

DIFFUSION AND MIGRATION IN THE SYSTEM GLASS-MOLTEN AgNO_3

JOSEF MATOUŠEK

Institute of Chemical Technology, Suchbátarova 5, 166 28 Prague 6

Received 22. 9. 1983

The total silver content and the distribution of silver concentration in glass samples, resulting from interaction at 350 °C between glass and silver nitrate melt, were determined experimentally. In some instances, an external dc electric field was applied in order to compare the diffusion and migration effects.

The total silver content and distribution of silver concentration in glass depend on the magnitude of dc current. The former dependence was found to be linear. The shape of the concentration profile varies from that of a typical diffusion curve to a rectangular profile according to the dc current applied. The experimental data have been described by a simple theory with satisfactory accuracy.

INTRODUCTION

Interaction of glass with AgNO_3 melt is a frequently studied process, the complex course of which can be substituted by a relatively simple model concept. The movement of monovalent cations may be represented by a kinetic model on the assumption that the overall process rate depends on countercurrent diffusion of monovalent cations in the glass [1, 2]. The time course of the process can then be described by relationships known from the theory of non-stationary diffusion. For a given glass and a given melt composition there thus exist only two parameters allowing to control diffusion flux intensity, namely temperature and time.

However, control of the interaction between glass and AgNO_3 melt can be rendered considerably easier by introducing an additional process apart from diffusion. The moving particles are electrically charged. It therefore appears viable to create in the glass a gradient of dc electric voltage acting co-directionally with the concentration gradient. Under the effect of the electric voltage gradient, the cations originally present in glass advance to the cathode and their positions are taken up by Ag^+ cations [3].

Intensity of the diffusion flow of silver, J_A , is given by the equation

$$J_A = D_A^* \left(\frac{EC_A}{kT} - \frac{\partial C_A}{\partial x} \right), \quad (1)$$

and from the mass balance it follows that

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A^* \left[\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - \frac{1}{kT} \left(E \frac{\partial C_A}{\partial x} + C_A \frac{\partial E}{\partial x} \right) \right], \quad (2)$$

where D_A is the self-diffusion coefficient,

E is the electric field intensity,

C_A is silver concentration in glass,

x is the distance from the diffusion boundary,

T is thermodynamic temperature,

k is Boltzman's constant,

t is time.

For the case of a constant E value, equation (2) can be solved for various limit and initial conditions (4). When $E \neq \text{const.}$, mathematical solution of equation (2) is possible according to [5] on certain assumptions and when the following non-dimensional parameters have been introduced:

$$M = \frac{D_A^*}{D_B^*}; \quad x^* = \frac{J_0 x}{C_0 D_A^*}; \quad t^* = \frac{J_0^2 t}{C_0^2 D_A^*}; \quad C^* = \frac{C_A}{C_0};$$

where $J_0 = J_A + J_B = \frac{I}{F}$; $C_0 = C_A + C_B$,

I is electric current intensity,

F is Faraday's constant.

Equation (2) then acquires the following form in the simplest case:

$$C^* = [1 + \exp(1 - M)(x^* - t^*)]^{-1}. \quad (3)$$

EXPERIMENTAL

Use was made of technical glass having the composition 68.3 SiO₂, 1.6 Al₂O₃, 5.9 MgO, 6.6 CaO, 0.9 K₂O, 16.7 Na₂O (mole %), in tubular form, and silver nitrate of A. R. purity. The glass specimen in test-tube form was immersed in AgNO₃ melt at 350 °C in the apparatus shown schematically in Fig. 1. The total silver content in the specimen was determined by potentiometric titration with 0.005 % KBr and the distribution of silver with the electron probe.

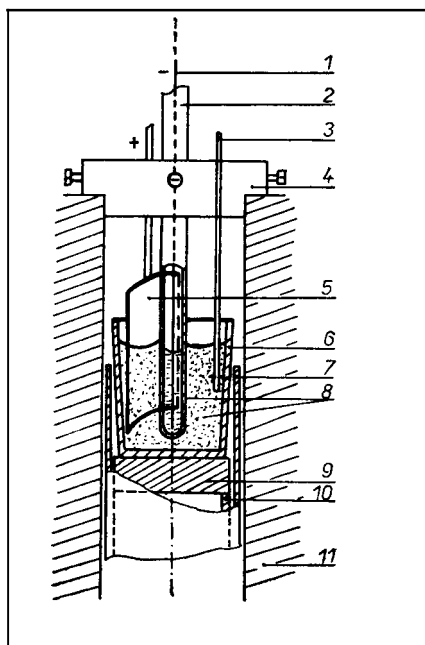


Fig. 1. Apparatus for thermal exposure of specimens;

1 — silver cathode, 2 — glass specimen, 3 — thermocouple, 4 — metal flange, 5 — silver anode, 6 — corundum crucible, 7 — quartz glass tube, 8 — molten AgNO₃, 9 — corundum lid, 10 — corundum tube, 11 — electric furnace.

RESULTS AND DISCUSSION

Under the effect of electric current, the diffusion path is prolonged and the shape of silver distribution curve changes from a purely diffusion one over a mixed type to a virtually rectangular type (Figs. 2 through 4). The Ag content in the specimen can therefore be raised by applying an electric field (Fig. 5) while simultaneously modifying the shape of the Ag concentration profile.

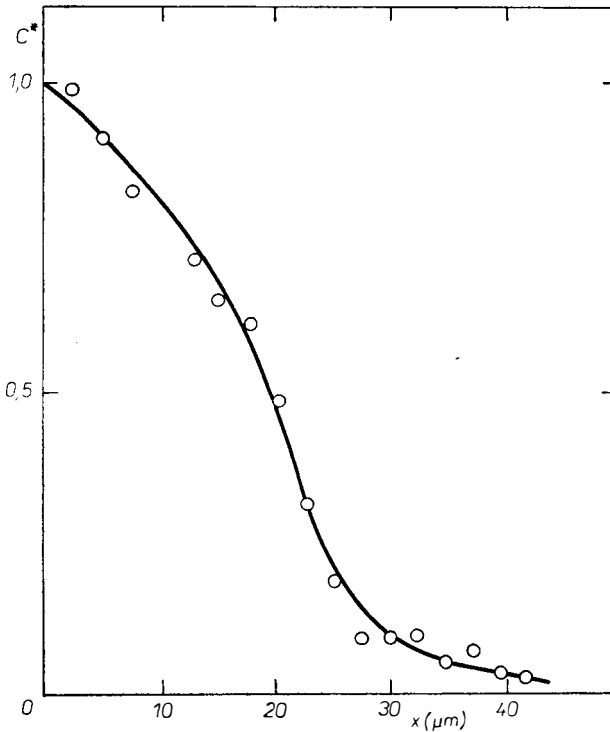


Fig. 2. Ag distribution in glass specimen following thermal exposure (350°C , 1 hour, $I = 0$).

The values $D_{\text{Ag}} = 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $M = 0.1$ were taken in the calculation of the theoretical concentration distribution (full curve in Figs. 2 through 4). At lower current densities the concentration field was not found to advance frontally as predicted by theory. The concentration decrease at the concentration front is likewise more diffuse in character than would correspond to theory. As a result of this the diffusion layer thickness is somewhat larger than the theoretical one (Fig. 3).

A considerably better agreement with theory was obtained with a current density of $3.04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Fig. 4), with the exception of a thin layer close to the phase boundary and at the concentration field front. The deviations of experimental data from theory in the thin layer adjacent to the phase boundary are probably, to a certain degree, related to the inaccuracy involved in electron probe measure-

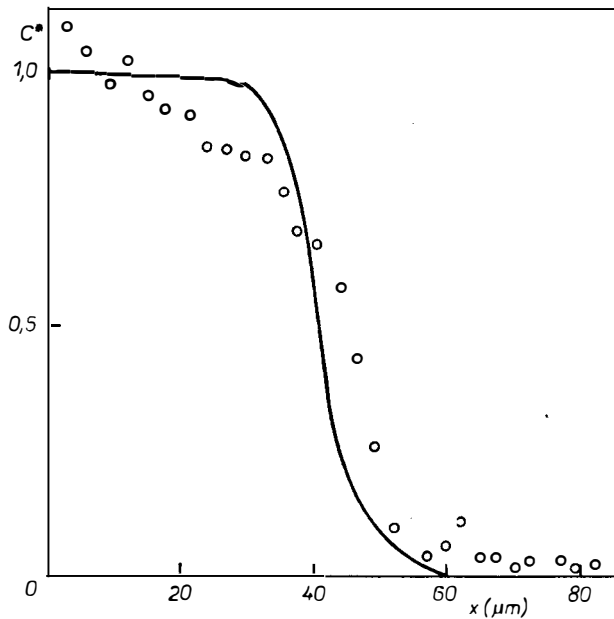


Fig. 3. Ag distribution in glass specimen following thermal exposure (350 °C, 1 hour, $I = 0.83 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

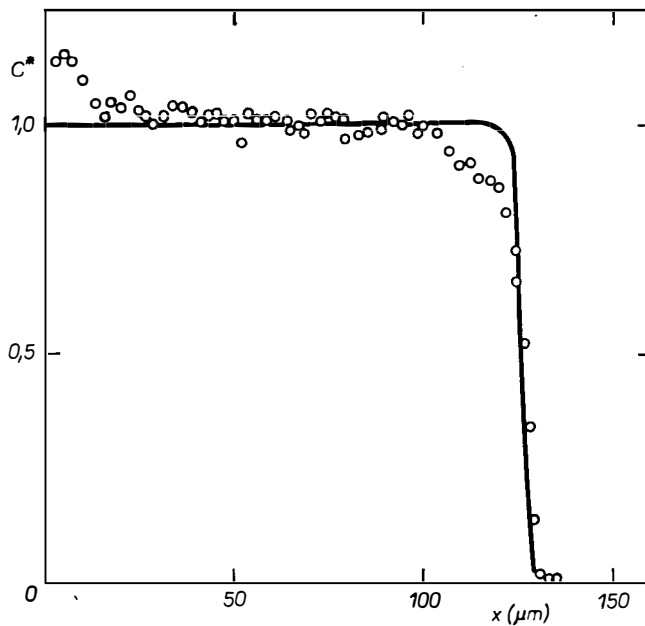


Fig. 4. Ag distribution in glass specimen following thermal exposure (350 °C, 1 hour, $I = 3.04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

ment. The discrepancy close to the concentration field front may have its origin in some of the assumptions for equation (3), particularly in the dependence of ionic mobility on concentration, which is not considered in the given equation.

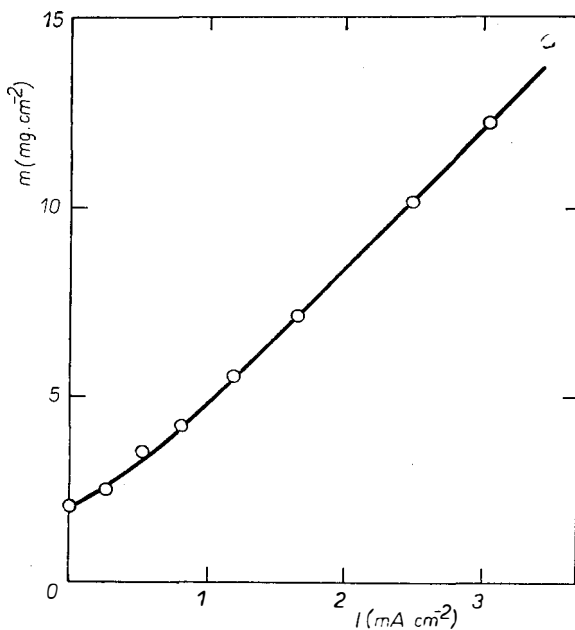


Fig. 5. Ag content in glass vs. current intensity following thermal exposure (350°C , 1 hour).

CONCLUSIONS

1. The course of interaction between glass and AgNO_3 melt can be modified by application of a dc electric field.
2. The Ag content in glass increases approximately linearly with increasing electric current intensity, and the Ag concentration distribution changes from a purely diffusive type to a rectangular shape.
3. The experimental data can be described by equation (3) with a satisfactory accuracy. The agreement of experiment with theory is particularly good at a higher current intensity.

References

- [1] Meistring R., Frischat G. H., Hennicke, H. W.: *Glastechn. Ber.* 49, 60 (1976).
- [2] Matoušek J.: *Sklář a keramik* 16, 225 (1966), *ibid* 20, 62 (1970).
- [3] Götz H., Helland G., Schaeffer H. A.: *Glastechn. Ber.* 52, 99 (1979).
- [4] Kaneko T., Yamamoto H.: *Proceedings of X-th International Congress on Glass, Kyoto* 1974, p. 8—79.
- [5] Abou-el-Leil, M., Cooper A. R.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 62, 390 (1979).

ДИФУЗЕ А МИГРАЦЕ В СИСТЕМУ СКЛО—ТАВЕНИНА AgNO_3

Josef Matoušek

Vysoká škola chemicko-technologická, katedra technologie silikátů, 166 28 Praha

Interakce skla s taveninou AgNO_3 za teploty 350°C byla sledována na aparatuře schematicky znázorněné na obr. 1. Bylo použito sklo o složení 68,3 SiO_2 , 1,6 Al_2O_3 , 5,9 MgO , 6,6 CaO , 0,9 K_2O , 16,7 Na_2O (mol %) ve tvaru trubice. Po tepelné expozici byl ve vzorku skla stanoven celkový obsah stříbra potenciometrickou titrací a distribuce stříbra pomocí elektronové mikrosondy. V některých případech probíhala tepelná expozice vzorku skla za působení vnějšího stejnosměrného elektrického pole.

Distribuce koncentrace stříbra v povrchové zóně skla znázorňují obr. 2—4, z nichž je zřejmé, že při působení elektrického pole se prodlužuje difúzní dráha a mění se tvar distribuční křivky. Obsah stříbra ve vzorku roste s rostoucí proudovou hustotou přibližně lineárně (viz obr. 5).

K matematickému popisu křivek distribuce koncentrace stříbra bylo použito vztahu (3). Teoretický průběh je na obr. 2—4 znázorněn plnou čarou. Za nižší proudové hustoty (obr. 3) není shoda teorie s experimentem zcela uspokojivá, zatímco za vyšší proudové hustoty (obr. 4) se projevují nevýrazné discrepance jen v tenké povrchové vrstvě a v oblasti prudkého poklesu koncentrace stříbra.

Aplikací stejnosměrného elektrického pole lze modifikovat tvar koncentračního profilu stříbra ve skle. Současně lze zvýšit obsah tohoto kovu v povrchové zóně skla oproti hodnotě, kterou lze dosáhnout v podmínkách, kdy hnací silou procesu je pouze rozdíl koncentrací stříbra na fázovém rozhraní a uvnitř vzorku skla.

Obr. 1. Zařízení pro tepelnou expozici vzorků;

1 — stříbrná katoda, 2 — vzorek skla, 3 — termočlánek, 4 — kovová příruba, 5 — stříbrná anoda, 6 — korundový kelímek, 7 — trubice z křemenného skla, 8 — tavenina AgNO_3 , 9 — korundové víčko, 10 — korundová trubice, 11 — elektrická pec.

Obr. 2. Distribuce stříbra ve vzorku skla po tepelné expozici (350°C , 1 h, $I = 0$).

Obr. 3. Distribuce stříbra ve vzorku skla po tepelné expozici (350°C , 1 h, $I = 0,83 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Obr. 4. Distribuce stříbra ve vzorku skla po tepelné expozici (350°C , 1 h, $I = 3,03 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Obr. 5. Obsah stříbra ve skle v závislosti na proudové intenzitě po tepelné expozici (350°C , 1 h).

ДИФУЗИЯ И МИГРАЦИЯ В СИСТЕМЕ СТЕКЛО—РАСПЛАВ AgNO_3

Йозеф Матоушек

кафедра технологии силикатов Химико-технологического института,
166 28 Прага

Взаимодействие стекла с расплавом AgNO_3 при температуре 350°C исследовали при помощи аппаратуры, схематически изображенной на рис. 1. Применяли стекло составом 68,3 SiO_2 , 1,6 Al_2O_3 , 5,8 MgO , 6,6 CaO , 0,9 K_2O , 16,7 Na_2O (мол %) в виде трубки. После термической экспозиции в пробе стекла установили общее содержание серебра с помощью иотенциметрического титрования и распределение серебра с помощью электронного микросонда. В некоторых случаях протекала термическая экспозиция под действием внешнего постоянного электрического поля.

Распределение концентрации серебра в поверхностной зоне стекла изображается на рис. 2—4, из которых видно, что под действием электрического поля удлиняется путь диффузии и изменяется вид кривой распределения. Содержание серебра в пробе увеличивается с растущей плотностью тока приблизительно линейно (см. рис. 5).

Для математического описания кривых распределения концентрации серебра использовали отношение (3). Теоретический ход приводится на рис. 2—4 и изображается полной линией. При более низкой плотности тока (рис. 3) теория с экспериментом совпадают друг с другом достаточно, в то время как при более высокой плотности тока (рис. 4) проявляются незначительные расхождения только в тонком поверхностном слое и в области резкого понижения концентрации серебра.

Применяя постоянное электрическое поле, можно модифицировать форму концентрационного профиля серебра в стекле. Одновременно можно повышать содержание приводимого металла в поверхностной зоне по сравнению с величиной, которую можно получить в условиях, когда движущей силой процесса является только различие концентраций серебра на пределе фаз и внутри пробы стекла.

Рис. 1. Установка для термической экспозиции проб: в — серебрянный катод, 2 — проба стекла, 3 — термopapa, 4 — металлический фланец, 5 — серебрянный анод, 6 — корундовый тигель, 7 — трубка из кварцевого стекла, 8 — расплав AgNO₃, 9 — корундовая крышка, 10 — корундовая трубка, 11 — электропечь.

Рис. 2. Распределение серебра в пробе стекла после термической экспозиции (350 °C, 1 час, I = 0).

Рис. 3. Распределение серебра в пробе стекла после термической экспозиции (350 °C, 1 час, I = 0,83 мА . см⁻²).

Рис. 4. Распределение серебра в пробе стекла после термической экспозиции (380 °C, 1 час, I = 3,03 мА . см⁻²).

Рис. 5. Содержание серебра в стекле в зависимости от интенсивности тока после термической экспозиции (350 zC, 1 час).

MODELLING OF CHEMICAL REACTION SYSTEMS (Modelování systémů chemických reakcí); red. K. H. Ebert, P. Deuffhard, W. Jäger. Proceedings of an International Workshop, Heidelberg, Sept. 1—5, 1980, Springer Series in Chemical Physics, Vol. 18, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1981, 389 str., 163 obr.

Donedávna chemická kinetika disponovala numerickými modely jen pro nejjednodušší chemické reakce a jejich výsledky byly stěží významné pro praxi. Složitě chemické systémy přicházející v praxi jsou velmi komplikované velkým počtem možných dílčích chemických reakcí, s rychlostmišícími se často o několik řádů, povrchovými jevy a transportními procesy. Sestavení modelu postihujícího skutečný chemický mechanismus je velmi pracné a jeho využití vyžaduje postupně zlepšování srovnáváním s precizními experimentálními daty. Chemický inženýr, který dobře ví, jak důležité jsou chemické modely a jejich dynamika pro návrh reaktoru, bude jistě zaujat uvedeným souborem referátů z mezinárodního semináře (Heidelberg, 1.—5. září 1980), jehož záměrem bylo spojit úsilí matematiků, fyzikálních chemiků a chemických inženýrů v multidisciplinární oblasti modelování a nových metod. Přínos referátů lze spotřovat i v tom, že pomáhají nalézt společný jazyk mezi zainteresovanými specialisty a jistě je možno inspirovat novými myšlenkami.

Kniha vytištěná dnes obvyklou avšak vzácně sjednocenou „sborníkovou“ formou sestává ze 3 částí a závěrečného referátu. První část je věnována matematickému popisu systémů chemických reakcí (číselné označení příspěvků je dále uvedeno v závorce). Jsou ukázány aplikace teoretické analýzy kvalitativního chování systému reakcí (1) a analýzy grafů reakcí (5), v dalších příspěvcích jsou diskutovány aplikace techniky singulárních perturbací užití při studiu chemických systémů popsaných rozsáhlými soubory linearizovaných rovnic (2), popř. numerický popis rychlých chemických kinetik jednak užitím metody kvazistacionární aproximace, jednak metodou EMA předpokládající explozivní průběh reakce (3). Rozsáhle je popsán nový soubor užitavelsky orientovaných simulačních programů LARKIN, které jsou velmi flexibilní a výhledně použitelné pro rozsáhlé systémy chemických reakcí.

Popis je doprovázen řadou ukázek z aplikací (4). Další příspěvky jsou věnovány přehledu techník výpočtu citlivostních matic (6) a jejich užití v numerické zpracování tzv. obrácených (inverzních) úloh, tj. v identifikaci experimentálně určovaných rychlostních konstant systému iterativním postupem (8) popř. modifikovanou metodou, kde výstup z citlivostní matice je užit až v posledním iteračním kroku (7) pro analýzu kovariance. Na jednoduchém případě reakce dvou látek je popsána technika analytického stanovení bifurkace s nekonečnou periodou (9) a v dalším příspěvku (10) aplikace stochastické molekulové dynamiky k studiu fluktuací v nerovnovázných reakčně-difúzních systémech.

V druhé části (fyzikálně chemické aplikace) poukazují první dva příspěvky na omezení v aplikaci reakčních modelů pro popis a výpočet kinetiky procesů, kde kromě splnění stochiometrických a termodynamických požadavků působí vždy určitá nepřesnost v experimentálních datech a přítomnost dalších vlivů, jako proudění a transport tepla a hmoty (11, 12). Na příkladech degradace polymerů (13) a pyrolyzy uhlovodíků (16) je ukázána potřeba popisu velmi rozměrných

systémů s naléhavým nasazením matematických metod citlivostní analýzy. Význam diferenciální termické analýzy s neizoterními uF-spektroskopii při komplexním studiu reakčního mechanismu v roztoku je zajímavým speciálním přístupem (14). Dále je věnována pozornost problematice procesů hoření různých hledisek (15, 17) a pokus o model heterogenní reakce (18, 19) simulací polymerizační reakce s volným radikálem. Poslední příspěvky druhé části se zabývají multiplícitou v Bělousovově-Žabotinského (B-Z) a příbuzných proudících systémech (20) a případem B—Z reakce v troj- a dvojrozměrných modelech odvozených Lotka—Volterrovým postupem s 4 a méně proměnnými (21).

V třetí části, věnované inženýrským aplikacím, je v prvním příspěvku uveden obecný přehled o stavu využití modelů v průmyslu (22). Navazuje rozsáhlá studie (23) s návodem k řešení inženýrských úloh a chování chemických reaktorů s uvažováním stacionárních stavů a studie podmínek pro existenci multiplicity v chemicky reagujících systémech. Problém zjednodušeného řešení reaktorů s nelineární pohyblivou reakční zónou analyzuje další rozsáhlý a teoreticky podložený příspěvek (24). Podobné problémy jsou studovány dále, při vyšetřování dynamiky polymerizačních homogenních i heterogenních reaktorů (25). Teoretičtější zaměřená studie (26) naznačuje složitou dynamiku i poměrně jednoduchých reakcí u míchaného reaktoru s dvěma následnými reakcemi prvního řádu (exo- a endotermickou), kde zajímavé numerické řešení simuluje chaotičnost jejich periodického průběhu. Ve stručném posledním příspěvku (27) třetí části je podán krátký přehled o numerické simulaci chemického a transportního procesu při separaci uranu a plutonia v tzv. purex-procesu.

Závěrečný referát shrnuje obsah semináře krátkým hodnocením jednotlivých problematik a disciplín přednesených v příspěvcích a autor v závěrečných slovech vyjadřuje naději, že referovaným metodám a přístupům nebudou uzavřeny ani biochemické procesy v živých organismech.

Němeček

J. ZÝKA (USPOŘADATEL): NOVÉ SMĚRY V ANALYTICKÉ CHEMII — svazek 1, SNTL, Praha 1983, 199 str. 26 obr.

Rozvoj nových metod uplatňovaných v analytické chemii, případně vývoj nové techniky, která rozšiřuje uplatnění používaných metod, je sledován pracovníky analytických laboratorí stále pozorněji. Často však chybí komplexnější zpracování základních informací včetně popisu aparatur, výčtu chemikálií, potřeb a základní časopisecké literatury, aby se zájemce o dané metodě mohl rychle a spolehlivě informovat. V knižnici technických aktualit vychází 1. svazek o nových směrech v analytické chemii, který jistě vyplní tuto část odborných publikací.

Jednou z variant iontoforézy je analytická izotachoforéza, o jejichž principech a uplatnění píše v 1. kapitole prof. Vacík, DrSc. I když se tato pracovní metoda využívá hlavně v organické analýze, přesto její možnosti jak pro dělení a stanovení některých kationtů, tak především pro ostrá dělení a stanovení anorganických aniontů jsou nadějně i při analýze silikátů. Ve druhé kapitole je doc. Kalvodou, DrSc., a doc. Volkem, DrSc., popsána diferenční pulsní polarografie, o jejímž uplatnění a významu při stanovení stopových množství látek se není třeba dále zmiňovat. Stejně závažná a důležitá je 3. kapitola (Ing. Veselý, CSc., a Ing. Štulík, CSc.) o pokrocích v potenciometrii s iontově selektivními elektrodami. Tyto elektrody si našly své pevné místo také v silikátové analýze, především při stanovení aniontových složek, a seznámit se s jejich dalšími možnými aplikacemi uvítá každý analytik. Kontinuální měření v proudu kapaliny, s použitím nejružnějších detektorů pro sledování průběhu procesů, jsou předmětem 4. kapitoly, sepsané Ing. Štulíkem, CSc., a Dr. Polákovou, CSc. Náročnou a závažnou je kapitola 5. pojednávající o využití počítačů v plynové chromatografii, jejíž autory jsou doc. Smolková, DrSc., a Dr. Feltl, CSc. Také další kapitoly popisují speciální operace anal. chemie: 6. kapitola — Dálková detekce atomů, molekul a aerosolů s použitím laserových zařízení (Ing. Zřek, Ing. Engst a Dr. Horák, CSc.) a 7. kapitola — Nové zdroje optické emisní spektrální analýzy, všímající si především aplikace laserového výboje jako zdroje v spektrální analýze a opticko-emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmovým výbojem. Autorkami této kapitoly jsou Dr. Špačková, CSc., a Dr. Pelíková. V 8. kapitole uvádí prof. Starý, DrSc., přehled o moderních radioanalytických metodách. Knihu doplňuje poměrně podrobný rejstřík. Knižka je pečlivě sestavena a redigována prof. Zýkou, DrSc., a odborně lektorována Dr. Šulckem, CSc.

Také další uvažovaná témata, uvedená na zadní straně obálky, jsou velmi aktuální a zajímavá. Proto bude analytická veřejnost očekávat vydání 2. svazku a těšit se, že bude tak dobře připraven, jako byl svazek první.

Paleček