

Dampfdrücke von Glasschmelzen des Mischalkalisystems $\text{Na}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Von Nassib Kassis, Marburg, und Günther Heinz Frischat, Clausthal-Zellerfeld

(Vortrag auf der 54. Glastechnischen Tagung am 13. Mai 1980 in Aachen)

(Mitteilung aus der Arbeitsgruppe Glas, Lehrstuhl für Glas und Keramik, Technische Universität Clausthal)

(Eingegangen am 12. November 1980)

An fünf Glasschmelzen aus dem Mischalkalisystem $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O}) \cdot 3 \text{SiO}_2$ wurden mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmethode die Dampfdrücke zwischen 1150 und 1300 °C gemessen. Die Meßapparatur bestand aus Knudsenzelle, Thermowaage und Hochtemperatur-Hochvakuumofen. Der Gewichtsverlust infolge Verdampfung wurde kontinuierlich registriert, die so erhaltenen spezifischen Verdampfungsraten lagen zwischen $3 \cdot 10^{-6}$ und $300 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Das Mischalkalisystem wurde auf ein quasibinäres System mit SiO_2 als inerter Komponente zurückgeführt, und es wurden die effektiven Aktivitätskoeffizienten für Na_2O und Rb_2O berechnet. Damit wurden die Aufteilung in partielle

Verdampfungsraten und die Berechnung der Partialdrücke von Natrium und Rubidium und der Gesamtdrücke möglich, die etwa zwischen $5 \cdot 10^{-2}$ und 3 Pa lagen. Mikrosondenanalysen des auf einem Träger aufgefangenen Effusats aus den Schmelzen bestätigten die Vorgehensweise qualitativ.

In den Mischschmelzen wird der Verdampfungsprozeß anteilmäßig stärker durch Rb_2O als durch Na_2O bestimmt. Rb_2O ist auch im wesentlichen für die nichtlineare Abhängigkeit der Verdampfung als Funktion der Konzentration verantwortlich. Die ermittelten thermodynamischen Größen weisen aber aus, daß die Abweichung vom idealen Verhalten nicht sehr stark ausgeprägt ist.

Vapour pressures of glass melts in the mixed alkali system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

The vapour pressures of five glasses in the mixed alkali system $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O}) \cdot 3 \text{SiO}_2$ were measured by the Knudsen effusion method between 1150 and 1300 °C. The apparatus comprised the Knudsen cell, thermobalance and high temperature high vacuum furnace. Weight loss was recorded continuously and the specific rates of evaporation lay between 3 and 300 microgram $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. The mixed alkali system was treated as a pseudo-binary system with silica as an inert component and the effective activity coefficients of Na_2O and Rb_2O calculated. Thereby the distribution into partial volatilization rates became possible as well as the

calculation of partial pressures of sodium and rubidium and of the total pressure which layed between about $5 \cdot 10^{-2}$ and 3 Pa. Microprobe analysis of the effusate trapped on a sample carrier confirmed the foregoing qualitatively.

Evaporation from mixed melts was determined more by Rb_2O than by Na_2O . The Rb_2O is also fundamentally responsible for the non-linear dependence of volatilization on composition. The obtained values of the thermodynamic parameters show that the deviations from ideal behaviour are not very marked.

Tensions de vapeur des fontes de verre du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Les tensions de vapeur de cinq fontes $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O}) \cdot 3 \text{SiO}_2$ sont mesurées entre 1150 et 1300 °C par la méthode d'effusion de Knudsen. L'appareil de mesure est constitué d'une cellule de Knudsen, d'une thermobalance et d'un four à haute température, sous ultra-vide. La perte de masse par suite de la vaporisation est enregistrée en continu. Les vitesses de vaporisation par unité de surface se situent entre $3 \cdot 10^{-6}$ et $300 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Ce système est ramené à un système quasi-binaire avec SiO_2 comme constituant inerte et l'on calcule les coefficients d'activité effectifs de Na_2O et Rb_2O , ce qui permet d'attribuer une vitesse de

vaporisation partielle à chacun des constituants et de calculer les tensions de vapeur de sodium et rubidium et les pressions totales qui se situent entre $5 \cdot 10^{-2}$ et 3 Pa. Les analyses à la microsonde des effusats des fontes piégés sur un support confirment qualitativement le processus.

Dans ce système, Rb_2O se vaporise davantage que Na_2O et est principalement responsable de la variation non linéaire de la vaporisation en fonction de la concentration. Les grandeurs thermodynamiques obtenues montrent que ce système n'est pas très éloigné d'un comportement de mélange idéal.

Es gibt viele Hinweise darauf, daß beim Glasschmelzprozeß verschiedene Bestandteile die Schmelze als Dampf verlassen können. Dies hat große technologische Probleme zur Folge, z. B. durch Veränderung der Zusammensetzung, Beeinflussung der Homogenität, Verlust von Rohstoffen, Korrosion der Schmelzanlagen, Belastung der Umwelt u. a. Daher gibt es auch viele Arbeiten, die sich mit diesen Problemen befassen, insbesondere liegt eine umfangreiche Literatur über das Studium von Verflüchtigungs- bzw. Verdampfungsprozessen vor, z. B. [1 bis 4]. Materialkennwerte sind dadurch allerdings nicht zu erhalten, denn diese können nur

unter thermodynamisch definierten Bedingungen einer Dampfdruckbestimmung im Gleichgewichtszustand erzielt werden. Solche Arbeiten liegen allerdings bisher noch in geringer Zahl vor [5 bis 8]. Für andere Wissenschaftsgebiete gibt es demgegenüber bereits Tabellenwerke [9].

In der Dampfphase über entsprechend zusammengesetzten Glasschmelzen findet man Alkaliverbindungen, Borsäure und Borate, Blei und seine Verbindungen und gegebenenfalls auch andere Schwermetalle. Die Atmosphäre über der Glasschmelze ist für den Verdampfungsprozeß von Bedeutung, ebenfalls die Strömungsgeschwindigkeit

der Flammengase. Kieselsäure und Erdalkalioxide wurden bisher unter den Bedingungen technischer Schmelzprozesse noch nicht in nennenswertem Maße in der Dampfphase nachgewiesen, was darauf hindeutet, daß diese Komponenten ein stabiles Netzwerk selbst im Schmelzzustand ausbilden.

Der Verdampfungsprozeß aus Glasschmelzen ist, insbesondere unter technischen Bedingungen, sehr komplex. Um die Grundvorgänge verstehen zu können, ist es nötig, die Untersuchungen unter Einschränkung der möglichen Parameter auszuführen. Die Untersuchungen werden an Schmelzen des Mischalkalisystems $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O}) \cdot 3 \text{SiO}_2$ durchgeführt, dessen Hochtemperaturverhalten bezüglich der Eigenschaften Oberflächenspannung, Dichte, Viskosität und thermische Ausdehnung bereits in früheren Arbeiten studiert wurde [10 und 11]. Das gesamte System kann als Modell angesehen werden, das aber wegen der Beteiligung zweier Alkalien an der Verdampfung in der thermodynamischen Behandlung bereits relativ aufwendig ist.

1. Experimentelles

1.1. Untersuchte Glasschmelzen

Es wurden sechs verschiedene Zusammensetzungen aus dem System $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O}) \cdot 3 \text{SiO}_2$ für die Untersuchungen ausgewählt. Tabelle 1 enthält Zusammensetzungen, T_g -Werte und Dichten bei 20 °C. Nach dem Erschmelzen aus Quarzsand, Soda (p.a.) und Rubidiumcarbonat (p.a.) bei 1300 °C im Naber-Ofen (Pt/Au4-Tiegel) wurden die Schmelzen 30 min bei 1450 °C gerührt (homogenisiert) und anschließend 60 min bei 1450 °C gehalten, um sie blasenfrei zu erhalten.

Für die Dampfdruckmessungen war es notwendig, die Schmelzen in einem gesonderten Arbeitsgang zu entgasen. Dazu wurden die Gläser in eine Platinzelle eingebracht, die mit einem Deckel, der eine Öffnung von 1,5 mm Durchmesser hatte, verschlossen werden konnte. Die Entgasung fand auf der Thermowaage (siehe Abschnitt 1.2.2.) statt und konnte thermogravimetrisch verfolgt werden. Nach

Tabelle 1. Zusammensetzungen (Stoffmengengehalt in %) der untersuchten Schmelzen des Systems $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O}) \cdot 3 \text{SiO}_2$. $\gamma_{\text{Rb}} = [\text{Rb}_2\text{O}]/([\text{Rb}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}])$, T_g = Transformationstemperatur, ρ = Dichte bei 20 °C

Schmelze Nr.	γ_{Rb}	[Na ₂ O]	[Rb ₂ O]	[SiO ₂]	T_g in °C	ρ in g cm ⁻³
1	0	25	—	75	470	2,43
9	0,1	22,5	2,5	75	451	2,49
11	0,3	17,5	7,5	75	440	2,63
3	0,5	12,5	12,5	75	437	2,68
14	0,7	7,5	17,5	75	458	2,88
8	1	—	25	75	518	3,00

umfangreichen Vorversuchen erwies sich folgendes Programm als geeignet:

- Um Oberflächenadsorbate zu entfernen, wurde die aus einem Glasstück bestehende Probe bei 400 °C und $6,6 \cdot 10^{-4}$ Pa 12 h lang ausgeheizt.
- Der Druck im Probenraum wurde durch Einleiten von trockener Luft auf 1,3 Pa erhöht.
- Mit 100 K/min wurde auf 1400 °C aufgeheizt.
- Der Druck wurde wieder auf $6,6 \cdot 10^{-4}$ Pa eingestellt. Die einsetzende Entgasung wurde fortgeführt, bis die Gewichtsanzeige der Waage sich stabilisiert hatte, Dauer etwa 15 min.
- Mit einer Abkühlrate von 25 K/min wurde auf 900 °C abgekühlt und mit trockener Luft geflutet.
- Die Heizung wurde abgeschaltet.

Die so evakuierten Schmelzen zeigten minimale Kriech- und Reboileffekte. Die Verschiebung der Zusammensetzung durch gleichzeitig stattfindende Alkaliverdampfung war gering.

1.2. Dampfdruckmeßmethode

1.2.1. Allgemeines

Es gibt verschiedene Methoden zur Bestimmung von Dampfdrücken bei höheren Temperaturen, z. B.:

- Mitführungsmethode,
- Langmuirmethode (freie Verdampfung),
- massenspektrometrische Methode,
- Torsions-Effusionsmethode und
- Knudsen-Effusionsmethode.

Die massenspektrometrische Methode [6 und 7] und die Knudsen-Effusionsmethode [5] sind bereits erfolgreich auch bei Glasschmelzen angewendet worden, die Mitführungsmethode hat aber bisher offensichtlich noch nicht den erwarteten Erfolg gezeigt, obwohl diese Methode den Vorteil hätte, Dampfdrücke auch in beliebigen Atmosphären bestimmen zu können [4].

Für diese Untersuchungen wurde eine Knudsen-Effusionsapparatur verwendet, bestehend aus Knudsenzelle, Thermowaage und Hochtemperatur-Hochvakuumofen. Die Knudsen-Effusionsraten konnten bei simultaner und kontinuierlicher Registrierung von Gewicht, Temperatur und Außendruck bestimmt werden. In einigen Fällen konnten mit einer besonderen Anordnung auch kondensierte Schichten aus dem Effusat gewonnen werden.

1.2.2. Geräte

Für die Durchführung der Experimente wurde ein Mettler-Thermoanalyzer TA-I verwendet. Das Betriebsvakuum betrug $6,6 \cdot 10^{-4}$ Pa. Die Temperatur konnte in einem Hochtemperaturofen zwischen 1150 und 1300 °C auf ± 5 K genau eingestellt werden. Die auf einem Tiegelträger befindliche Knudsenzelle

(Bild 1) wurde mittels Stecker auf das Waagensystem der Thermowaage aufgesetzt.

In einem gesonderten Arbeitsgang konnten auf einer mit flüssigem N_2 gekühlten Kondensiertrommel, auf der sich Streifen aus Aluminium befanden, Effusatschichten von einigen μm Dicke hergestellt werden. Durch ein Shutterssystem wurde der Molekularstrahl von den Umgebungsgasen ausgeblendet. Die Kondensatschichten zeigten ein gleichmäßig verteiltes, feinkörniges Gefüge. Details hierzu finden sich in [12].

1.2.3. Knudsenzelle

Die Knudsenzellen wurden aus Platinblech, Dicke 0,2 bis 0,3 mm, hergestellt. Die Zellen sind zylindrisch, Höhe 20, Durchmesser 15 mm. Boden und Deckel sind mit dem Zylinder dicht verschweißt. Etwa 2 g der gemäß Abschnitt 1.1. vorbereiteten Glasprobe wurden vor dem Schweißen des Deckels in die Zelle eingebracht. Beim Schweißen des Deckels muß der mit der Probe gefüllte Zellenteil ständig gekühlt werden, auch muß eine mögliche Verunreinigung der Probe vermieden werden. Die Knudsenöffnung wurde mit Hilfe einer Präzisionsbohrmaschine gebohrt. Versuche ergaben, daß eine Öffnung von 0,80 mm Durchmesser für diese Untersuchungen am geeignetsten war. Durch Blindversuche konnte festgestellt werden, daß die Verdampfungsraten der Platin-Knudsenzelle einschließlich Tiegelträger vernachlässigbar klein waren, z. B. betrug die Verdampfungsrates bei 1300°C nur $2,1 \cdot 10^{-8} \text{ g s}^{-1}$. Versuche mit einer Pt/Au4-Legierung als Material für die Knudsenzelle zeigten demgegenüber Verdampfungsraten in der Größenordnung wie aus den Schmelzen. Dieses Material war also nicht geeignet.

Die Anlage wurde mit 99,998%igem Kupfer geeicht. Dazu wurden Al_2O_3 -Zellen verwendet. Die ermittelten Werte zeigen gute Übereinstimmung mit Literaturdaten, was darauf hinweist, daß die Knudsenöffnung ideal ist und eine Korrektur mit dem sogenannten Clausingfaktor (siehe Abschnitt 2.) nicht notwendig ist.

1.2.4. Messung der Effusionsraten

Für alle untersuchten Glasschmelzen wurden die Versuche unter konstant gehaltenen Bedingungen ausgeführt. Bild 2 zeigt einen Ausschnitt aus einem Thermogramm für die $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{ SiO}_2$ -Schmelze. Man kann daraus erkennen, daß die Verdampfungsraten dm/dt ($m = \text{Masse}$, $t = \text{Zeit}$) bei gegebener Temperatur mit der Zeit konstant bleiben. Auch sind die verdampften Mengen so klein, daß sich die Zusammensetzung der Schmelze nicht ändert. Dies konnte auch durch eine Untersuchung des Glases nach Beendigung des Verdampfungsversuchs mit Hilfe einer Elektronenstrahlmikrosonde nachgewiesen werden. Diese Befunde deuten darauf hin, daß in der Knudsenzelle Gleichgewicht zwischen Schmelze und

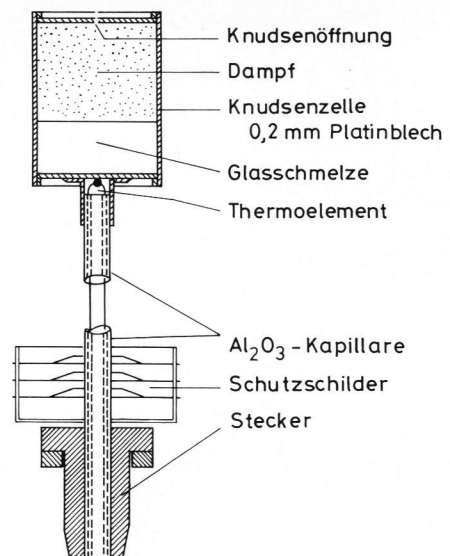


Bild 1. Schematische Darstellung des Tiegelträgers mit Knudsenzelle.

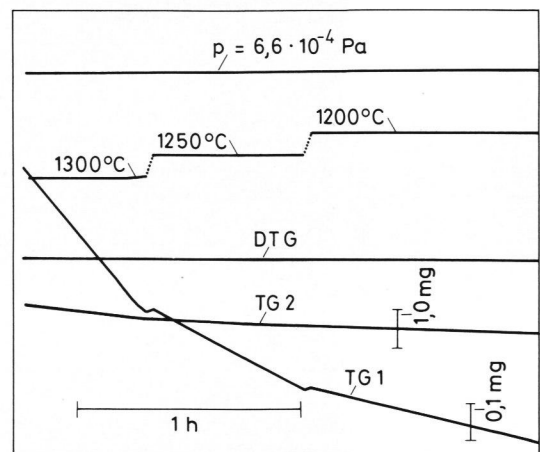


Bild 2. Ausschnitt aus einem Thermogramm zur Bestimmung der Effusionsrate einer $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{ SiO}_2$ -Schmelze (Demonstrationsversuch).

Dampf herrschte, eine sehr wichtige Vorbedingung für diese Art von Messungen. Bild 3 zeigt die spezifischen Verdampfungsraten für alle untersuchten Glasschmelzen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Werte lagen zwischen etwa $3 \cdot 10^{-6}$ und $300 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

An vier Zusammensetzungen wurden auch Versuche zur freien Verdampfung bei 1200°C und $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ ausgeführt. Als Probenträger dienten Platinschalen mit einem Durchmesser von 7 und einer Höhe von 3 mm. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 angegeben. Bei diesen Versuchen machte sich mit fortschreitender Zeit die Verarmung an Alkalien infolge Verdampfung sehr bald bemerkbar.

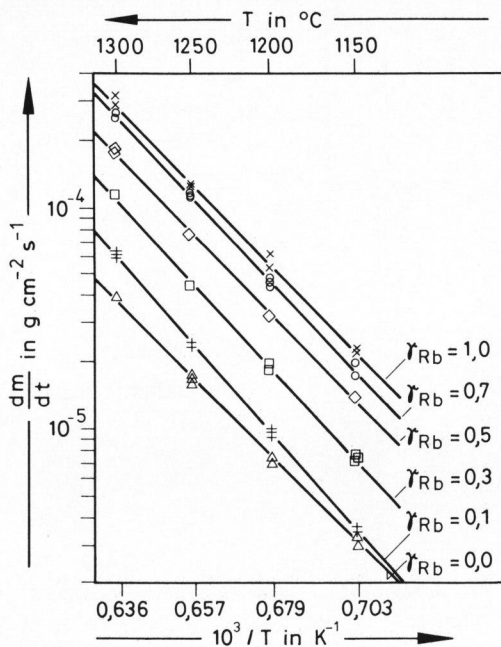


Bild 3. Spezifische Verdampfungsraten der Schmelzen aus dem System $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O}) \cdot 3 \text{SiO}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur mit dem Molenbruch als Parameter.

Tabelle 2. Versuche zur Langmuir-Verdampfung (freie Verdampfung), $\vartheta = 1200^\circ\text{C}$, Außendruck $p = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$

Schmelze Nr.	γ_{Rb}	$(\text{dm}/\text{dt})_{\text{fr}}$ in $10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
1	0	2,60
11	0,3	18,7
3	0,5	31,7
8	1	54,6

2. Thermodynamische Grundlagen

In einer geschlossenen Zelle stellt sich Gleichgewicht zwischen Dampf und verdampfender Substanz ein [13 bis 15]. Dabei ist die Anzahl der Teilchen, die die Oberfläche pro Zeiteinheit verlassen, gleich der Anzahl der Teilchen, die zur Oberfläche zurückkehren. Annähernd gilt dies auch noch für eine Zelle mit kleiner Öffnung A_K , falls die Schmelzoberfläche $A_S > 100 A_K$ ist. Für eine ideale Knudsenöffnung gilt bei Auftreten mehrerer Verdampfungsprodukte für den Partialdruck p_i der Komponenten i

$$p_i = \frac{\text{dm}_i}{\text{dt}} \cdot \frac{1}{A_K} \left(\frac{2 \pi RT}{M_i} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

wobei dm_i/dt = Effusionsrate der Komponente i , R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur, M_i = Molekulargewicht der Spezies i . Der Totaldruck ergibt sich nach dem Gesetz von Dalton zu

$$p = \sum_i p_i. \quad (2)$$

Die Partialdrücke und der Gesamtdruck lassen sich bestimmen, falls die Effusionsraten dm_i/dt und die Molekulargewichte der auftretenden Dampfspezies bekannt sind. Falls die Knudsenöffnung nicht ideal ist, muß in Gleichung (1) die Effusionsfläche A_K durch die effektive Fläche $C \cdot A_K$, C = Clausingfaktor, ersetzt werden.

Für Gleichgewichtsverdampfung gilt das Clausius-Clapeyronsche Gesetz

$$\frac{\text{dln } p}{\text{d}(1/T)} = - \frac{\Delta H_{\text{Ver}}}{R}, \quad (3)$$

wobei ΔH_{Ver} = molare Verdampfungsenthalpie bedeutet. In integrierter Form erhält man aus Gleichung (3)

$$\text{ln } p = A + \frac{B}{T} \quad (4)$$

mit A , B = Konstanten. Aus der Steigung der Geraden $\text{ln } p = f(1/T)$ läßt sich also ΔH_{Ver} berechnen. Aus

$$\Delta G = \Delta H_{\text{Ver}} - T \Delta S_{\text{Ver}}, \quad (5)$$

wobei ΔG = molare freie Enthalpie und ΔS_{Ver} = molare Verdampfungsentropie, ergibt sich, da $\Delta G = 0$ bei eingestelltem Gleichgewicht, konstantem Druck und konstanter Temperatur

$$\Delta S_{\text{Ver}} = \frac{\Delta H_{\text{Ver}}}{T}. \quad (6)$$

Für das Gleichgewicht in einem Mehrkomponentensystem mit idealem Verhalten gilt

$$\bar{V}_i = V_i^0 \quad (7)$$

und $\Delta H_{\text{Misch}} = 0$, wobei \bar{V}_i = partielles Volumen der Komponente i , V_i^0 = Molvolumen im reinen Zustand und ΔH_{Misch} = molare Mischungsenthalpie. Weiter gilt das Raoult'sche Gesetz

$$p_i = x_i \cdot p_i^0; \quad (8)$$

x_i = Molenbruch der Komponente i und p_i^0 = Druck von i im reinen Zustand. Für eine Mischung aus zwei Komponenten läßt sich der Gesamtdruck über der Lösung durch

$$p = x_1 p_1^0 + (1-x_1) p_2^0 \quad (9)$$

beschreiben. Ist das Mehrkomponentensystem real, so müssen die Molenbrüche durch die Aktivitäten *a* ersetzt werden:

$$a \equiv f \cdot x, \tag{10}$$

wobei *f* = Aktivitätskoeffizient, er beschreibt die Abweichung vom idealen Verhalten. Das erweiterte Raoult'sche Gesetz lautet dann

$$p_i = x_i f_i p_i^0, \tag{11}$$

und für eine Mischung aus zwei Komponenten gilt für die weiterhin als ideale Gasmischung anzusehende Gasphase

$$p = x_1 f_1 p_1^0 + (1-x_1) f_2 p_2^0. \tag{12}$$

Da der Druck über einer im thermischen Gleichgewicht befindlichen Zweikomponentenmischung gemäß Gleichung (1) den spezifischen Verdampfungsraten proportional ist, kann man Gleichung (12) umschreiben zu

$$m'(x) = x_1 f_1 m_1^0 + (1-x_1) f_2 m_2^0, \tag{13}$$

wobei *m'* = *dm* · *A_K* die Gesamtverdampfungsrate der Mischung *m'(x)* an der Stelle *x* bzw. der reinen Komponenten *m₁⁰* bzw. *m₂⁰* darstellt. Andererseits gilt nach der Gleichung von Gibbs-Duhem für die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von der Zusammensetzung

$$\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1} = - \frac{(1-x_1)}{x_1} \cdot \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_1}. \tag{14}$$

Sind diese Aktivitätskoeffizienten bekannt, so lassen sich noch folgende thermodynamischen Größen ermitteln:

$\overline{\Delta G^E}$ = molare freie Überschuss-Mischungsenthalpie,
 $\overline{\Delta S^E}$ = molare Überschuss-Mischungsentropie und
 $\overline{\Delta H_{\text{Misch}}}$ = molare Mischungsenthalpie ($\overline{\Delta H_{\text{Misch}}} = \overline{\Delta H^E}$, da $\Delta H_{\text{ideal}} = 0$).

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten

In Bild 3 waren die spezifischen Verdampfungsraten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt worden, Bild 4 zeigt diese Werte in Abhängigkeit von der Konzentration im System (Na₂O + Rb₂O) · 3 SiO₂. Der Kurvenverlauf ist S-förmig, was auf eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit hinweist.

Für die weitere Behandlung wird das System (Na₂O + Rb₂O) · 3SiO₂ als ein quasibinäres System aufgefaßt. Lediglich die Alkalioxide Na₂O und Rb₂O

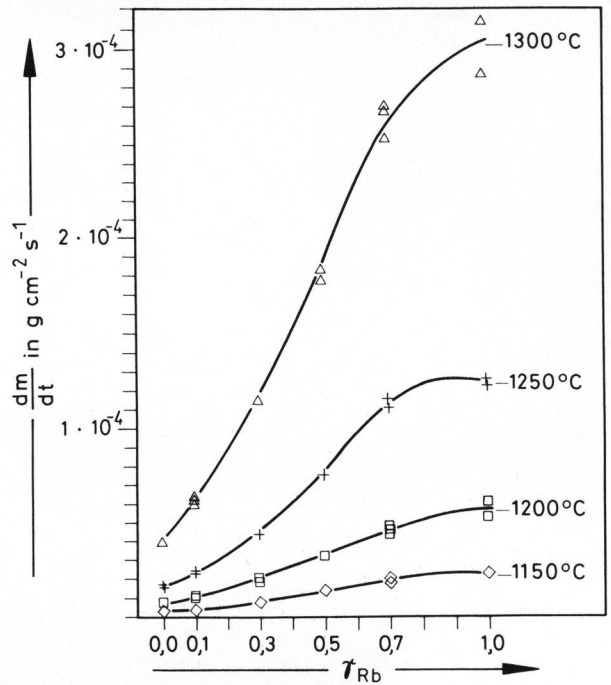


Bild 4. Spezifische Verdampfungsraten der Mischschmelzen in Abhängigkeit von der Konzentration mit der Temperatur als Parameter.

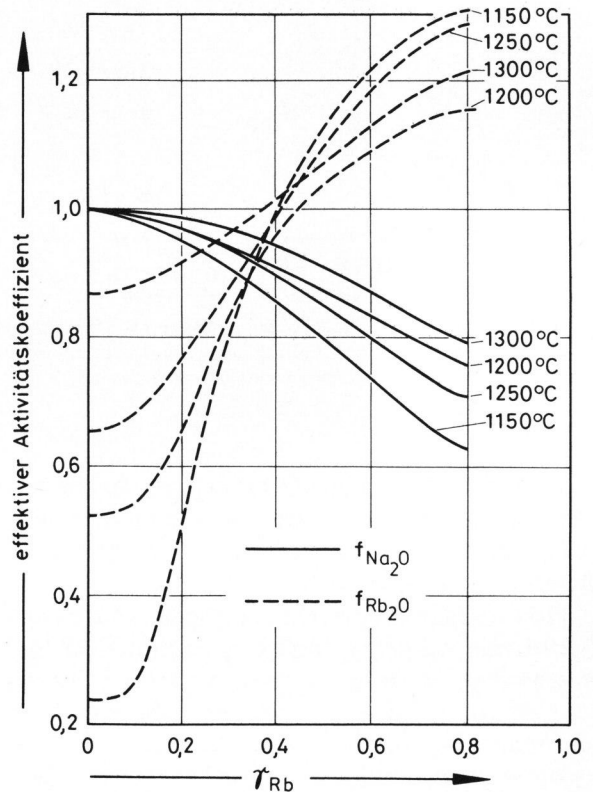
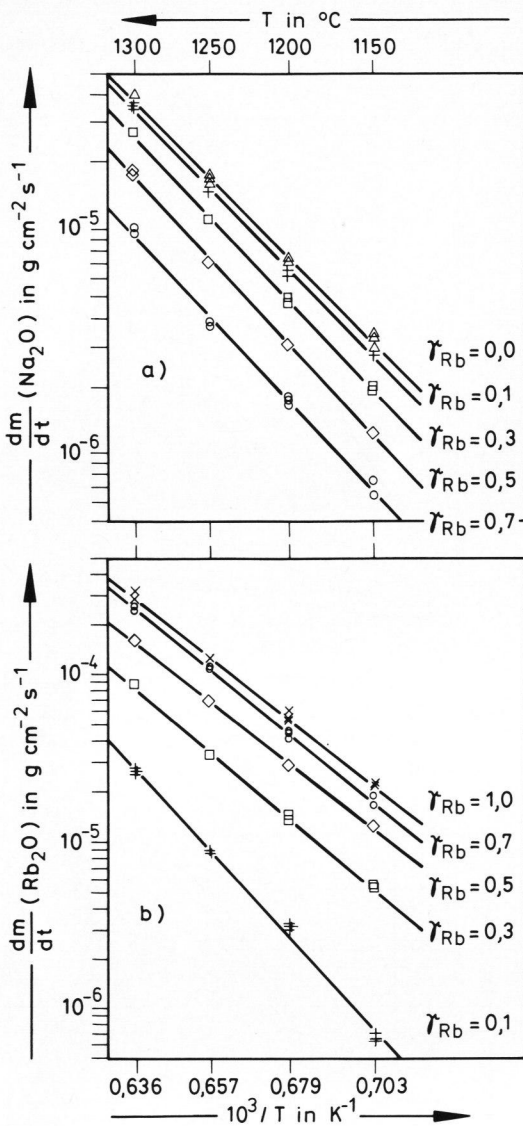


Bild 5. Verlauf der näherungsweise berechneten effektiven Aktivitätskoeffizienten für Na₂O und Rb₂O in den Mischschmelzen.

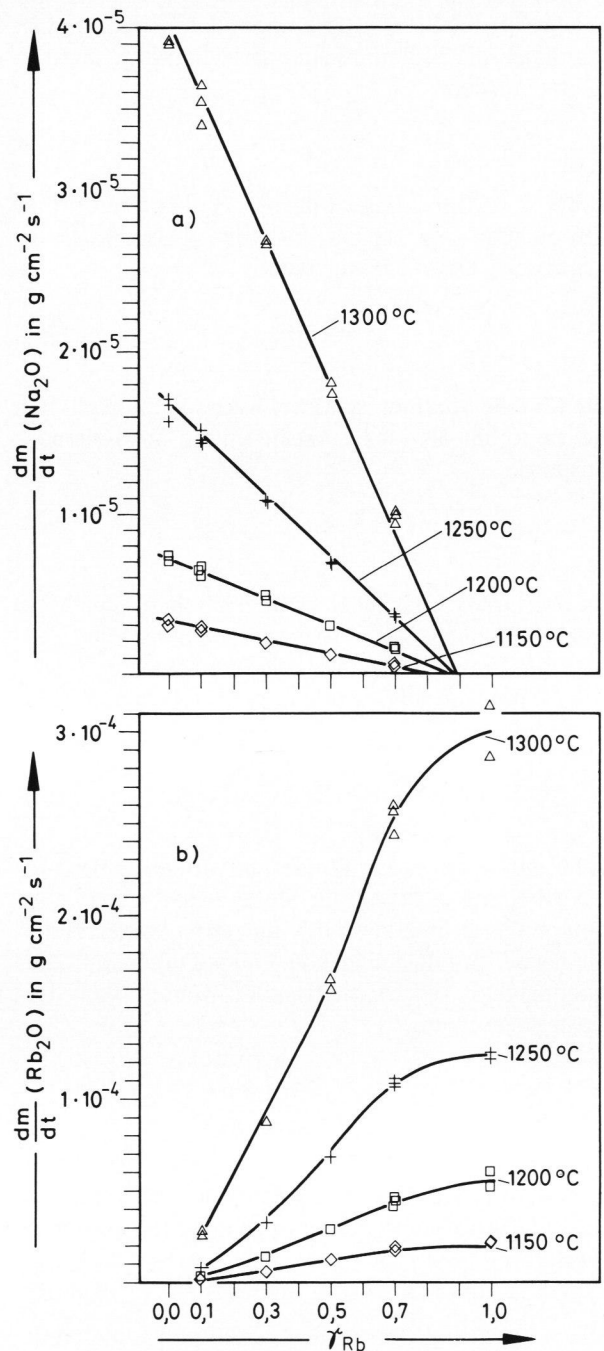
können die Schmelzen infolge Verdampfung verlassen, der Netzwerkbildner SiO₂ ist stabil, ein Hinweis für seine Beteiligung an der Verdampfung konnte nicht gefunden werden. Selbstverständlich beeinflusst



Bilder 6a und b. Partielle Verdampfungsraten von Na₂O und Rb₂O der Mischschmelzen in Abhängigkeit von der Temperatur mit dem Molenbruch als Parameter; a) Na₂O, b) Rb₂O.

er durch seine Anwesenheit auch den Verdampfungsprozeß der Alkalioxide, daher sind die im folgenden berechneten Aktivitätskoeffizienten lediglich als effektive Werte anzusehen.

Das Verfahren zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von Na₂O und Rb₂O für die Mischalkalischmelzen stützt sich auf eine Arbeit von Carlson und Colburn [16]. Es ermöglicht die näherungsweise Bestimmung der f-Werte ohne Kenntnis der Gleichgewichtszusammensetzung Flüssigkeit-Dampf. Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, daß in der Umgebung einer reinen Komponenten ihr Aktivitätskoeffizient bei 1 liegt. Diese Berechnung wurde schrittweise unter Anwendung der Gleichungen (13) und (14) unter Zugrundelegen der experimentell ermittelten spezifischen Verdampfungsraten ausgeführt. Bild 5 zeigt die so ermittelten f-Werte. $f_{\text{Na}_2\text{O}}$ weicht nicht sehr stark von 1 ab, $f_{\text{Rb}_2\text{O}}$ ist für kleine



Bilder 7a und b. Partielle Verdampfungsraten von Na₂O und Rb₂O der Mischschmelzen in Abhängigkeit von der Konzentration mit der Temperatur als Parameter; a) Na₂O, b) Rb₂O.

γ_{Rb} -Werte deutlicher von 1 verschieden. Die experimentellen Fehler, die in diese Bestimmung mit eingehen, sind allerdings relativ groß, so daß eine mögliche Temperaturabhängigkeit der Werte nicht in allen Fällen ganz gesichert ist.

Unter Zugrundelegen dieser näherungsweise bestimmten effektiven Aktivitätskoeffizienten können nun die spezifischen Gesamtverdampfungsraten der Bilder 3 und 4 in die partiellen Verdampfungsraten für Na₂O und Rb₂O umgerechnet werden. In den Bildern 6a und b sowie 7a und b sind diese Werte in

Tabelle 3. Vergleich der Rubidium-Intensitätsverhältnisse verschiedener Aufdampfschichten mit den Verhältnissen der Dampfdrücke bei den angegebenen Konzentrationen

ϑ in °C	1150	1200	1250	1300
$P_{\gamma_{Rb(0,3)}} / P_{\gamma_{Rb(0,5)}}$	0,44	0,46	0,48	0,56
$I_{\gamma_{Rb(0,3)}} / I_{\gamma_{Rb(0,5)}}$	0,42	0,45	0,50	0,53

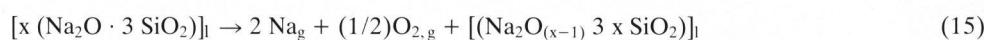
Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration zu finden.

Das System (Na₂O + Rb₂O) · 3 SiO₂ ist ein ternäres System, es wurde hier auf Grund der Tatsache, daß nur die Alkalioxide flüchtig sind, auf ein quasibinäres System zurückgeführt. Es erhebt sich daher die Frage, wie sinnvoll dieses Vorgehen und wie gerechtfertigt die vorgenommene Aufteilung z. B. in die partiellen Verdampfungsraten ist. Es gibt mindestens zwei Möglichkeiten, dies experimentell zu überprüfen. Die eine wäre in dem Einsatz eines Massenspektrometers zur Bestimmung der Dampfzusammensetzung zu sehen. Sie konnte hier nicht realisiert werden. Die andere Möglichkeit besteht darin, das Effusat auf einen Träger zu kondensieren und z. B. mit Hilfe einer Elektronenstrahlmikro-

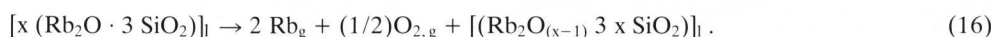
sonde zu analysieren. Dieser Weg wurde hier zumindest teilweise beschritten, siehe auch Abschnitt 1.2.2. Mit der Kondensiervorrichtung gewonnene Aufdampfschichten einer Dicke von 3 bis 4 µm wurden analysiert. Die Rubidium-Intensitäten der Mikrosonde waren auswertbar, eine Eichung der Intensitäten in Konzentrationen war aber nicht möglich. Daher wurde der Weg beschritten, die Intensitätswerte verschiedener Proben aufeinander zu beziehen (Tabelle 3) und mit den Verhältnissen der Dampfdruckwerte bei denselben Konzentrationen zu vergleichen. Die Übereinstimmung der Werte ist sehr gut; einschränkend muß allerdings gesagt werden, daß die Schwankungen der Intensitätswerte wesentlich größer waren. Jedoch bestätigen diese zusätzlichen Untersuchungen die hier angewendete Vorgehensweise zumindest qualitativ.

3.2. Bestimmung der Dampfdrücke

Nach der erfolgten Aufteilung der spezifischen Verdampfungsraten in die partiellen Verdampfungsraten kann nun auch die Berechnung der Partialdrücke und der Gesamtdrücke erfolgen. Unter der Voraussetzung, daß die Alkalioxide nach Übertritt aus der Schmelze in die Gasphase praktisch vollständig dissoziieren¹⁾, gilt für die untersuchten Schmelzen



bzw.



Setzt man in Gleichung (2) $m'_i = dm_i/dt$ so erhält man

$$\sum_i m'_i = \sum_i p_i M_i^{1/2} (2 \pi RT)^{-1/2} \quad (17)$$

Nimmt man weiter an, daß der Dampf stöchiometrisch zusammengesetzt ist, gilt für die Partialdrücke der beteiligten Komponenten

$$p_{\text{O}_2} = 1/4 (p_{\text{Na}} + p_{\text{Rb}}), \quad (18)$$

$$p_{\text{Na}} = p_{\text{Na}}^0 x_1 f_1, \quad (19)$$

$$p_{\text{Rb}} = p_{\text{Rb}}^0 (1-x_1) f_2, \quad (20)$$

$$p_{\text{O}_2} = 1/4 (p_{\text{Na}}^0 x_1 f_1 + p_{\text{Rb}}^0 (1-x_1) f_2); \quad (21)$$

in den Gleichungen (18) bis (21) stehen bei x und f der Index 1 für Na₂O und der Index 2 für Rb₂O.

$$m'_x = (2 \pi RT)^{-1/2} [x_1 f_1 (p_{\text{Na}}^0 M_{\text{Na}}^{1/2} + 1/4 p_{\text{Na}}^0 M_{\text{O}_2}^{1/2}) + (1-x_1) f_2 (p_{\text{Rb}}^0 M_{\text{Rb}}^{1/2} + 1/4 p_{\text{Rb}}^0 M_{\text{O}_2}^{1/2})]. \quad (26)$$

Für die Na₂O · 3 SiO₂-Schmelze gilt dann

$$m_1^0 = (2 \pi RT)^{-1/2} (p_{\text{Na}}^0 M_{\text{Na}}^{1/2} + 1/4 p_{\text{Na}}^0 M_{\text{O}_2}^{1/2}). \quad (22)$$

Daraus folgt:

$$p_{\text{Na}}^0 = m_1^0 (2 \pi RT)^{1/2} (M_{\text{Na}}^{1/2} + 1/4 M_{\text{O}_2}^{1/2})^{-1} \quad (23)$$

bzw. für die Rb₂O · 3 SiO₂-Schmelze:

$$m_2^0 = (2 \pi RT)^{-1/2} (p_{\text{Rb}}^0 M_{\text{Rb}}^{1/2} + 1/4 p_{\text{Rb}}^0 M_{\text{O}_2}^{1/2}) \quad (24)$$

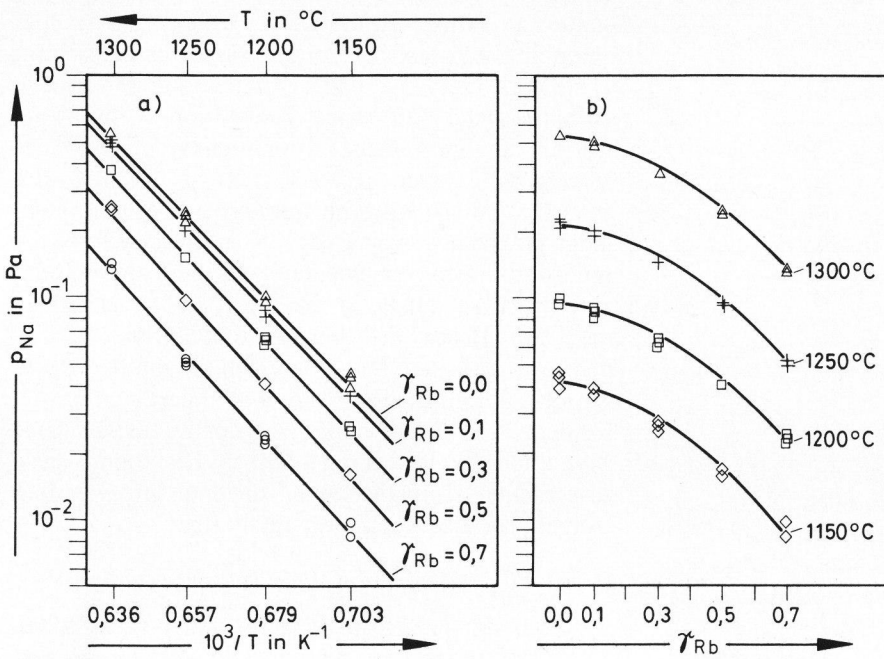
und

$$p_{\text{Rb}}^0 = m_2^0 (2 \pi RT)^{1/2} (M_{\text{Rb}}^{1/2} + 1/4 M_{\text{O}_2}^{1/2})^{-1}. \quad (25)$$

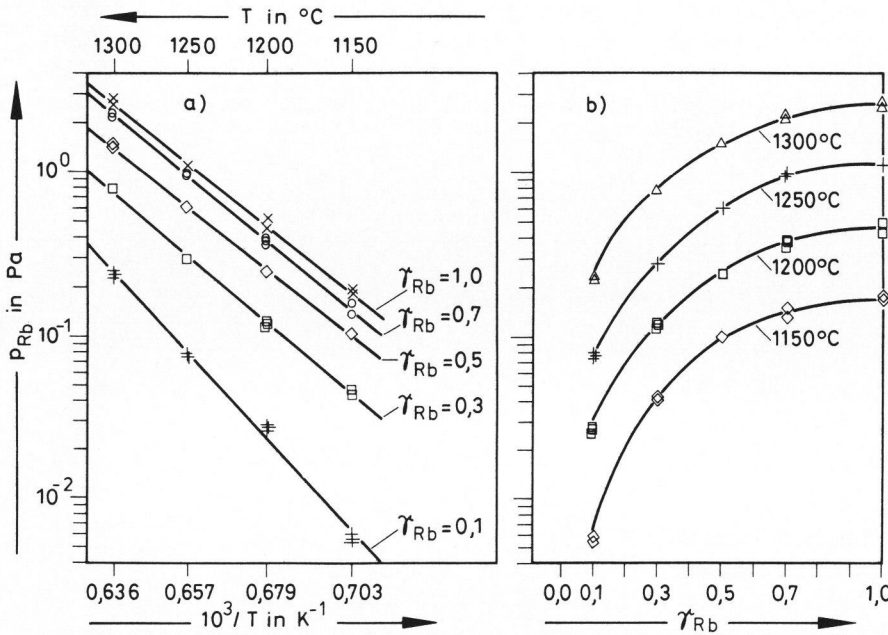
Aus den Gleichungen (18) bis (25) folgt für die Verdampfungsraten der Mischschmelzen m'_x :

¹⁾ Für Na₂O wurde dies von [17] nachgewiesen, für Rb₂O wird ähnliches Verhalten angenommen.

Die Bilder 8a und b sowie 9a und b zeigen die so ermittelten Partialdrücke von Natrium und Rubidium



Bilder 8a und b. Partialdrücke von Natrium der Mischschmelzen in Abhängigkeit von a) der Temperatur mit dem Molenbruch als Parameter; b) der Konzentration mit der Temperatur als Parameter.



Bilder 9a und b. Partialdrücke von Rubidium der Mischschmelzen in Abhängigkeit von a) der Temperatur mit dem Molenbruch als Parameter; b) der Konzentration mit der Temperatur als Parameter.

in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration. Die Bilder 10a und b schließlich zeigen die Gesamtdampfdrücke der Schmelzen in dem untersuchten Mischalkaliglassystem in Abhängigkeit von Temperatur bzw. Konzentration.

In den Mischschmelzen wird der Verdampfungsprozeß anteilmäßig stärker durch Rb₂O als durch Na₂O bestimmt. Die reine Rb₂O · 3 SiO₂-Schmelze weist dabei eine um fast eine Größenordnung höhere spezifische Verdampfungsrate auf als die reine Na₂O · 3 SiO₂-Schmelze. Die Verdampfungskurven zeigen bei $\gamma_{Rb} \approx 0,7$ die stärkste Abweichung von der Linearität. Diese Abweichung ist wiederum haupt-

sächlich auf das Verhalten von Rb₂O zurückzuführen, die Na₂O-Verdampfungsrate verläuft demgegenüber linear mit der Konzentration (siehe Bilder 4, 7a und b).

Auch die Gesamtdampfdrücke sind nichtlinear von der Konzentration abhängig. Wieder ist es das Verhalten des Rb₂O, das diesen Effekt verstärkt (siehe Bilder 10b, 8b und 9b).

Tabelle 4 weist die aus den vorstehenden Ergebnissen errechneten thermodynamischen Größen des untersuchten Mischalkalisystems (Na₂O + Rb₂O) · 3 SiO₂, als quasibinäres System aufgefaßt, aus. Insgesamt kann festgestellt werden, daß die Abwei-

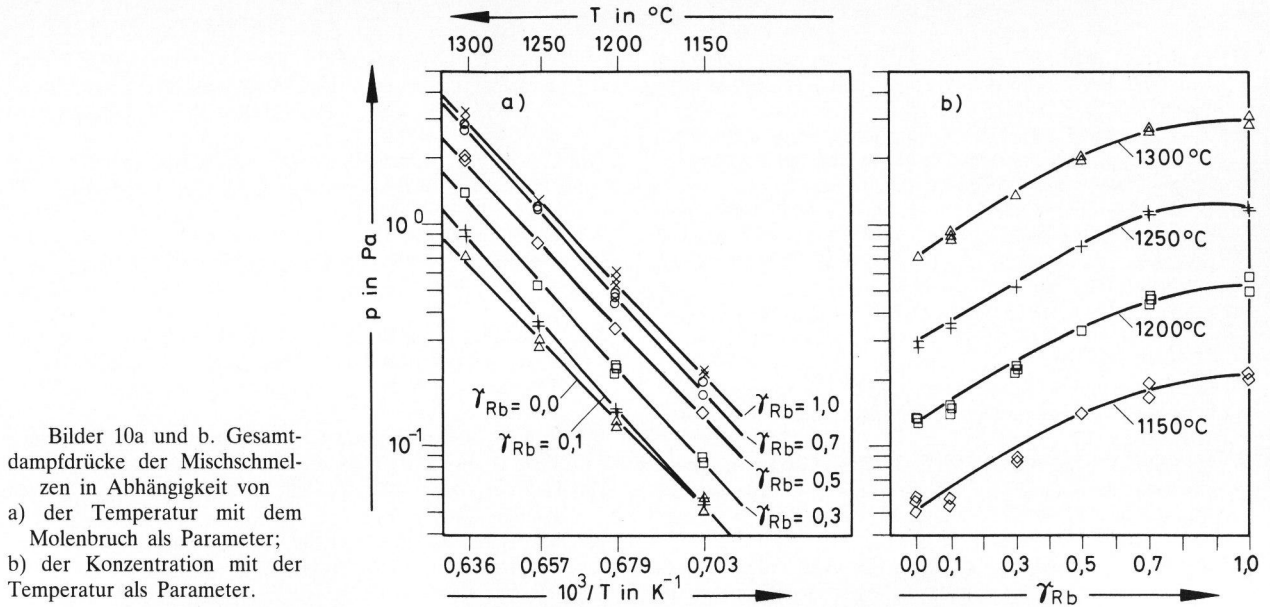


Tabelle 4. Thermodynamische Daten des Mischalkalisystems (Na₂O + Rb₂O) · 3 SiO₂

γ_{Rb}	0,0	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
ΔH_{Ver} in kJ mol ⁻¹	316	-	-	-	-	328
ΔS_{Ver} in J K ⁻¹ *)	102	-	-	-	-	122
ΔH_{Misch} in kJ mol ⁻¹	-	9,0	15,0	19,0	9,5	-
$\Delta S_{Misch}(1523\text{ K})$ in J K ⁻¹	-	5,9	9,6	12,0	6,8	-
$\Delta G^E_{(1523\text{ K})}$ in kJ mol ⁻¹	-	-0,2	-0,3	-0,5	-0,9	-

*) Die Berechnung erfolgte für Siedetemperatur, also für p = 1,013 · 10⁵ Pa.

chungen vom idealen Verhalten zwar deutlich, aber nicht sehr groß sind.

Bild 11 zeigt einen Vergleich der hier gewonnenen Gesamtdampfdrücke an Schmelzen der Zusammensetzung Na₂O · 3 SiO₂ mit Ergebnissen von Kröger und Sörström [5], die diese Schmelze ebenfalls untersuchten. Auch sie verwendeten die Knudsen-Effusionsmethode, die Bestimmung des Gewichtsverlustes infolge Verdampfung wurde allerdings indirekt ausgeführt. Die Werte von [5] liegen etwas höher, die Unterschiede – insbesondere wenn man zu höheren Temperaturen extrapoliert – sind aber nicht sehr groß. Kröger und Sörström erhalten für $\Delta H_{Ver} = 279 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S_{Ver} = 83 \text{ J K}^{-1}$.

Die Versuche bei freier Verdampfung bei 1200 °C (siehe Tabelle 2), liefern Werte, die wesentlich niedriger liegen als bei Gleichgewichtsverdampfung. Dies ist auch nicht verwunderlich, denn bei freier Verdampfung kehrt keines der verdampfenden Teilchen zur Schmelze zurück. Jedoch zeigt es sich, daß freie und Gleichgewichtsverdampfung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung parallel verlaufen, der Unterschied also nur quantitativ ist. Eine weitere

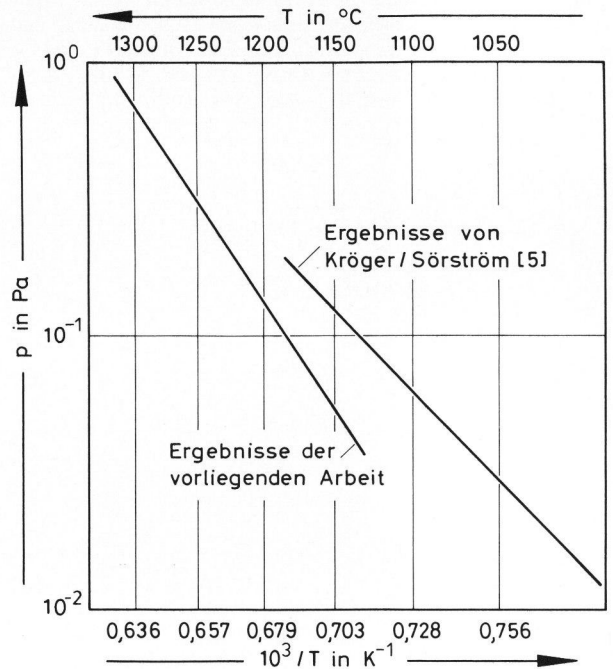


Bild 11. Vergleich der Gesamtdampfdrücke der Na₂O · 3 SiO₂-Schmelze aus der vorliegenden Arbeit mit den Werten von Kröger und Sörström [5].

Auswertung ist aber nicht möglich, da der Verdampfungskoeffizient α , der freie und Gleichgewichtsverdampfung verknüpft, nicht bekannt ist.

Die experimentellen Arbeiten wurden zum größten Teil im Fachbereich Geowissenschaften der Philipps-Universität Marburg ausgeführt. Die Autoren danken Herrn Dr. R. Schmutzler für fruchtbare Diskussionen und wertvolle Hinweise und Herrn K.-H. Linker, dem Leiter der feinmechanischen Werkstatt, für Mitarbeit bei Entwicklung und Bau der Geräte. Herrn G. Heinzel vom Rechenzentrum der Philipps-Universität sei für die Mithilfe bei der numerischen Auswertung der Messungen gedankt.

4. Literatur

- [1] Dietzel, A. und Merker, L.: Verdampfung aus geschmolzenem Glas. In: Travaux du IV^e Congrès Int. Verre, Paris 1956. Paris 1957. S. 87–92.
- [2] Terai, R. und Ueno, T.: Volatilization of components from glasses containing high lead oxide at high temperature. J. ceram. Assoc. Japan **74** (1966) S. 283–295.
- [3] Cable, M. und Chaudhry, M. A.: Volatilisation from soda-lime-silica melts at one atmosphere and reduced pressures. Glass Technol. **16** (1975) S. 125–134. [Ref. Glastechn. Ber. **49** (1976) 76R0636.]
- [4] Schaeffer, H. A. und Sanders, D. M.: Verdampfungsvorgänge an einem Na₂O-CaO-SiO₂-Glas. Glastechn. Ber. **49** (1976) S. 95–102.
- [5] Kröger, C. und Sörström, L.: Dampfdruck von Silicatgläsern und deren Bestandteilen. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 313–322.
- [6] Piacente, V. und Matoušek, J.: Mass spectrometric determination of sodium partial pressures over the system Na₂O-2 SiO₂. Silikaty **17** (1973) S. 269–281. [Ref. Glastechn. Ber. **48** (1975) 75R1166.]
- [7] Matoušek, J.; Piacente, V.; Ferro, D. u. a.: Alkali evaporation from multicomponent lead glasses. Glass Technol. **19** (1978) S. 158–161. [Ref. Glastechn. Ber. **52** (1979) 79R1706.]
- [8] Eliezer, N.; Howald, R. A.; Marinkovic, M. u. a.: Vapor pressure measurements, thermodynamic parameters, and phase diagram for the system potassium oxide-silicon oxide at high temperatures. J. phys. Chem. **82** (1978) S. 1021–1026. [Ref. Glastechn. Ber. **53** (1980) Nr. 1, 80R0114.]
- [9] Barin, I. und Knacke, O.: Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin, Heidelberg, New York: Springer; Düsseldorf: Verl. Stahleisen 1973. [Ref. Glastechn. Ber. **48** (1975) 75R1321.]
- [10] Frischat, G. H. und Beier, W.: Oberflächenspannung von Na₂O-Rb₂O-SiO₂-Glasschmelzen. Glastechn. Ber. **52** (1979) S. 116–120.
- [11] Frischat, G. H.; Herr, K.; Barklage-Hilgefort, H. u. a.: Probleme bei der Vorbereitung glastechnischer Untersuchungen im Weltraum. Glastechn. Ber. **53** (1980) Nr. 1, S. 1–9.
- [12] Kassis, N.: Dampfdrücke von Glasschmelzen im Mischkalkaliumsystem Na₂O-Rb₂O-SiO₂. Techn. Univ. Clausthal, Fak. f. Bergbau, Hüttenwes. u. Maschinenwes., Dr.-Ing.-Diss. v. 22. 3. 1979.
- [13] Brdicka, R.: Grundlagen der physikalischen Chemie. Berlin: VEB Dt. Verl. d. Wiss. 1958.
- [14] Halá, E. u. a.: Gleichgewicht Flüssigkeit-Dampf. Berlin: Akademie-Verl. 1960.
- [15] Barrow, G. M.: Physikalische Chemie. Teil 3: Mischphasen-thermodynamik, Elektrochemie, Reaktionskinetik. Braunschweig: Vieweg 1971.
- [16] Carlson, H. C. und Colburn, A. P.: Vapor-liquid equilibria of nonideal solutions. Ind. Engng. Chem. **34** (1942) S. 581–589.
- [17] Hildenbrand, D. L. und Murad, E.: Dissociation energy of NaO(g) and the heat of atomization of Na₂O(g). J. phys. Chem. **53** (1970) S. 3403–3408.

81R0542