

3. Schrifttum

- [1] SCHOLZE, H., FRANZ, H. und MERKER, L.: Der Einbau des Wassers in Gläsern. VI. Der Einfluß des Wassers auf einige Glaseigenschaften, insbesondere auf Dichte und Lichtbrechung. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) 421–426.
- [2] WULFF, P. und MAJUMDAR, S. K.: Molrefraktionswerte und Molvolumina in den Gläsern B_2O_3 , $B_2O_3 \cdot xNa_2O$, $B_2O_3 \cdot xNa_2O \cdot yNaCl$. 12. Mitt. über Refraktion und Dispersion in Kristallen und festen Stoffen. *Z. phys. Chem.* **31** (1936) 319–342. [Ref. *Glastechn. Ber.* **15** (1938) S. 72.]
- [3] EVERSTEIJN, F. C., STEVELS, J. M. und WATERMAN, H. I.: The density, refractive index and specific refracting of vitreous boron oxide and sodium borate glasses as functions of composition, method of preparations, and rate of cooling. *Phys. Chem. Glasses* **1** (1960) S. 123 bis 133. [Ref. *Glastechn. Ber.* **34** (1961) S. 287.]
- [4] BRÜCKNER, R.: Charakteristische physikalische Eigenschaften der oxydischen Hauptglasbildner und ihre Beziehungen zur Struktur der Gläser. Teil II: Mechanische und optische Eigenschaften als Funktion der thermischen Vorgeschichte. *Glastechn. Ber.* **37** (1964), S. 459 bis 475.
- [5] HETHERINGTON, G. und JACK, K. H.: Water in vitreous silica. Part I: Influence of "water" content on the properties of vitreous silica. *Phys. Chem. Glasses* **3** (1962) S. 129–133. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 263.]
- [6] BRÜCKNER, R.: Charakteristische physikalische Eigenschaften der oxydischen Hauptglasbildner und ihre Beziehungen zur Struktur der Gläser. Teil III: Mechanische und optische Eigenschaften als Funktion der thermischen und mechanischen Vorgeschichte. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 500–505.
- [7] ROBERTS, G. J. und ROBERTS, J. P.: Influence of thermal history on the solubility and diffusion of "water" in silica glass. *Phys. Chem. Glasses* **5** (1964) S. 26–32.
- [8] JOHNSON, J. R.: Diss., Ohio State University, 1950. Siehe bei R. H. DOREMUS: Diffusion in non-crystalline silicates. In J. D. MACKENZIE: Modern aspects of the vitreous state, Part II. London: Butterworths, 1962
- [9] BRÜCKNER, R.: Charakteristische physikalische Eigenschaften der oxydischen Hauptglasbildner und ihre Beziehungen zur Struktur der Gläser. Teil IV: Deutung und strukturelle Folgerungen. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 536–548.
- [10] HETHERINGTON, G., JACK, K. H. und KENNEDY, J. C.: The viscosity of vitreous silica. *Phys. Chem. Glasses* **5** (1964) S. 130–136. (41395)

DK 532.72:546.291:666.1.031.13:66.069.82:666.11.019.234

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Helium in Glasschmelzen aus der Abnahme einer Blase *)

Von GÜNTHER H. FRISCHAT**) und HERIBERT J. OEL, Würzburg

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

(Eingegangen am 10. Dezember 1964)

Für das Schrumpfen von He-Blasen in Glasschmelzen wurde eine angenäherte, jedoch in Bezug auf das Experiment brauchbare Lösung gefunden, in der sowohl die Diffusion als auch der Einfluß der Veränderlichkeit der Blasengrenzen berücksichtigt wurden. Es wurde eine Apparatur erstellt, in der das Schrumpfen einer künstlich in eine Glasprobe gebrachten He-Blase gemessen werden konnte. Der Radius einer sich auflösenden He-Blase ist solange direkt proportional der Zeit, bis sich ein Fremdgas, das 3 bis 5% des gesamten Volumens einnimmt, störend bemerkbar macht. Der im Temperaturbereich von 936 bis 1247 °C für das Versuchsglas bestimmte He-Diffusionskoeffizient läßt sich durch die Gleichung $D = 1,09 \cdot 10^{-2} \exp(-14,37 \text{ kcal/RT}) \text{ cm}^2/\text{s}$ angeben.

Bei einer modellmäßigen Vorstellung der He-Diffusion durch eine Glasschmelze ist sie als ein Strom aufzufassen, der verschiedene Widerstände überwinden muß. Dabei handelt es sich sowohl um Strömungswiderstände (Transport durch Poren und Hohlräume) als auch um Widerstände nach Art der Bewegung einer Kugel durch eine Flüssigkeit der Viskosität η .

Bereits im Jahre 1900 stellte VILLARD [1] die Durchlässigkeit von Kieselglas für Wasserstoff bei Temperaturen um 1000 °C fest. Seit dieser ersten qualitativen Beobachtung sind viele Diffusionsmessungen an Gläsern durchgeführt und auch Gesetzmäßigkeiten festgestellt worden. Insbesondere wurde die Diffusion von Helium durch Kieselglas unterhalb der Erweichungstemperatur untersucht. Da feste Gläser in genau definierte Abmessungen gebracht werden können, ist die Versuchsdurchführung einfacher als bei Glasschmelzen. Dies ist der Grund, daß bis heute noch sehr wenig Werte für Diffusion in Glasschmelzen vorliegen.

Zusammenfassende Arbeiten über die Diffusion in festen Gläsern und in Glasschmelzen finden sich bei ESCHBACH [2], DOREMUS [3] und WILLIAMS [4].

Die diffusionskontrollierte Kontraktion von Gasblasen in Flüssigkeiten oder Schmelzen kann ausgenutzt werden, um die Diffusionskoeffizienten der Gase in diesen Medien zu bestimmen. Auch bei Glasschmelzen ist dieses Verfahren, wenn auch nicht für Helium, zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten bereits be-

nutzt worden. Es kann auf mehrere Arbeiten verwiesen werden, in denen sowohl die experimentelle Anordnung beschrieben [5 bis 10] als auch die theoretische Auswertung behandelt werden [11]. Nach einer Überprüfung der verschiedenen Möglichkeiten schien für die Bestimmung der Heliumdiffusion in Gläsern die Messung der Blasenverkleinerung am vorteilhaftesten zu sein. Zwar ist die experimentelle Durchführung nicht ganz einfach, und die mathematische Auswertung ist verhältnismäßig kompliziert und exakt bisher nicht möglich, dem gegenüber steht aber der große Vorteil, daß noch so geringe Mengen, wie $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ Gas/g}$ Schmelze nachgewiesen werden können. Das entspricht einer sehr großen Empfindlichkeit, die beim Helium, bei dem radioaktive Isotope nicht vorliegen, auf andere Weise nicht erreicht wird.

Im ersten Abschnitt wird beschrieben, wie eine Glasprobe mit einer darin befindlichen He-Blase hergestellt wird und wie dann die Abnahme des Blasenradius gemessen werden kann. Im zweiten Teil wird eine Auswertung angegeben, und es wird gezeigt, wie aus der Abnahme des Blasenradius der Diffusionskoeffizient erhalten wird. Im dritten Abschnitt wird eine modellmäßige Vorstellung für den Diffusionsprozeß eines inerten Gases in einer Glasschmelze entwickelt und

*) Diplomarbeit von G. H. FRISCHAT.

**) Auszugsweise vorgetragen von G. H. FRISCHAT vor dem Fachausschuß I der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft am 25. 4. 1963 in Würzburg.

daraus werden Schlüsse auf die Struktur des Glases gezogen. Die Ergebnisse werden mit anderen Arbeiten verglichen.

1. Experimentelles

Um den Diffusionskoeffizienten von Helium in Glasmelzen zu bestimmen, wurde eine kleine He-Blase in eine zylindrische Glasprobe eingeschmolzen. Die Probe wurde auf Versuchstemperatur aufgeheizt und das Schrumpfen der Blase mittels einer optischen Anordnung gemessen. Unter der Annahme, daß für die Blasenabnahme die Diffusion des Gases in die Umgebung geschwindigkeitsbestimmend wird, kann dann aus der Blasenabnahme der Diffusionskoeffizient berechnet werden. Das Experiment läßt sich in die folgenden Schritte gliedern: Herstellung der Glasprobe, Einschmelzen der He-Blase in die Glasprobe und meßtechnische Verfolgung der Blasenabnahme.

1.1. Herstellung der Glasprobe

Als Versuchsglas wurde ein etwas kompliziert zusammengesetztes Glas (siehe Tabelle 1) gewählt, da sich

Tabelle 1. Zusammensetzung des Versuchsglases vor und nach dem Entgasen

	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
vor	71,30	8,69	11,78	2,58	4,76	0,64	0,03	Spur
nach	73,20	8,75	10,15	2,42	4,89	0,62	0,03	Spur

gezeigt hatte, daß bei einem einfachen Natron-Kalk-Glas störende Entglasungserscheinungen auftraten, die sich beim Übergang auf Mehrkomponentengläser nicht mehr bemerkbar machen. Das Glas wurde aus reinen Komponenten erschmolzen, und zwar im Platintiegel 2 Stunden bei 1400 °C im Gasofen. Das so erhaltene Glas ist für die Diffusionsversuche noch nicht geeignet, da viele Gase darin gelöst sind, u. a. O₂, H₂O, CO₂, N₂, SO₂ und CO. Wie später am Beispiel des Wassers gezeigt wird, beeinflussen diese Gase durch Gegen-diffusion die He-Diffusion. Das Glas muß daher entgast werden. Entgasung des Glases und Herstellung der Probe erfolgte in der Apparatur, die in Bild 1 dargestellt ist. In einem Sinterkorundrohr von 6 cm lichtigem Durchmesser (Puroxrohr, Morgan Refractories, England), das sich in einem Tammannofen befand, ist in der heißesten Zone eine Pt-Trommel angeordnet, in die etwa 15 g des zerkleinerten Versuchsglases eingefüllt wurden. Das Rohr war mit einer Scheibe aus Jenaer-Glas abgeschlossen und konnte evakuiert werden. Hinter der Trommel war die Form für die Probe in zwei keramischen Schutzrohren angeordnet. Das Glas wurde auf 1500 °C erhitzt und das Rohr evakuiert. Dabei schäumte die Glasschmelze und der Druck mußte so einreguliert werden, daß die Schmelze nicht durch die Stutzen der Pt-Trommel in das Sinterkorundrohr gelangte. Nach etwa 45 min wurde der Druck von 1 Torr erreicht, der nicht weiter unterschritten werden konnte, wegen der Durchlässigkeit des Sinterkorundrohres bei hohen Temperaturen. Das Rohr mit der Trommel wurde nun im Ofen alle 3 min um einen Winkel von 180° gedreht. Es wurde dadurch in der Schmelze stets eine neue Oberfläche geschaffen, so daß auch tiefer unten gelöste Gase die Möglichkeit hatten, die Schmelze zu verlassen. Nach 4 bis 5 Stunden wurde die Entgasung als genügend gut

angesehen und damit abgeschlossen. Durch Senkrechtstellen des Ofens konnte das Glas dann in die Platinform gegossen werden. Dadurch wurde eine zylindrische Probe mit 9 mm Radius und 25 mm Höhe erhalten. Nach

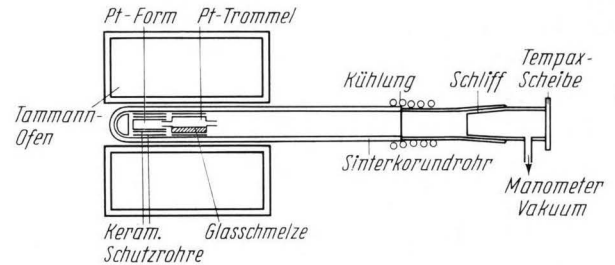


Bild 1. Apparatur zur Entgasung und Herstellung der Glasproben.

dem Abkühlen wurde die Probe bis zur weiteren Verarbeitung im Exsikkator aufbewahrt.

Die Entgasung des Versuchsglases war notwendig, weil Vorversuche gezeigt hatten, daß darin gelöste Gase die Messung in der Weise stören, daß die mit Helium gefüllte Versuchsblase während des Versuchs nicht ganz verschwindet, sondern ein Restvolumen zurückbleibt, dessen Größe abhängig ist von der Menge der in der Probe gelösten Gase. Auf diesen Punkt wird später noch näher einzugehen sein. Bei der Entgasung tritt aber auch eine erhebliche Alkaliverdampfung auf. In Tabelle 1 ist der Mittelwert der Analysen acht evakuierter Gläser angegeben. Gegenüber den Ausgangsgläsern sind diese um 1 bis 3 Mol-% alkaliärmer. Der Einfluß der Alkaliverdampfung, der nicht bei allen Proben der gleiche war, wird später diskutiert.

1.2. Einschmelzen der Heliumblasen in die Glasprobe

Um den Zylindermantel der Glasprobe wurde mit einer Diamantsäge ein kreisrunder Schnitt von 0,3 mm

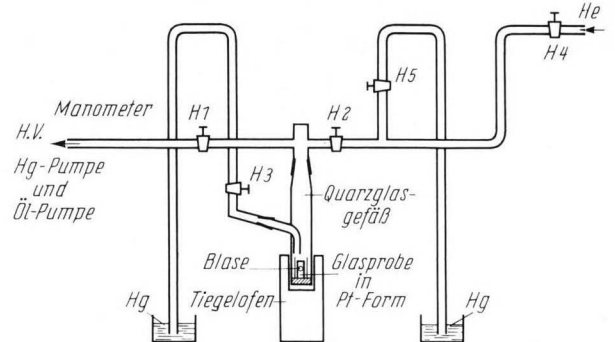


Bild 2. Apparatur zum Einschmelzen der Heliumblase in die Glasprobe.

Tiefe geführt und die Probe an dieser Stelle mit Hilfe eines heißen Glasstabes auseinandergesprenzt. In eine der beiden Hälften wurde mit einem Widia-Bohrer ein kleines Loch gebohrt, die beiden Stücke wieder aufeinandergestellt und in eine Form aus Platinblech gehüllt. Nach Reinigung von Probe und Blech mit Trichloräthylen und Alkohol bzw. Äther wurde die Probe mit der Pinzette in das Kieselglasgefäß der Hochvakuumapparatur gestellt. Zur Vertreibung der Luft wurde die Apparatur zwischen den Hähnen H 4 und H 2 bei geöffnetem H 5 30 Minuten mit Helium gespült (Bild 2). Durch Evakuieren und Ausheizen wurde das Gefäß von

allen Fremdgasen gereinigt, nach 2 Stunden betrug das Vakuum $\approx 10^{-5}$ Torr, und es konnte Helium eingelassen werden¹⁾. Der Heliumdruck im Gefäß betrug entsprechend dem Außendruck 1 Atmosphäre, ein Überdruck konnte sich durch das Quecksilber-Steiggefäß ausgleichen. Mit einem unter das Glasgefäß gebrachten elektrischen Tiegelofen wurden beide Glashälften im durchgehenden Heliumstrom zusammengeschmolzen. Temperatur und Zeit wurden so ausgewählt, daß die Probe zwar zusammengeschmolzen war, jedoch möglichst wenig Helium aus der Blase bereits ins umgebende Glas hineindiffundieren konnte. Das wurde erreicht über Zeiten von 5 Minuten und Temperaturen von 900 °C.

1.3. Messung der Blasenschrumpfung

Bild 3 zeigt die Apparatur zum Messen der Blasenschrumpfung. Durch einen auf einer optischen Bank befindlichen Platinrohrführten frei zwei fest inein-

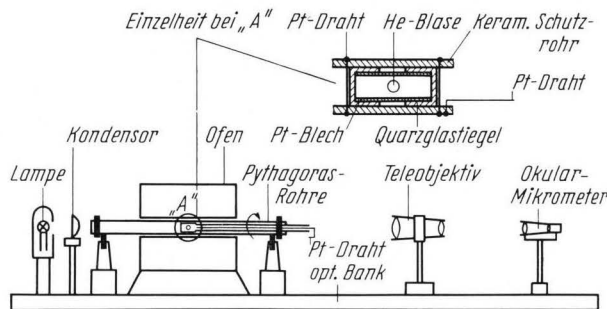


Bild 3. Apparatur zum Messen der Radiusabnahme der Heliumblase.

andergesteckte Pythagorasrohre, die drehbar gelagert waren. Auf der einen Seite des Ofens befand sich eine Mikroskopierlampe, auf der anderen ein Teleobjektiv (1:45/400 mm) und ein Okularmikrometer (Vergr. 10fach). Die optische Apparatur wurde in mm/100 Skalenteile in Abhängigkeit der Entfernung zur Ofenmitte geeicht. Die Genauigkeit der Temperatureinstellung betrug ± 5 °C, der Gesamtfehler der optischen Apparatur $\pm 1\%$. Diese große Empfindlichkeit der optischen Apparatur bei Messung eines kleinen Gasvolumens bedingt die große Empfindlichkeit der Methode. Bei Temperaturen unter 900 °C reichte bei diesem Versuchsglas die Oberflächenspannung nicht mehr aus, um aus der He-Blase in der Schmelze eine Kugel zu bilden. Damit war die untere Grenze der Methode erreicht. Bei Temperaturen zwischen 1200 und 1300 °C bildeten sich zwischen Glasprobe und Kieselglasscheibchen Blasen, die das Gesichtsfeld verdeckten und eine weitere Messung unmöglich machten. Dies entspricht der oberen Grenze der Methode. Die folgenden Bilder 4 bis 8 geben die Abnahme des Blasenradius in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Temperaturen wieder. Wie man erkennt, verschwindet die He-Blase nicht vollständig, obwohl dies eigentlich zu erwarten wäre, sondern es bleibt ein Restvolumen zurück. Die Größe dieses Restvolumens ist, wie bereits oben gesagt wurde, abhängig von der Güte der Entgasung wie das folgende Bild 9 zeigt. Tabelle 2 gibt den Einfluß der Entgasungszeit und des H₂O-Gehaltes (bestimmt aus der Infrarotabsorption der Gläser) auf das Restvolumen der Blase an.

¹⁾ Es wurde mit USA-Quellhelium der Firma Linde, Reinheit nach Angaben des Herstellers 99,99%, gearbeitet.

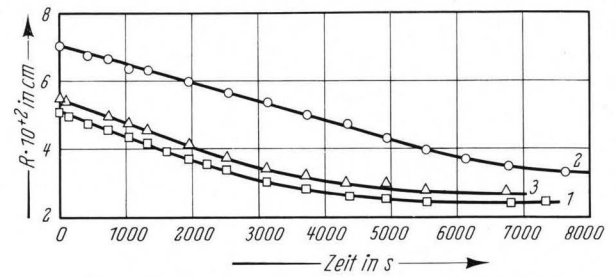


Bild 4. Auflösung von 3 Heliumblasen bei 936 °C.

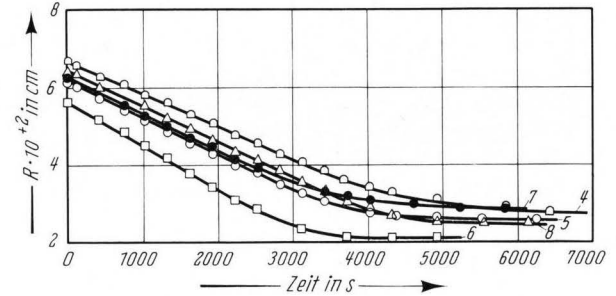


Bild 5. Auflösung von 5 Heliumblasen bei 1002 °C.

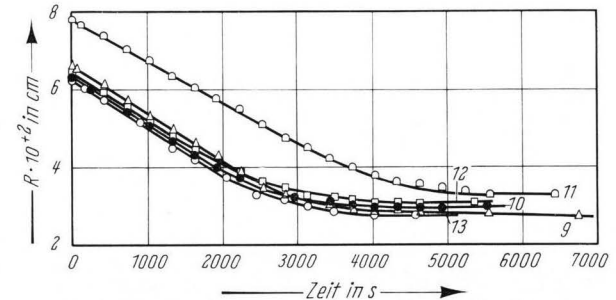


Bild 6. Auflösung von 5 Heliumblasen bei 1086 °C.

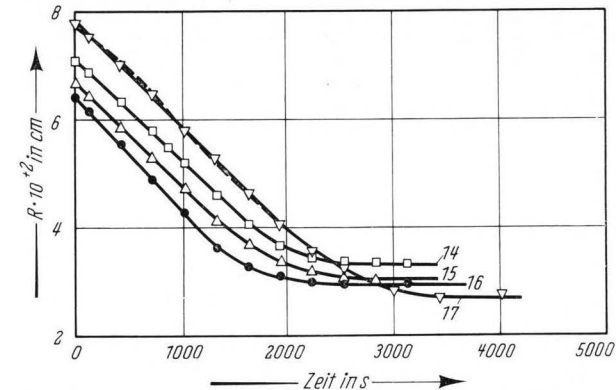


Bild 7. Auflösung von 4 Heliumblasen bei 1170 °C.

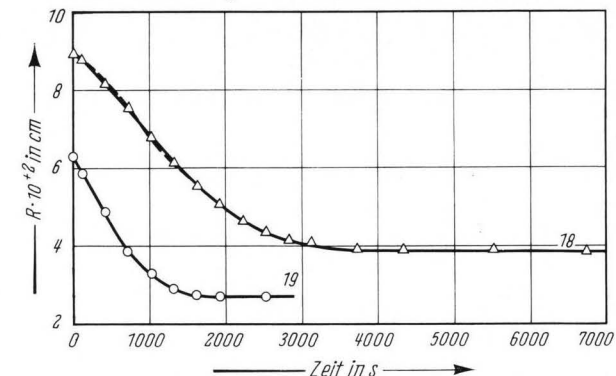


Bild 8. Auflösung von 2 Heliumblasen bei 1247 °C.

Die Zahlen in den Bildern 4—8 entsprechen den Versuchsnummern von Tabelle 4 auf Seite 162.

Tabelle 2. Abhängigkeit des Restvolumens der He-Blasen von der Entgasungszeit und vom H₂O-Gehalt

Entgasungszeit in h	0,00	0,75	2,75	4,50
Restvolumen in %	24	9	7	4
Wassergehalt in Mol/l · 10 ⁻³ . .	54	3,6	2,8	2,6

1.4. Bestimmung der Viskosität des Versuchsglases

Der Viskositätsverlauf des Glases wurde im Temperaturbereich von 600 bis 1400 °C nach der „Dreipunkt-methode“ [12] und der VOGEL-FULCHER-TAMMANN-Gleichung bestimmt. Es ergibt sich für η folgende Beziehung:

$$\log \eta = -2,80 + \frac{5,77 \cdot 10^3}{T - 187,6}$$

Die Aktivierungsenergie der Viskosität ergibt sich zu Q_η = -99,45 kcal/Mol. Tabelle 3 gibt einige Viskositätswerte.

Tabelle 3. Viskositätswerte des Versuchsglases

T in °C	700	900	1100	1300
η in Poise	2,94 · 10 ⁸	2,02 · 10 ⁵	3,37 · 10 ³	2,45 · 10 ²

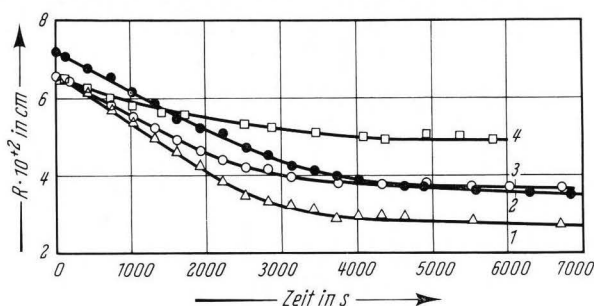


Bild 9. Abhängigkeit der Volumenauflösung bei 1086 °C vom Entgasungszustand der Glasproben.
 1: 4,5 h evakuiert 3: 0,75 h evakuiert
 2: 2,75 h evakuiert 4: 0,0 h evakuiert

2. Auswertung

Für die mathematische Behandlung des Problems sind eine Reihe von Voraussetzungen zu treffen, deren wichtigsten die folgenden sind:

1. Zur Zeit t = 0 soll die Konzentration c₀ des Heliums in der Schmelze überall gleich sein, d. h. als Anfangswert liegt eine stufenförmige Konzentrationsverteilung vor.
2. Die Glasprobe soll so groß sein, daß sich die Heliumkonzentration am äußeren Rande während des Versuches nicht ändert.
3. Der Übertritt von Helium aus der Blase in die Schmelze soll ohne Phasengrenzhemmung vor sich gehen. Am Blasenrand soll also im Glas die Konzentration dem Druck in der Blase proportional sein (HENRYSches Gesetz). Die Sättigungskonzentration beträgt c_s.
4. Das ganze System sei auf konstanter Temperatur und habe einen konstanten Druck, insbesondere soll der Druck in der Blase gleich dem Außendruck sein.
5. Der Diffusionskoeffizient sei unabhängig von Zeit und Konzentration.

Die Punkte 1 und 2 bestimmen die Anfangs- und Randbedingungen, während die Punkte 3 und 4 aussagen, daß für die Schrumpfung der Blase allein die Diffusion des Heliums in der Schmelze der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

2.1. Differentialgleichung für das Schrumpfen der Blase

Es handelt sich um ein Diffusionsproblem mit überlagerter Konvektion, für das die folgenden Gleichungen gelten:

$$J = -D \text{ grad } c + c \cdot v \tag{1}$$

und

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div } J, \tag{2}$$

wegen Kugelsymmetrie nach Einsetzen

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2D}{r} \frac{\partial c}{\partial r} - v \frac{\partial c}{\partial r} - \frac{2cv}{r} - c \frac{\partial v}{\partial r} \tag{3}$$

Dabei ist J der Diffusionsstrom pro Flächeneinheit, D der Diffusionskoeffizient, c die Konzentration des Heliums, v die Geschwindigkeit eines Volumelementes in Richtung r und t die Diffusionszeit.

Da eine strenge Lösung dieser Differentialgleichung bisher noch nicht bekannt ist, wird zur Bestimmung von c (r, t) folgendermaßen verfahren.

Für das betrachtete Problem ist, wie später noch bewiesen wird, der Konvektionsanteil (die drei letzten Glieder von Gleichung (3)) klein gegenüber dem Diffusionsanteil. Infolgedessen wird zunächst von der Lösung für das konvektionsfreie Problem ausgegangen. Sie lautet für die angegebenen Anfangs- und Randbedingungen, vgl. CRANK [13]:

$$c(r, t) = c_0 + (c_s - c_0) \cdot \frac{R}{r} \left[1 - \Phi \left(\frac{r-R}{2\sqrt{D_2 t}} \right) \right] \tag{4}$$

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi$$

ist das Gaußsche Fehlerintegral,

r ist laufende Koordinate, R ist Blasenradius.

Die Lösung gilt für alle r ≥ R. Diese Lösung würde streng gelten für eine Versuchsanordnung, bei der man durch irgendeinen Mechanismus gerade immer so viel Helium in das Innere der Blase nachliefert, wie in das Glas hineindiffundiert, so daß also der Blasenradius R konstant bleibt. Mathematisch bedeutet dieser Tatbestand das Vorhandensein einer Quelle im Blasenmittelpunkt. In dem hier zu behandelnden Versuch schrumpft die Blase aber, dadurch wird der Konzentrationsgradient am Blasenrand immer etwas kleiner sein als bei dem eben angeführten Beispiel mit konstantem Blasenradius und infolgedessen ist hier die Diffusion etwas langsamer. Oder anders ausgedrückt, man erhält, wenn man die angegebene Lösung auf das Problem mit kleiner werdender Blase anwendet, einen Diffusionskoeffizienten D₂, der etwas zu klein ist. Für den wahren Diffusionskoeffizienten D muß also gelten:

$$D = D_2 + D_1$$

wobei D₁ eine Korrektur ist, die hinterher noch angebracht wird.

Es wird also nun wie folgt vorgegangen: Zunächst wird aus den Messungen D₂ bestimmt und dann die Korrektur D₁ aufgesucht, um so den gesuchten Wert D bestimmen zu können.

Durch Differenzieren der Lösung $c(r, t)$ nach r und Einsetzen des Wertes von R für den Blasenrand erhält man:

$$\frac{\partial c}{\partial r}(R) = (c_0 - c_s) \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_2 t}} \right]. \tag{5}$$

Die aus der Blase ausströmende Heliummenge/Zeiteinheit beträgt damit:

$$I = 4\pi R^2 J = 4\pi R^2 D_2 \frac{\partial c}{\partial r}(R) = 4\pi R^2 D_2 (c_0 - c_s) \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_2 t}} \right], \tag{6}$$

und damit folgt für die Abnahme des Blasenradius in der Zeiteinheit:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_2}{c_g} (c_0 - c_s) \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_2 t}} \right], \tag{7}$$

wobei c_g = Heliumkonzentration in der Blase.

Das Problem ist damit auf eine bekannte gewöhnliche Differentialgleichung erster Ordnung zurückgeführt, deren Lösung in den Lehrbüchern der Differentialgleichungen angegeben wird (vgl. KAMKE [14]). Für das hier vorliegende Problem ist es aber zweckmäßiger, von einer Lösung in Parameterform auszugehen, die sich einfach nach D_2 auflösen läßt, wie sie ursprünglich von EPSTEIN und PLESSET [15] angegeben wurde. Sie konnte weiter vereinfacht werden, da im vorliegenden Fall

$\frac{c_s - c_0}{2\pi c_g} \ll 1$ ist und lautet dann:

$$R = R_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{c_s - c_0}{2\pi c_g}} \cdot z\right) \left(\cos z - \sqrt{\frac{c_s - c_0}{2\pi c_g}} \sin z\right) \\ t = \frac{R_0^2 \cdot c_g}{2(c_s - c_0)D_2} \cdot \exp\left(-2\sqrt{\frac{c_s - c_0}{2\pi c_g}} \cdot z\right) \cdot \sin^2 z. \tag{8}$$

Der Parameter $z = 0$ für $R = R_0$ und $t = 0$. R_0 ist der Anfangsradius der Blase. Die Richtigkeit dieser

Lösung läßt sich durch Einsetzen in Gleichung (7) nachweisen.

Um bei der nun durchzuführenden Auswertung statt D_2 den richtigen Wert D zu erhalten, soll als nächstes die Korrekturgröße D_1 berechnet werden. Die Korrektur wird in Übereinstimmung mit dem eingangs dieses Abschnitts Gesagten um so größer ausfallen, je stärker sich die Oberfläche der Blase mit der Zeit ändert. Die Blasenoberfläche beträgt $4\pi R^2$, ihre zeitliche Änderung $\frac{\partial}{\partial t}(4\pi R^2)$. Es kann also der folgende Ansatz gemacht werden:

$$D_1 = \frac{\partial}{\partial t}(4\pi R^2) = 8\pi R \frac{dR}{dt}. \tag{9}$$

Der verbesserte Wert des Diffusionskoeffizienten lautet damit:

$$D = D_2 + 8 \cdot \pi \cdot R \cdot \frac{dR}{dt}. \tag{10}$$

Um zu zeigen, daß D tatsächlich ein „besserer“ Wert als D_2 ist, wird nun D statt D_2 in die Gleichung (4) eingesetzt. Die verbesserte Konzentrationsverteilung lautet somit:

$$c^*(r, t) = c_0 + (c_s - c_0) \cdot \frac{R}{r} \left[1 - \Phi \left(\frac{r - R}{2 \sqrt{\left(D_2 + 8\pi R \frac{dR}{dt} \right) t}} \right) \right], \tag{11}$$

$c(r, t)$ und $c^*(r, t)$ werden nun einmal nach t , einmal nach r und zweimal nach r differenziert und die erhaltenen Werte in Gleichung (3) eingesetzt.

Es fallen dadurch natürlich die ursprünglichen Glieder der Diffusionsgleichung weg, außerdem das

Glied $c \cdot \frac{\partial v}{\partial r}$, da laut Versuchsergebnisse im auswertbaren

Teil R proportional t ist. Für die Ableitungen von $c(r, t)$ erhält man dabei den Rest:

$$-\frac{1}{r} \left(\frac{dR}{dt} + \frac{R}{r} \frac{dr}{dt} \right) - \frac{2}{r} \frac{c_0}{(c_s - c_0)} \frac{dr}{dt} + \frac{1}{r} \left(\frac{dR}{dt} + \frac{R}{r} \frac{dr}{dt} \right) \Phi \left(\frac{r - R}{2 \sqrt{D_2 t}} \right) - \frac{R}{r} \frac{\exp - \left(\frac{r - R}{2 \sqrt{D_2 t}} \right)^2}{\sqrt{\pi D_2 t}} \left(\frac{dR}{dt} - \frac{dr}{dt} \right) \tag{12}$$

und für die Ableitungen von $c^*(r, t)$ den Rest:

$$-\frac{1}{r} \left(\frac{dR}{dt} + \frac{R}{r} \frac{dr}{dt} \right) - \frac{2}{r} \frac{c_0}{(c_s - c_0)} \frac{dr}{dt} + \frac{1}{r} \left(\frac{dR}{dt} + \frac{R}{r} \frac{dr}{dt} \right) \Phi \left(\frac{r - R}{2 \sqrt{\left(D_2 - 8\pi R \frac{dR}{dt} \right) t}} \right) \\ - \frac{R}{r} \frac{\exp - \left(\frac{r - R}{2 \sqrt{\left(D_2 - 8\pi R \frac{dR}{dt} \right) t}} \right)^2}{\sqrt{\pi t \left(D_2 - 8\pi R \frac{dR}{dt} \right)}} \left(\frac{dR}{dt} - \frac{dr}{dt} \right) + \frac{4\sqrt{\pi} R (r - R)}{r (D t)^{3/2}} \exp - \left(\frac{r - R}{2 \sqrt{\left(D_2 - 8\pi R \frac{dR}{dt} \right) t}} \right)^2 \left(\frac{dR}{dt} \right)^2. \tag{13}$$

Hierbei sind sowohl $\frac{dR}{dt}$ als auch $\frac{dr}{dt}$ negativ gewertet worden, da v entgegengesetzt zu r gerichtet ist.

Für $r = R$ (Blasengrenze) ergibt sich in beiden Fällen der Rest $-\frac{2}{R} \frac{dR}{dt} \frac{c_s}{c_s - c_0}$, der von dem Glied $\frac{2cv}{r}$ aus

Gleichung (3) herrührt. Beachtet man, daß unter Berücksichtigung der experimentellen Werte (z. B. Probe 11, Bild 6) die Glieder des Diffusionsanteils von der Größe 10^{-4} , die des Konvektionsanteils 10^{-6} sind, so stellt der unkorrigierte Wert bereits eine gute Lösung dar. Aus den Ausdrücken (12) bzw. (13) ist ersichtlich, daß jeweils die ersten vier übereinstimmenden Glieder einen negativen Wert ergeben, während das zusätzlich in (13) auftretende 5. Glied positiv ist, so daß durch die vorgenommene Korrektur des Diffusionskoeffizienten durch die Änderung der Blasenoberfläche die Konzentrationsverteilung im Innern der Probe verbessert ist. Eine weitere Begründung der Korrektur ergibt sich dann im Hinblick auf das Experiment bei der Diskussion der Ergebnisse.

2.2. Berechnung der Werte

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten wird nach Gleichung (8) durchgeführt. Es wird ein Wert des Parameters z gewählt, der an sich beliebig ist, aber so ausgesucht wird, daß eine Größe von R sich aus dem Bereich der durchgeführten Messungen ergibt. Für diesen Radius wird aus den gemessenen Kurven (Bilder 4 bis 8) die entsprechende Zeit t abgelesen und dann gemäß Gleichung (8) der Wert von D_2 berechnet. Um D_1 zu bestimmen, werden zwei Radien, R_1 und R_2 , mit $R_2 \leq R \leq R_1$ ausgesucht und mit Gleichung (9) der dazugehörige Wert von D_1 näherungsweise berechnet. Damit ergibt sich also der Diffusionskoeffizient D , ermittelt aus speziellen Werten des Radius R und der Zeit t .

Diese Berechnung wird für mehrere Werte des Parameters z wiederholt und aus der Tatsache, daß für all diese Werte von R und t sich der gleiche Wert für D ergibt, ist ersichtlich, daß die angegebene Näherungsmethode in einem weiten Bereich Gültigkeit hat. Sie gilt nicht in einem kleinen Anfangsbereich und im Endbereich, ihre Gültigkeit erstreckt sich in der Hauptsache auf einen großen mittleren Bereich der Messungen.

Diese beiden Gültigkeitsgrenzen sollen jetzt näher diskutiert werden, bevor auf die Bedeutung der für den Diffusionskoeffizienten erhaltenen Werte näher eingegangen wird.

2.2.1. Anfangsbereich

Bei der Lösung der Differentialgleichung wird davon ausgegangen, daß anfänglich eine Stufenverteilung vor-

liegt, und daß die Diffusion zur Zeit $t = 0$ beginnt. Beide Bedingungen sind nicht streng zu realisieren. Durch das Einschmelzen der Blase in die Probe findet nämlich schon, wenn auch geringfügig, Diffusion statt, so daß die anfängliche Stufenverteilung nicht ganz erhalten bleibt. Die Anfangskonzentration des Heliums ist im Glas zu Beginn der Diffusion daher nicht ganz konstant und muß als Mittelwert angegeben werden. Hinzu kommt, daß die Probe nicht plötzlich auf die Diffusionstemperatur gebracht werden kann, sondern einige Zeit dazu benötigt wird. Der Nullpunkt der Messungen muß aber da erfolgen, wo die Temperatur konstant ist. Beide Effekte wirken in gleicher Hinsicht und um sie zu veranschaulichen, sind im folgenden Bild 10 die Temperaturverläufe beim Einschmelzen der Probe und der Anstieg der Temperatur bei der Überführung der Probe in den Ofen für die Diffusionsuntersuchung dargestellt. Es wird nun folgendermaßen vorgegangen.

Die Messung beginnt bei dem in dem Bild angegebenen Nullpunkt. Dort befindet sich aber aus den genannten Gründen bereits Helium in der Glasprobe. Es wird der Wert des Parameters z gesucht, der zu dem bei diesem Nullpunkt gemessenen Wert von R gehört. Dann wird zurückgerechnet auf einen Wert von R , der ursprünglich dem Beginn der Diffusion entspricht, so daß aus der Differenz der Volumina der Mittelwert der

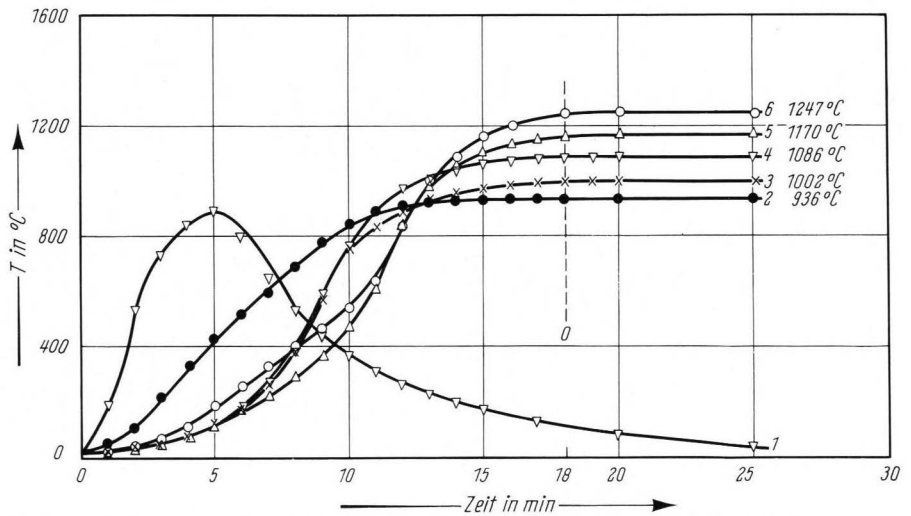


Bild 10. Temperaturverläufe des Einschmelzprozesses (Kurve 1) und der Einziehprozesse (Kurven 2 bis 6).

Anfangskonzentration c_0 bestimmt werden kann. Die numerischen Werte sind in Tabelle 4 angegeben.

2.2.2. Endbereich

Die Theorie sagt kein Aufhören der Diffusion voraus. Wie die Versuche der Bilder 4 bis 8 zeigen, nimmt R nicht bis 0 ab, sondern erreicht einen konstanten Wert, bei dem etwa 95 bis 97% des Heliums aus der Blase herausdiffundiert sind. Dieser Rest von 3 bis 5% kann in Übereinstimmung mit [5] einem oder mehreren Fremdgasen zugeschrieben werden, deren Diffusionskoeffizienten kleiner als der des Heliums sind. Bild 9 und Tabelle 2 hatten den Einfluß der Entgasungszeit auf das Restvolumen aufgezeigt, und am Beispiel des H_2O -Dampfes war stellvertretend für andere Gase eine Abhängigkeit diskutiert worden.

Es ist natürlich leicht einzusehen, daß für diesen Bereich des Kurvenverlaufs die angegebenen Ableitungen keine Gültigkeit mehr haben können.

2.3. Ergebnisse

In Tabelle 4 sind die nach den vorherigen Ausführungen ermittelten Diffusionskoeffizienten angegeben, wie sie sich für die Versuche der Bilder 4 bis 8 ergeben. Weiterhin enthält diese Tabelle die Sättigungskonzentra-

Fremdgas zu stören beginnt, nachdem etwa 80% des Heliums aus der Blase herausdiffundiert sind. Das in bezug auf das Anfangsvolumen konstant bleibende Restvolumen beträgt bei allen Versuchen etwa 3 bis 5% und ist unabhängig in der Temperatur.

Eine Proportionalität zwischen R und $t^{\frac{1}{2}}$, wie sie von GREENE und Mitarbeitern [5 bis 7] bei O₂-Blasen gefunden wurde, konnte für He-Blasen nicht bestätigt werden.

Tabelle 4. Ergebnisse der Diffusionsversuche

Nr.	T in °C	R _s in cm	c _s in $\frac{\text{cm}^3 \text{ He}}{\text{g Glas}}$	c ₀ in $\frac{\text{cm}^3 \text{ He}}{\text{g Glas}}$	ρ _F in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	D ₂ in cm ² /s	\bar{D}_2 in cm ² /s	\bar{D} in cm ² /s
1	936	5,07 · 10 ⁻²	5,10 · 10 ⁻³	0,52 · 10 ⁻⁴	2,376	1,97 · 10 ⁻⁵	2,06 · 10 ⁻⁵	2,87 · 10 ⁻⁵
2		7,03		0,77		2,09		
3		5,47		0,57		2,11		
4	1002	6,66	5,75	1,14	2,366	2,91	3,02	4,24
5		6,16		1,03		2,99		
6		5,60		0,90		3,16		
7		6,24		1,10		2,99		
8	6,45	1,11	3,07					
9	1086	6,62	6,37	1,30	2,352	3,74	3,66	5,38
10		6,34		1,35		3,60		
11		7,80		1,85		3,87		
12		6,42		1,31		3,56		
13		6,25		1,26		3,55		
14	1170	7,10	7,17	2,05	2,339	5,35	5,37	8,08
15		6,67		1,64		5,12		
16		6,41		1,47		5,39		
17		7,72		2,20		5,62		
18	1247	9,08	7,85	3,21	2,326	5,57	5,40	9,66
19		6,13		1,60		5,22		

tionen nach MULFINGER [16]²⁾ und die Dichten der Versuchsschmelze nach COENEN [17], die zur Berechnung der D-Werte benötigt werden. Tabelle 4 enthält die Werte D₂ und D. In der üblichen Darstellung nach ARRHENIUS erhält man dabei:

$$D = 1,09 \cdot 10^{-2} \exp(-14,37 \text{ kcal/RT}) \text{ cm}^2/\text{s},$$

wobei sich die Aktivierungsenergie der Diffusion in dieser Schmelze zu 14,37 kcal/Mol ergibt.

Wie bereits im Kapitel 2.2. teilweise diskutiert, sind für einen großen Teil des Kurvenverlaufes die Anfangsbedingungen hinreichend gut erfüllt. Ein Erreichen des Probenrandes durch die Diffusion tritt ebenfalls nicht ein, wie man sich durch Einsetzen der entsprechenden Werte für $r \rightarrow \infty$ leicht überzeugen kann. Der Einfluß der Diffusion am Probenrand beträgt nach der Versuchszeit 0,1%. Die Bedingungen 3 und 4 sind ebenfalls mit guter Näherung erfüllt, wie die erhaltenen Werte zeigen. Die Reproduzierbarkeit der Versuche liegt bei ± 3% bei allen Proben. Fehler in den Werten können sich aus den verschiedenen Extrapolationen und aus kleinen Schwankungen der experimentellen Bedingungen ergeben.

3. Diskussion der Ergebnisse

3.1. Zeitabhängigkeit der Blasenschrumpfung

Die Bilder 4 bis 8 zeigen eindeutig, daß der Blasenradius R proportional mit der Zeit t abnimmt, bis das

²⁾ Wegen der auftretenden Na-Verdampfung beim Herstellen der Proben (vgl. Abschnitt 1) mußte hier auf die neue Zusammensetzung extrapoliert werden.

Bei großen He-Blasen und höheren Temperaturen tritt eine weitere Feinstruktur auf, z. B. Kurve 14 in Bild 7 und Kurve 18 in Bild 8. Allerdings ist diese Abweichung von der Linearität so gering, daß sie bei der Berechnung der Diffusionskoeffizienten nicht ins Gewicht fällt.

Es existieren zwei weitere Vorschläge zur mathematischen Lösung einer Blasenauflösung in Glas-schmelzen. Bild 11 enthält neben der gemessenen

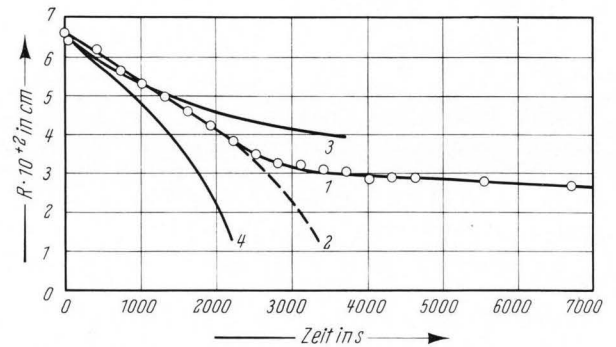


Bild 11. Brauchbarkeit der theoretischen Lösung; Vergleich mit anderen Lösungsversuchen. Über die Bedeutung der Zahlen siehe Text.

Kurve 1 die nach Gleichung (8) mit Hilfe der gefundenen Werte berechnete Kurve 2. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist gut. Gleichung (8) beschreibt den Kurvenverlauf, bis etwa 80% des

Heliums aus der Blase herausdiffundiert sind. GREENE und GAFFNEY [5] geben zwei Gleichungen an, von denen eine mit der unkorrigierten in diesem Falle übereinstimmt, wobei also die Blasengrenzbewegung vernachlässigt wurde. Die zweite, die diese Schwierigkeit berücksichtigen soll, ist als Kurve 3 in Bild 11 wiedergegeben. Sie beschreibt den Kurvenverlauf nicht sehr gut. Eine weitere Gleichung für die Auflösung von O₂-Blasen in Glasschmelzen stammt von DOREMUS [11]. Beim Einsetzen der hier ermittelten genauen experimentellen Daten ergibt sich Kurve 4. DOREMUS gibt an, daß diese Gleichung für die Auflösung von Sauerstoffblasen in Glasschmelzen solange gilt, bis 80% des O₂ herausdiffundiert sind. Der Verlauf nach dieser Gleichung würde zwar bis zu 80% proportional zu t sein, ist allerdings gegenüber der gemessenen Kurve unter Zuhilfenahme der genauen experimentellen Werte zu steil.

3.2. Temperaturabhängigkeit von Auflösungs-geschwindigkeit und Diffusion

In Bild 4 sind zwei Kurvenverläufe (1 und 3) bei einer Temperatur von 936 °C für Blasen mit etwa gleichen Anfangsradien parallel, Kurvenverläufe für Blasen mit deutlich verschiedenen Radien jedoch nicht mehr. Dies kommt bei allen 5 Temperaturen zum Ausdruck und ist vernünftig, da sich der konstante Diffusionskoeffizient D aus zwei Komponenten zusammensetzt, aus dem Koeffizienten D₂ des Kurvenverlaufes und aus dem Koeffizienten D₁, dem Einfluß der Blasengrenzenbewegung. Die D₂ sind für alle Blasen derselben Temperatur innerhalb der Fehlergrenze gleich, die D₁ werden jedoch bei Blasen größerer Radien größer sein. Zum Ausgleich müssen die Kurvenverläufe bei größeren Radien weniger steil sein als bei Blasen mit kleinerem R₀.

Die Kurvenverläufe von Blasen mit etwa gleichen Anfangsradien bei den verschiedenen Meßtemperaturen sind in Bild 12 aufgetragen, wobei Kurve 1 die höchste, Kurve 5 die niedrigste Temperatur darstellt. Die Auflösungsgeschwindigkeit der He-Blasen in der Glasschmelze, d. h. der Diffusionskoeffizient nimmt also mit steigender Temperatur zu.

In Bild 13 ist die Temperaturabhängigkeit von D wiedergegeben, log D = f (1/T) ergibt Linearität. Kurve 1 stellt die unkorrigierten D-Werte dar, Kurve 2 die korrigierten. Der Vergleich zeigt, daß die korrigierten Werte etwa 25 bis 45% größer sind als die D-Werte, die unter Vernachlässigung der Blasengrenzenbewegung ermittelt wurden.

Die einzigen bisher vergleichbaren Messungen von D_{He} stammen von MULFINGER und SCHOLZE [18]. Kurve 3 stellt die Temperaturabhängigkeit der He-Diffusion in einer Natron-Kalk-Silicat-Schmelze, (CaO + Na₂O = 26%) mit etwa gleicher Anzahl Netzwerk-wandlern wie bei dem hier verwendeten Versuchsglas im Bereich von 1200 bis 1480 °C dar. Die Aktivierungs-energie beträgt 10,0 kcal/Mol. Diese Kurve verläuft weniger steil und gibt bei einer kleineren Aktivierungs-energie höhere Werte für den Diffusionskoeffizienten an.

Bei gleichem Hohlraumvolumen in der Glasstruktur ist die He-Diffusion im Versuchsglas geringer als im oben genannten Glas. Es beeinflussen also noch weitere Faktoren die Edelgasdiffusion in Schmelzen. Wie sich zeigen wird, ist dies die Viskosität, die für die vorliegende Versuchsschmelze größer ist als für jene. Ob weitere Faktoren mitwirken, ist aus diesen Untersuchungen nicht zu entscheiden. Kurve 4 schließlich stellt die He-Diffusion durch festes Kieselglas nach einer Arbeit von SWETS und Mitarbeitern [19] dar. Daraus ergibt sich, daß die Größenordnung für alle diese Werte etwa die gleiche ist und daß die Temperaturabhängigkeit der He-Diffusion nicht allzu groß ist.

3.3. Zusammenhang zwischen Diffusions-koeffizient und Viskosität

Um den Diffusionskoeffizienten des Heliums in einer Glasschmelze mit anderen charakteristischen Eigen-schaften der Glasschmelze in Zusammenhang zu bringen, wird von den beiden folgenden Vorstellungen ausgegangen:

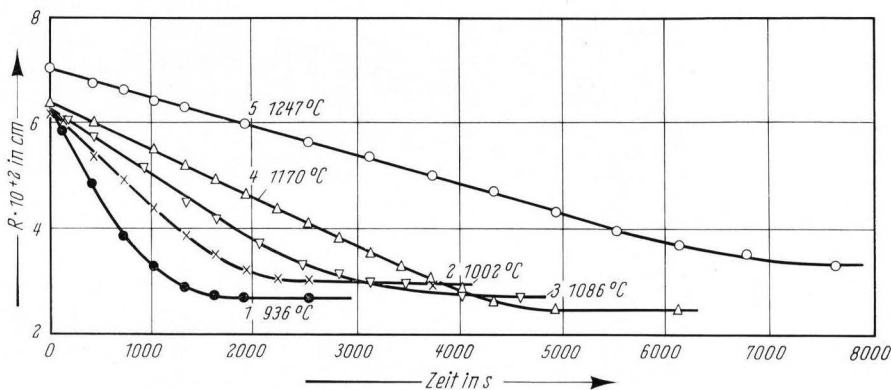


Bild 12. Temperaturabhängigkeit der Auflösengeschwindigkeit.

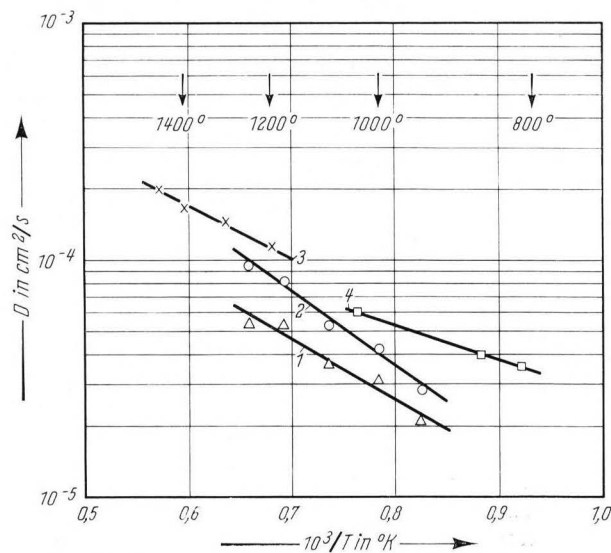


Bild 13. Temperaturabhängigkeit der Heliumdiffusion.

- 1. unkorrigierte Lösung
- 2. korrigierte Lösung
- 3. Werte nach MULFINGER und SCHOLZE [18].
- 4. Werte nach SWETS und Mitarbeiter [19].

1. Bei der Diffusion einer Kugel durch eine zähe Flüssigkeit gilt nach STOKES-EINSTEIN die Beziehung:

$$D_{\eta} = \frac{k \cdot T}{6\pi \eta_1 r_T}$$

wobei k = Boltzmannkonstante, T = absolute Temperatur, η₁ = Viskosität der Flüssigkeit (Schmelze), r_T = Radius des diffundierenden Partikels ist.

Der Diffusionskoeffizient ist also der Zähigkeit umgekehrt proportional. Diese Proportionalitätsbeziehung gilt auch für die Bewegung von Ionen in einer Elektrolytlösung (WALDENSche Regel), und zwar in der Form $A_\infty \cdot \eta = \text{const}$, wobei die Äquivalenzleitfähigkeit A_∞ wiederum proportional der Beweglichkeit B und diese mit D durch die Gleichung $D = kTB$ verknüpft ist, also allgemein

$$D_\eta = a \cdot \frac{T}{\eta_1}, \quad a = \text{const.} \quad (14)$$

Vorstellungsmäßig entspricht dies einem Transport, bei dem sich ein Teilchen durch die zähe Schmelze hindurchbewegen muß. Ein solcher Fall wäre dadurch kenntlich, daß der entsprechende Diffusionskoeffizient die gleiche starke Temperaturabhängigkeit zeigen müßte wie die Zähigkeit der Schmelze.

2. Wenn man annimmt, daß sich Gasatome im Glas durch Hohlräume oder Poren bewegen, kann man entweder das HAGEN-POISEUILLESche Gesetz oder, wenn der

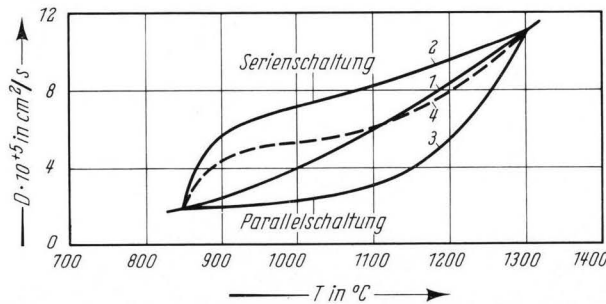


Bild 14. Modellmäßige Vorstellung des Diffusionsmechanismus.

Porenradius klein gegen die freie Weglänge ist, das Gesetz für die KNUDSENströmung heranziehen. Für das in der Zeiteinheit durch eine Pore strömende Volumen gilt dann die Gleichung [20]:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{r^4 \cdot dp}{0,3 \cdot \varrho_2 \cdot \bar{c} \cdot l \cdot dx} \quad (15)$$

und nach KNUDSEN:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{3\pi}{2}} \frac{r^3}{\varrho_2 \cdot \bar{c}} \cdot \frac{dp}{dx}, \quad (16)$$

wobei r = Radius der Pore, ϱ_2 = Dichte des Gases, \bar{c} = mittlere Geschwindigkeit und l = mittlere freie Weglänge eines Teilchens.

Für die gegenwärtigen Betrachtungen braucht zwischen den beiden Gleichungen nicht unterschieden zu werden, denn beiden Gleichungen ist gemeinsam, daß sie nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit ergeben. Mit dem Druckgradienten

$$\frac{dp}{dx} = \frac{RT}{M} \frac{dc}{dx}, \quad (17)$$

wobei M = Molekulargewicht des Gases, und einem Vergleich mit dem 1. FICKSchen Gesetz erhält man für den Diffusionskoeffizienten dann die Gleichung:

$$D_{St.} = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{R \cdot T \cdot n^{2/3} \cdot \varrho_2 \cdot r^4}{M \cdot 0,3 \cdot \varrho_2 \cdot \bar{c} \cdot l} \quad (\text{HAGEN-POISEUILLE}) \quad (18)$$

oder

$$D_{St.} = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{3\pi}{2}} \frac{R \cdot T \cdot n^{2/3} \cdot \varrho_2 \cdot r^3}{\varrho_2 \cdot \bar{c}} \quad (\text{KNUDSEN}), \quad (19)$$

wobei n die Zahl der Poren pro cm^3 ist. Für $0,3 \cdot \varrho_2 \cdot \bar{c} \cdot l$ wird η_2 (Zähigkeit des Gases) eingeführt. In diesem Falle würde also der Diffusionskoeffizient $D_{St.}$ nur sehr schwach von der Temperatur abhängig sein.

Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit für die unter 1. und 2. diskutierten Diffusionskoeffizienten mit dem gemessenen Wert zeigt, daß weder eine einfache Strömung durch Poren noch eine Diffusion durch ein zähes Medium allein vorliegen können; es muß sich vielmehr um eine Kombination beider Mechanismen handeln. Die Heliumatome bewegen sich also weder ausschließlich durch Hohlräume noch ausschließlich durch die zähe Schmelze. Man wird daher die naheliegende Annahme treffen, daß sie sich manchmal durch Hohlräume und manchmal durch die zähe Schmelze bewegen. Im einfachsten Falle entspricht das einem Hintereinanderschalten oder Parallelschalten von zwei Widerständen, wobei der eine Widerstand dargestellt wird durch:

$$R_1 = \frac{1}{D_\eta} \quad (20)$$

und der andere durch

$$R_2 = \frac{1}{D_{St.}} \quad (21)$$

Dieser Gedanke sei für den Fall der HAGEN-POISEUILLE-Strömung näher ausgeführt (für KNUDSENströmung ist das Ergebnis bis auf einen nahezu konstanten Faktor das gleiche). Wenn man jetzt gemäß der Gleichung

$$V = n \frac{4\pi}{3} r^3, \quad (22)$$

wobei das Porenvolumen V durch die Löslichkeit bekannt ist, r aus Gleichung (18) ersetzt, erhält man

$$D_{St.} = \frac{3 R \cdot (3/4 \pi)^{1/3}}{32 M \cdot n^{2/3}} \cdot \frac{T \cdot \varrho_2 \cdot V^{1/3}}{\eta_2} = b \cdot \frac{T \cdot \varrho_2 \cdot V^{1/3}}{\eta_2} \quad (23)$$

Im ersten Glied von Gleichung (23) ist höchstens $n^{2/3}$ (n = Anzahl Poren/ cm^3) etwas temperaturabhängig. Diese Temperaturabhängigkeit ist jedoch gegenüber der von $V^{1/3}$ zu vernachlässigen. Daher kann das erste Glied von Gleichung (23) zur Konstanten b gesetzt werden. Hintereinanderschaltung von D_η und $D_{St.}$ ergibt

$$D_{\perp} = \frac{T}{a \cdot \eta_1 + b \cdot \frac{\eta_2}{\varrho_2 \cdot V^{1/3}}} \quad (24)$$

Zwei weiter auseinanderliegende Temperaturen (850 und 1300 °C) werden zu Bezugspunkten gewählt und aus der obigen Gleichung a und b bestimmt, dann damit für das dazwischenliegende Temperaturintervall die Diffusionskoeffizienten berechnet, also die Temperaturabhängigkeit bestimmt (Kurve 2 in Bild 14), während Kurve 1 die aus den Diffusionsmessungen ermittelten Werte darstellt. Hintereinanderschaltung dieser beiden Widerstände liefert etwas zu hohe Werte für D .

Parallelschaltung beider Widerstände ergibt:

$$D_{\parallel} = c \cdot \frac{T}{\eta_1} + d \cdot \frac{\varrho_2 \cdot T \cdot V^{1/3}}{\eta_2} \quad (25)$$

mit den Konstanten c und d . Die Temperaturabhängigkeit für D hiernach zeigt Kurve 3 in Bild 14. Die erhaltenen D -Werte sind etwas zu klein.

Man kann beide Möglichkeiten kombinieren, indem man im Ersatzschaltbild zu D_{\perp} noch D_{\parallel} parallel schaltet. Dann ergibt sich:

$$D_g = \frac{T}{e \cdot \eta_1 + f \cdot \frac{\eta_2}{\rho_2 \cdot V^{4/3}}} + \frac{T}{g \cdot \eta_1}, \quad (26)$$

D_g = gesamte Diffusion und e , f und g = Konstanten.

Die Bezugspunkte werden bei 850, 1100 und 1300 °C gewählt. Die Temperaturabhängigkeit ist in Kurve 4 des Bildes 14 aufgetragen und stellt bereits ein viel besseres Abbild der Wirklichkeit dar. Die so berechneten D -Werte liegen teilweise ober- teilweise unterhalb der gemessenen Werte.

Nun sind dies nur drei Widerstände. In Wirklichkeit werden es jedoch viele sein, die abwechselnd in Reihe und parallel geschaltet angeordnet sind. Die Aufstellung einer Formel hierfür scheitert jedoch an rechnerischen Schwierigkeiten.

Auf diese Art wäre es möglich, Kurve 1 beliebig genau anzunähern und somit den Diffusionskoeffizienten aus der Löslichkeit des Gases in der Schmelze und der Zähigkeit der Schmelze innerhalb der Fehlergenauigkeit zu berechnen, wenn man abgesehen von rechnerischen Schwierigkeiten, eine genaue Vorstellung über die Verteilung der Hohlräume in der Glasschmelze hätte.

Diese Betrachtung zeigt, wie man sich die Edelgasdiffusion in einer Glasschmelze vorzustellen hat. Die Gasatome bewegen sich durch die Poren und deren Verästelungen nach Art einer KNUDSEN- oder HAGEN-POISEUILLE-Strömung. Wenn die Pore in Diffusionsrichtung zu Ende ist, muß sich das Gasatom durch die Schmelze hindurchbewegen wie durch eine Flüssigkeit der Zähigkeit η . So wechseln sich sowohl in Diffusionsrichtung als auch senkrecht dazu Bezirke ab, in denen die Bewegung durch Hohlräume und in denen sie durch eine zähe Schmelze erfolgt. So ist es erklärlich, daß die „Aktivierungsenergie“ der Diffusion in ihrem Wert zwischen den Werten für die Strömung in Poren und denen für Strömung durch eine Flüssigkeit mit der Zähigkeit η liegt. Die Aktivierungsenergie für die Löslichkeit des Gases in der Schmelze, die Diffusion durch die Schmelze und die Zähigkeit der Schmelze verhalten sich wie:

$$Q_L : Q_D : Q_\eta = 4,9^{[16]} : 14,37 : 99,45.$$

Die Tatsache, daß die Aktivierungsenergie der Diffusion näher bei der der Strömung liegt, kann vielleicht so gedeutet werden, daß die Diffusion im wesentlichen durch die Hohlräume erfolgt, während der Einfluß der Viskosität der Glasschmelze gegenüber der Strömung geringer ist.

In Abschnitt 2. war bereits im Vergleich mit anderen Werten [18] auf den Einfluß der Zähigkeit auf die Diffusion hingewiesen worden. Das dort verwendete Versuchsglas ($\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} = 26\%$) wies bei einer kleineren Aktivierungsenergie größere D -Werte auf, obwohl es im Vergleich zum hier verwendeten Glas gleiches Hohlraumvolumen (Löslichkeit) hatte. Wie aus [18] zu entnehmen ist, hatte jene Schmelze eine geringere Zähigkeit.

Bild 13 enthält in Kurven 2 und 3 die D -Werte dieser beiden Schmelzen. Extrapoliert man Kurve 2 zu höheren Temperaturen, so erreicht man bei etwa 1500 °C gleiche Diffusionskoeffizienten in beiden Schmelzen. Dies ist aber gerade der Punkt, an dem die Zähigkeiten beider Gläser etwa gleich geworden sind und in der Größenordnung von 10 Poisen liegen.

4. Zusammenfassung

Für das Schrumpfen von He-Blasen in Gasschmelzen wurde eine angenäherte, jedoch in bezug auf das Experiment brauchbare Lösung gefunden, in der sowohl die Diffusion als auch der Einfluß der Veränderlichkeit der Porengrenzen berücksichtigt wurden. Es wurde eine Apparatur erstellt, mit der das Schrumpfen einer künstlich in eine Glasprobe gebrachten He-Blase gemessen werden konnte.

Die theoretische Lösung beschreibt den experimentellen Verlauf genau bis etwa 80% des Heliums aus der Blase herausdiffundiert sind. Die in dem Temperaturbereich von 936 bis 1247 °C daraus bestimmten Diffusionskoeffizienten liegen zwischen 2,87 bis $9,66 \cdot 10^{-5}$ cm²/s, die Reproduzierbarkeit der Methode liegt bei $\pm 3\%$. Es lassen sich im einzelnen folgende Aussagen machen:

1. Nach dem Kurvenverlauf in den Bildern 4 bis 8 nimmt der Radius R direkt proportional der Zeit t ab, solange bis sich ein Fremdgas, das 3 bis 5% des gesamten Volumens ausmacht, störend bemerkbar macht.
2. Bei höherer Temperatur ist die Auflösungsgeschwindigkeit der He-Blasen größer, d. h. die Diffusion aus den Blasen größer.
3. Die He-Diffusion in Glasschmelzen verläuft nach dem Gesetz $D = D_0 \cdot e^{-Q/RT}$, d. h. $\log D$ gegen $1/T$ in °K ist linear. Die Aktivierungsenergie für das Versuchsglas beträgt 14,37 kcal/Mol.
4. Die Diffusion von Gasatomen durch eine Schmelze hängt mindestens von zwei Faktoren ab, dem Hohlraumvolumen (Löslichkeit) und der Viskosität der Schmelze. Bei einer modellmäßigen Vorstellung ist sie als ein Strom aufzufassen, der verschiedene Widerstände, die hintereinander und parallel geschaltet sind, überwinden muß. Dabei handelt es sich sowohl um Strömungswiderstände (Transport durch Poren und Hohlräume) als auch um Widerstände nach Art der Bewegung einer Kugel durch eine Flüssigkeit mit der Zähigkeit η . Die wichtigste Rolle bei der He-Diffusion scheint das Hohlraumvolumen und die Porenstruktur innerhalb der Glasschmelze zu spielen, daneben, in zweiter Linie, die Zähigkeit der Schmelze.
5. Die diffusionsbedingte Kontraktion einer Gasblase hat sich damit als eine brauchbare und empfindliche Methode zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten auch von Edelgasen in Glasschmelzen erwiesen. Die untere Grenze der Nachweisempfindlichkeit liegt bei einer Änderung von 10^{-8} cm³ Gas/g Schmelze.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. SCHOLZE begonnen. Ihm und Herrn Prof. Dr. A. DIETZEL sei an dieser Stelle für ihre Förderung gedankt.

5. Schrifttum

- [1] VILLARD, P.: Sur la perméabilité de la silice fondue pour l'hydrogène. C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. **130** (1900) S. 1752.
- [2] ESCHBACH, H. L.: Diffusion und Löslichkeit von Gasen in verschiedenen Gläsern. Glas-Instrum.-Techn. **5** (1961) S. 181–184, S. 257–258, 260–262. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 363.]
- [3] DOREMUS, R. H.: Diffusion in non-crystalline silicates. In: J. D. MACKENZIE: Modern Aspects of the Vitreous State vol. 2. London: Butterworths 1962. S. 1–71.
- [4] WILLIAMS, E. L.: Diffusion studies on glass. Glass Ind. **43** (1962), S. 113–117, 186–191, 257–261, 394–395, 402, 437–440. [Ref. Glastechn. Ber. **36** (1963), S. 134.]
- [5] 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.]
- [6] GREENE, C. H. und KITANO, I.: The rate of solution of oxygen bubbles in commercial glasses. Glastechn. Ber. **32 K** (1959), V/44-V/48.
- [7] KITANO, I. und GREENE, C. H.: On the solution of oxygen bubbles in commercial glasses. J. ceram. Assoc. Jap. **69** (1961), S. 11–16.
- [8] CABLE, M.: A study of refining. 2. Mechanisms of refining. Glass Technol. **2** (1961), Nr. 2, S. 60–70. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 259.]
- [9] IZUMITANI, T. und TERAI, R.: Formation and growth of bubbles in the process of glass melting. In: Advances in Glass Technology (Technical Papers of the VI. Intern. Congress on Glass, Washington, USA, 1962). New York: Plenum Press 1962. S. 205–216. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 267.]
- [10] SCHOLZE, H.: Das Verhalten von Gasblasen, insbesondere von Wasserdampfblasen in Glasuren. Ber. Dtsch. Keram. Ges. **39** (1962) S. 162–167.
- [11] 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.]
- [12] DIETZEL, A. und BRÜCKNER, R.: Ein Fixpunkt der Zähigkeit im Verarbeitungsbereich der Gläser. Schnellbestimmung des Viskositäts-Temperatur-Verlaufes. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 73–79.
- [13] CRANK, J.: The mathematics of diffusion. Oxford: Clarendon Press 1957.
- [14] KAMKE, E.: Differentialgleichungen, Lösungsmethoden und Lösungen. I. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1959. S. 329.
- [15] EPSTEIN, P. S. und PLESSET, M. S.: On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions. J. Chem. Phys. **18** (1950), Nr. 11, S. 1505–1509.
- [16] MULFINGER, H. O.: Private Mitteilung.
- [17] COENEN, M.: Private Mitteilung.
- [18] MULFINGER, H. O. und SCHOLZE, H.: Löslichkeit und Diffusion von Helium in Glasschmelzen. II. Diffusion. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 495–500.
- [19] 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.
- [20] GEIGER, H. und SCHEEL, K.: Handbuch der Experimentalphysik 4/4. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1932. S. 525. (41 703)

DK 620.193.56:666.11.01:620.193.4

Über die Heißauslaugung von Silicatgläsern durch hochverdünnte Säuren*)

VON ERNST WIEGEL, Braunschweig

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig)

(Eingegangen am 28. Oktober 1964)

An zahlreichen Natronkalk- und Borosilicatgläsern der I. bis IV. hydrolytischen Klasse wurde festgestellt, daß bei der Heißauslaugung der Glasoberfläche durch hochverdünnte Säuren bis zum p_H -Endwert 5,8 wesentlich geringere Basenmengen abgegeben werden als bei gleicher Auslaugung durch reines Wasser im p_H -Bereich von 5,8 bis in das alkalische Gebiet. Noch größere Erniedrigungen der Auslaugwerte durch geringe Säurezugaben wurden bei der Heißauslaugung solcher Silicatgläser durch Neutralsalzlösungen beobachtet. Die schwach sauer ausgelaugten Glasoberflächen zeigen mit zunehmender Auslaugung eine sich verstärkende Vergütung, d. h. eine erhöhte Wasserbeständigkeit. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß bei Heißauslaugungsverfahren — z. B. dem Autoklavenverfahren zur Prüfung der Wasserbeständigkeit von Glas — die mit Säurevorgabe auslaugen, für viele Gläser fehlerhafte d. h. zu günstige Ergebnisse erhalten werden.

Die Heißauslaugung von Alkalisilicatgläsern durch hochverdünnte Säuren ist nicht nur wissenschaftlich von Interesse, sondern auch praktisch und prüftechnisch von Bedeutung. Hier ergab sich im Zusammenhang mit der Ausarbeitung eines neuen Autoklavenverfahrens [1] zur Prüfung der Wasserbeständigkeit von Glasgefäßen für pharmazeutischen Gebrauch die Frage, ob die Basenabgabe bei der Heißauslaugung von Gläsern der I. bis IV. hydrolytischen Klasse die gleiche ist, wenn man einerseits neutrales Wasser, andererseits angesäuertes Wasser als Auslaugflüssigkeit benutzt. Denn in anderen Staaten, wie England, Österreich und der Schweiz [2], nimmt man aus Vereinfachungsgründen die Prüfung von Ampullen und Flaschen mit angesäuertem Wasser vor, d. h. mit destilliertem Wasser, dem man, je nach der zu prüfenden Glassorte und Gefäßgröße, bestimmte Mengen Säure zusetzt. Ein gleichzeitig zugegebener Säure-Basenindikator zeigt dann durch Eintreten oder Ausbleiben eines Farbumschlages während der Auslaugung an, ob die Basenabgabe des Glases zu hoch liegt oder nicht. Auch in Deutschland war für die Prüfung von Arzneiflaschen zunächst ein solches Autoklaven-

verfahren mit Säurevorgabe als Ja-Nein-Test zur Normung vorgesehen, da auch hier von pharmazeutischer Seite ein möglichst einfaches Prüfverfahren gewünscht wurde.

Dem Auslaugungsverfahren mit Säurevorgabe liegt wissenschaftlich die ziemlich allgemein vertretene Auffassung zu Grunde, daß bei der Heißauslaugung von Glasoberflächen durch angesäuertes Wasser, d. h. hochverdünnte Säuren, praktisch die gleichen Basenmengen abgegeben werden wie durch neutrales Wasser. Eine Überprüfung dieser Grundvoraussetzung durch den Verfasser führte zu der überraschenden Feststellung [3], daß diese entscheidende Voraussetzung bei vielen Flaschen- und Apparategläsern nicht zutrifft, daß vielmehr durch angesäuertes Wasser von p_H -Werten 3,0 bis 5,8, wider Erwarten, wesentlich geringere Basenmengen aus den gebräuchlichen Silicatgläsern der I. bis IV. hydrolytischen Klasse ausgelaugt werden als durch neutrales Wasser. Nach allgemeinen chemischen Gesichtspunkten würde

*) Vortrag auf der Sitzung des Fachausschusses I der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft am 23. April 1964 im Max-Planck-Institut für Silikatforschung in Würzburg.