500 h heat treatment. The results then showed that the Na-K-Ca and Li-K glasses behaved as predicted by the inverse mixed alkali rule but the Li-Ba glass, which had by far the smallest ΔT_0 value showed a surprisingly small effect. A theoretical interpretation of the behaviour of the mixed alkali and the Li-Ba glass will be given elsewhere.

Vérification de la relation entre la dépression du zéro absolu et les intensités du champ des cations

Comme on l'a indiqué dans la référence [1], on détermine la dépression du zéro absolu ΔT_0 avec un dilatomètre très sensible sur trois verres sélectionnés. On vérifie si le rapport que l'on avait alors trouvé entre ΔT_0 et la différence d'intensité du champ ΔF des cations correspondant à un „effet antialcalin mixte“ (plus ΔF est petit, plus ΔT_0 est grand), a une valeur générale ou non. On utilise pour cette étude un verre de silicate sodopotassocalcique, un verre de silicate à base de lithium et potassium et un verre de silicate à base de lithium et baryum (verres n° 1 à 3) avec

une dépression du zéro pouvant être grande, petite ou très grande. Les verres ont subi un refroidissement (un vieillissement) d'après un programme établi dépassant une durée de 500 h. Le résultat est le suivant: les verres n° 1 et 2 se comportent, même selon l'ordre de grandeur, conformément à la règle de „l'effet antialcalin mixte“, alors que le verre n° 3 présente de façon surprenante avec la valeur ΔT_0 de loin la plus petite, l'effet le moins prononcé. La signification théorique du comportement des verres alcalins mixtes ainsi que du verre Li-Ba sera donnée ultérieurement.

1. Einleitung

In einer vorangegangenen Veröffentlichung [1] wurde ein Zusammenhang hergestellt zwischen der Größe der thermischen Nachwirkungen an Thermometergläsern (Nullpunktsdepression, säkularer Anstieg) und den relativen Feldstärken der beteiligten Netzwerkwanderkationen derart, daß diese Nachwirkungen um so deutlicher sind, je kleiner der Feldstärkenunterschied dieser Kationen ist. Diese These wurde nun an drei ausgesuchten Glassorten nachgeprüft, nämlich an einem Mischalkali-Kalkglas vom Typ eines früheren Thüringer Glases, einem $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ - und einem $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ -Glas. Dabei gab es mehrere Überraschungen. Die

beabsichtigte Herstellung von geeigneten Glasrohren gelang im Labormaßstab nicht in zufriedenstellender Weise. Im besonderen war dies nicht möglich – und schon gar nicht die Verarbeitung zu einer Kugel vor der Lampe – gerade beim interessantesten Glas aus Li_2O , BaO und SiO_2 , weil alle diese Gläser, auch das mit der eutektischen Zusammensetzung (Stoffmengengehalt in %) 12,5 Li_2O , 20 BaO, 67,5 SiO_2 , bei der Verarbeitung sehr rasch entglasen. Es blieb also nur der damals ebenfalls vorgesehene Weg über die Dilatometrie, d. h. die Bestimmung einer Längenänderung Δl_0 an Stelle der direkten Temperaturänderung ΔT_0 mit einem Versuchsthermometer.

2. Meßaufgabe

Die effektive Volumenzunahme von Quecksilber (Hg) in einem Thermometergefäß (G) bei Temperaturänderung um 1 K bei der Temperatur T beträgt:

$$\left(\frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{1}{K}\right)_{\text{eff., } T} = (\beta_{\text{Hg}})_T - (\beta_G)_T \quad (1)$$

Für die Nullpunktsdepression ΔT_0 (bei 0°C) folgt somit:

$$\Delta T_0 = \frac{3 \frac{\Delta l}{l_0}}{(\beta_{\text{Hg}})_0 - (\beta_G)_0} \quad (2)$$

mit $\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l_A - l_E}{l_0}$; l_A = Anfangslänge, l_E = Endlänge der Meßprobe beim Temperaturzyklus zur Messung von ΔT_0 , $(\beta_{\text{Hg}})_T$ = Volumenausdehnungskoeffizient von Hg bei der Temperatur T , $(\beta_G)_T$ = Volumenausdehnungskoeffizient des Gefäßes bei der Temperatur T .

Hiernach folgt z. B. für Normalglas 16 B bei 20°C mit $\beta_{20} = 23,7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ für Temperaturänderungen um 1 K:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{1}{K}\right)_{\text{eff., } 20} &= (181,9 \cdot 10^{-6} - 23,7 \cdot 10^{-6}) \text{K}^{-1} = \\ &= 158,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

Soll für dieses Glas eine Nullpunktsdepression von 0,01 K dilatometrisch nachgewiesen werden, so ist eine relative Längenänderung von

$$\frac{\Delta l}{l_0} \approx 0,53 \cdot 10^{-6} \text{0,01 K}$$

zu messen.

Da die linearen Ausdehnungskoeffizienten α_0 der hier zu prüfenden Gläser im Bereich $(8 \text{ bis } 10) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ liegen, mußten bei 0,01 K Nachweisgrenze für die Nullpunktsdepression Mindestempfindlichkeit und Reproduzierbarkeit des Dilatometers $< 0,5 \cdot 10^{-6}$ (= 50 nm/100 mm Probenlänge) entsprechend erreichbar sein.

Der sichere Nachweis dieser relativen Längenänderung erfordert für Gläser des genannten Ausdehnungsbereiches weiterhin, daß die Proben temperatur während der Bestimmung von l_A und l_E auf mindestens 0,01 K sicher meßbar ist.

3. Experimentelles Vorgehen

3.1. Geräte

Stäbe von 100 mm Länge, etwa 5 mm Durchmesser und mit kugelig polierten Enden wurden in ein weitgehend reibungsfreies Schubstangendilatometer

aus Titansilicatglas ($\alpha_{0/50} = 0,4 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$) eingebaut. Die Schubstangenbewegung wurde über einen induktiven Geber gemessen; die Grenze der Anzeigempfindlichkeit lag bei 5 nm.

Durch pneumatischen Antrieb konnte das gesamte Dilatometer weitgehend erschütterungsfrei bewegt werden, so daß die Probe direkt in das Methanolbad (Temperatur 0°C) eines Kryostaten sowie in ein Siliconölbad (Temperatur 100°C) (Diffusions-Pumpenöl von Dow Corning Typ 704 En) gebracht werden konnte. Die Temperatur des kräftig gerührten Methanolbades wurde mit einem Pt-100-Instrument auf 0,01 K Wiederholgenauigkeit gemessen.

3.2. Meßablauf

Zur Registrierung der dilatometrischen Anfangslänge l_A im Methanolbad bei 0°C wurde innerhalb dessen langsamer periodischer Temperaturbewegung die Temperaturanzeige von $0,00^\circ\text{C}$ abgewartet. Die hierzu notwendige Verweilzeit der Probe bei 0°C lag bei etwa 1 h.

Nach Registrierung von l_A wurde die im Dilatometer gehaltene Meßprobe aus dem Methanolbad an Raumluft gefahren und in das Siliconölbad mit einer Temperatur von 100°C eingetaucht. Nach etwa 5 min Erwärmung (= Konstanz der Dilatometeranzeige) wurde das Dilatometer mit Probe wieder an Raumluft gebracht, mit Aceton abgespült und anschließend wieder in das Methanolbad von 0°C getaucht. Nach Annahme von konstanter Temperatur und Länge (etwa 10 min) wurde die Endlänge l_E bei $0,00^\circ\text{C}$ abgelesen. War die Temperatur von $0,00^\circ\text{C}$ nach 10 min noch nicht ganz erreicht, so wurde die Endlänge mit Hilfe des Ausdehnungskoeffizienten α_0 und der geringfügigen Temperaturdifferenz korrigiert.

4. Prüfung der Reproduzierbarkeit mit Al_2O_3 -Stäben

Vor Beginn der Messungen wurde die WiederEinstellgenauigkeit der Meßwerte nach den erforderlichen Bewegungszyklen des Dilatometers und nach dessen Auslenkung durch die Wärmeausdehnung bei 100°C geprüft. Als inertes, d. h. relaxationsfreies Material mit relativ hoher Ausdehnung wurde Al_2O_3 (99,5 %) gewählt. Nach Durchlaufen aller Meßzyklen,

- Methanolbad bei 0°C ,
- Ausfahren an Luft,
- Einfahren in Siliconölbad bei 100°C ,
- Ausfahren aus Siliconölbad,
- Abspülen mit Aceton,
- Einfahren in Methanolbad bei 0°C

stellte sich die Probenlänge für 0°C mit Abweichungen von $< 0,02 \mu\text{m}$ (= 0,03 %) im Vergleich zur Längenzunahme bei 100°C wieder ein. Der in Abschnitt 2. geforderte Grenzwert von $\Delta l/l_0 < 0,05 \mu\text{m}$ erschien damit hinreichend unterschritten.

Tabelle 1. Zusammensetzung, linearer und kubischer Ausdehnungskoeffizient und Transformationstemperatur der drei untersuchten Gläser

Glas Nr.:	1		2		3	
	a	b	a	b	a	b
Zusammensetzung in % (a = Stoffmengengehalt, b = Massengehalt)						
SiO ₂	70	66,4	70	69,3	60	49,6
BaO	—	—	—	—	20	42,1
CaO	10	8,9	—	—	—	—
Na ₂ O	10	9,8	—	—	—	—
K ₂ O	10	14,9	15	23,3	—	—
Li ₂ O	—	—	15	7,4	20	8,3
$\alpha_{(20/300)}$ in 10^{-6} K^{-1}	10,3		12,1		11,2	
$(\Delta V/V \cdot \text{K}^{-1})_{\text{eff.,0}}$ in 10^{-6} K^{-1}	156		153		155	
T_g in °C	522		434		484	

5. Herstellung, Zusammensetzung und kennzeichnende Eigenschaften der untersuchten Gläser

Maßgeblich für die Zusammensetzung der Versuchsgläser war die Wahl der Feldstärkenunterschiede ΔF zwischen jeweils zwei Netzwerkwandlertationen. Folgende Kationenpaare wurden eingesetzt:

- Glas Nr. 1: Na⁺ (0,19) – K⁺ (0,13), $\Delta F = 0,06$;
- Glas Nr. 2: Li⁺ (0,23) – K⁺ (0,13), $\Delta F = 0,10$;
- Glas Nr. 3: Li⁺ (0,23) – Ba²⁺ (0,24), $\Delta F = -0,01$.

In Klammern sind die Feldstärken nach [1] angegeben.

Die in 1-l-Sillimanittiegeln hergestellten Schmelzen wurden in Platintiegel umgegossen und dort 30 min bei 1350 °C gerührt. Anschließend wurden die Schmelzen bei 1500 °C 1 h stehen gelassen und dann zu Blöcken mit Abmessungen von (120 × 70 × 20) mm³ gegossen. Jeweils ein Drittel dieser Blöcke wurde verwendet zur Alterung, zur Gewinnung von Proben im nicht gealterten Zustand sowie zur Reserve und Herstellung allgemeiner Meßproben.

Tabelle 1 enthält neben den Zusammensetzungen die zur Berechnung von ΔT_0 erforderlichen Meßwerte von $\Delta V/V \cdot \text{K}^{-1}$ bei 0 °C. Letztgenannter Wert wurde errechnet aus:

$$\left(\frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{1}{\text{K}}\right)_{\text{eff.,0}} = 182 \cdot 10^{-6} - \beta_0.$$

Weiterhin ist die Transformationstemperatur T_g angegeben, die als Ausgangspunkt für die Temperatur zur Alterung maßgebend war.

6. Alterung der Gläser

Hierfür wurde das von Greil [2] angegebene Temperaturprogramm zugrunde gelegt. Aus regel-

Tabelle 2. Zielprogramm für die Alterung

Ab-schnitt Nr.	ΔT in K	Temperaturbereich in °C	effektive Rate in K/h
1	24	(T_g bis ($T_g - 24$))	0,50
2	36	($T_g - 24$) bis ($T_g - 60$)	0,38
3	20	($T_g - 60$) bis ($T_g - 80$)	0,35
4	52	($T_g - 80$) bis ($T_g - 132$)	0,22
5	168	($T_g - 132$) bis ($T_g - 300$)	1,50
6	180	($T_g - 300$) bis Raumtemperatur	ungeregelte Abkühlung des Ofens ≈ 100

Tabelle 3. Differenzen der relativen Längen $\Delta l/l_0$ in 10^{-5} sowie zugehörige Nullpunktsdepressionen für Quecksilberthermometer ΔT_0 in K errechnet nach Gleichung (2) für alle untersuchten Proben

	Glas Nr. 1		Glas Nr. 2		Glas Nr. 3	
	$\Delta l/l_0$	ΔT_0	$\Delta l/l_0$	ΔT_0	$\Delta l/l_0$	ΔT_0
<u>gealtert</u>						
Probe Nr. 1	0,90	-0,17	0,33	-0,06	0,18	-0,03
Probe Nr. 2	0,97	-0,19	0,34	-0,07	0,13	-0,02
Probe Nr. 3	0,90	-0,17	0,34	-0,07	0,16	-0,03
Probe Nr. 4	0,91	-0,18	0,29	-0,06	0,17	-0,03
<u>gekühlt mit 120 K/h</u>						
Probe Nr. 5	1,03	-0,20	0,46	-0,09	0,16	-0,03
Probe Nr. 6	1,11	-0,21	0,53	-0,10	0,15	-0,03

Erläuterung: Die Wiederholstreuung der jeweils vier gealterten Proben ist mit $\pm 0,01 \text{ K}$ für ΔT_0 zufriedenstellend.

technischen Gründen mußten stetige Abkühlungen mit einer Geschwindigkeit von 0,6 K/h über Temperaturspannen von 6 bis 24 K und isotherme Abschnitte über 10 bis 20 h wechselweise gefahren werden, um das Zielprogramm (Tabelle 2) anzunähern.

Nach Beendigung der Alterung wurden die Proben bis zur Ausführung des „Depressionsversuches“ bei Raumtemperatur 4 bis 5 Monate gelagert.

7. Meßergebnisse

Von jedem Glas wurden vier Proben gemessen, die der in Abschnitt 6. beschriebenen Alterung unterworfen waren, und weiterhin je zwei Proben, die lediglich von T_g bis Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeit von 120 K/h gekühlt waren. Die Ergebnisse der Depressionsmessungen mit diesen Proben zwischen 0 und 100 °C sind in Tabelle 3 angegeben.

8. Folgerungen

In Tabelle 4 sind die Nullpunktsdepressionen ΔT_0 für die drei Gläser den Kationenfeldstärken ΔF

Tabelle 4. Depressionen ΔT_0 und Feldstärkendifferenzen ΔF der drei untersuchten Gläser

	ΔT_0	ΔF
Glas Nr. 1	-0,177	0,06
Glas Nr. 2	-0,065	0,10
Glas Nr. 3	-0,027	0,01

gegenübergestellt. Demnach hat das Mischalkaliglas Nr. 1 vom Typ altes Thüringer Glas mit dem relativ kleinen Wert für ΔF die höchste, das Lithium-Kaliumglas, wie nach dem „Anti-Mischalkaliefekt“ [1] erwartet, eine merklich niedrigere Depression. Doch die Überraschung bildet das Glas Nr. 3: Es sollte wegen des sehr kleinen ΔF -Wertes die größte Depression zeigen, hat aber die bei weitem kleinste.

Zur vorläufigen Deutung dieser Abweichung sei an die Erklärung der geringen Nullpunktsdepression bei Vycor- oder Durangläsern erinnert, wie sie in [1] gegeben wurde: Auch bei diesen Gläsern sind zwei Ionenarten mit ähnlicher Feldstärke vorhanden (Si^{4+} und B^{3+}); aber hier werden die durch die strukturelle Entmischung bei Temperaturänderung entstehenden mechanischen Spannungen zwischen den verschiedenartigen Bereichen wegen der hohen Bindungsenergien elastisch aufgefangen. Bei den schwachen Alkalien dagegen finden Verschiebungen statt, die bei den niedrigen Temperaturen sich nur langsam ausgleichen („säkularer Anstieg“). Da Li^+ und Ba^{2+} gegenüber den Alkalien Na^+ , K^+ usw. schon relativ stark gebunden sind, könnte hier bereits die Grenze für den „Anti-Mischalkaliefekt“ überschritten sein. Entsprechende Versuche sind im Gang; über die Ergebnisse wird an anderer Stelle berichtet werden.

9. Zusammenfassung

In einer früheren Arbeit [1] wurde ein Zusammenhang zwischen der Größe der Nullpunktsdepression ΔT_0 eines gealterten Thermometerglases und dem Feldstärkenunterschied der beteiligten Kationen ΔF hergestellt: ΔT_0 ist groß bei kleinen ΔF -Werten und umgekehrt. Es wurde deshalb von einem „Anti-Mischalkaliefekt“ gesprochen. In der vorliegenden Arbeit wurde geprüft, ob diese Regel allgemein gilt oder nicht. Dazu wurde von drei ausgesuchten und sorgfältig gekühlten Gläsern mit großem, mittlerem und kleinem Feldstärkenunterschied die Depression mit einem hochempfindlichen Dilatometer gemessen. Es ergab sich, daß ein Natrium-Kaliumglas mit niedrigem ΔF -Wert eine große Depression zeigt, ein Lithium-Kaliumglas mit mittlerem ΔF -Wert eine merklich kleinere, wie zu erwarten war. Doch das Lithium-Bariumglas mit dem kleinsten Feldstärkenunterschied hatte überraschenderweise eine sehr kleine Depression. Zur vorläufigen Deutung dieses abweichenden Verhaltens wird an die ebenfalls niedrige Depression bei Gläsern vom Vycor- oder Duran-Typ angeknüpft, bei denen ebenfalls Ionen mit ähnlicher Feldstärke vorhanden sind; hier sind sie aber so fest gebunden, daß die strukturellen Spannungen elastisch aufgenommen werden können. Für die vorliegenden Gläser sind entsprechende Versuche im Gange, worüber an anderer Stelle berichtet werden wird.

10. Literatur

- [1] Dietzel, A.: Das 100 Jahre alte Thermometerproblem und der „Mischalkaliefekt“. Glastechn. Ber. **56** (1983) Nr. 11, S. 291–293.
- [2] Greil, E.: Die künstliche Alterung von Gläserzeugnissen. Glas-Instr.-Tech. **14** (1970) Nr. 10, S. 1163–1168; Nr. 11, S. 1301–1302, 1305–1306, 1309. [Ref. Glastechn. Ber. **45** (1972) Nr. 8, R72–1235.] 86R0451