

Berührungsfläche mit der Metallplatte in einer Schichtdicke von etwa 1 mm durchsichtig und glasig erstarrt, bei der Be^{2+} -haltigen Substanz war dieser Teil zwar auch glasig, aber deutlich getrübt. Die Möglichkeit, daß es sich hierbei um eine Entmischungserscheinung handelt, bleibt allerdings offen. Auf jeden Fall ist die Wirkung der Tonerde um Größenordnungen stärker als die der anderen beiden Oxyde.

Zusammenfassung.

Entgegen früheren Literaturangaben kann man Bleiorthogermanat Pb_2GeO_4 unter üblichen Arbeitsbedingungen nur kristallin, Bleiorthosilikat Pb_2SiO_4 sowohl

kristallin als auch glasig erhalten. Bleiorthogermanat (falls es überhaupt als einheitliche Verbindung existiert) ist nicht isotyp mit der hier erhaltenen Bleiorthosilikatmodifikation. Durch Zusatz von Tonerde läßt sich eine Bleiorthogermanatschmelze leicht zu glasiger Erstarrung bringen; ähnlich, aber wesentlich schwächer wirken BeO und TiO_2 .

Die Röntgenaufnahmen wurden z. T. mit einer von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Röntgenanlage hergestellt. Für diese Unterstützung der Arbeit sei der Forschungsgemeinschaft auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

Schrifttum.

- [1] WONDRA TSCHKE, H. und MERKER, L.: Eine Reihe von neuen Verbindungen mit apatitartiger Struktur. Naturwiss. **43** (1956) S. 494—495.
- [2] SCHÜTZ, W.: Die kristallchemische Verwandtschaft zwischen Germanium und Silicium. Z. phys. Chem. **B 31** (1936) S. 292—308, bes. 305—308.
- [3] SCHÜTZ, W.: Über das Glas Pb_2GeO_4 und das entsprechende kristalline Silikat Pb_2SiO_4 . Sprechsaal **69** (1936) S. 270—271.
- [4] EITEL, W.: The physical chemistry of the silicates. Chicago: The University of Chicago Press (1954) S. 339.
- [5] STANWORTH, I. E.: Physical properties of glass. Oxford: The Clarendon Press 1950 S. 29.
- [6] PAETSCH, H. H. und DIETZEL, A.: Untersuchungen über das System $\text{PbO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 345—356.
- [7] DIETZEL, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. Glastechn. Ber. **22** (1948) S. 41—50.
- [8] DIETZEL, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. Glastechn. Ber. **22** (1948) S. 212—224, hier bes. S. 223.
- [9] DIETZEL, A.: Einige Beispiele aus dem Arbeitsbereich des Max-Planck-Instituts für Silikatforschung. Vortragsreferat. Ber. Dt. keram. Ges. **31** (1954) S. 211. (29158)

DK 666.112.9:666.113.817'284'226'185:546.817'226:546.817'284

Eine Reihe von Gläsern ungewöhnlicher Zusammensetzung.

VON LUDWIG MERKER und HANS WONDRA TSCHKE, Würzburg.

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

(Eingegangen am 27. Februar 1957.)

Im Dreistoff-System $\text{PbO-SiO}_2\text{-SO}_3$ erhält man homogene Gläser mit außergewöhnlich hohem SO_3 -Gehalt. Einige solche Gläser werden beschrieben.

Bei Versuchen zur Herstellung von Kristallen mit apatitartiger Struktur [1, 2] wurde auch geprüft, inwieweit es möglich ist, Phosphat durch andere Anionen zu ersetzen. Geht man von der ersten Verbindung dieses Strukturtyps, dem Bleisilikophosphat $\text{Pb}_5(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_2$ [1, 3, 4] aus, so gelangt man durch Ersatz des $(\text{PO}_4)_2$ durch $(\text{SiO}_4)(\text{SO}_4)$ zu der Zusammensetzung $\text{Pb}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$. Die Kristalle sollten auf die übliche Weise aus der Schmelze dargestellt werden. Als Ausgangssubstanzen dienten PbSO_4 reinst (MERCK), SiO_2 rein (MERCK) und PbO reinst (MERCK). Die Substanzen wurden im richtigen Verhältnis gemischt, unter Zusatz eines Körnchens Ammonnitrat (zum Schutz des Tiegels) langsam im Platintiegel bis auf etwa 500°C erhitzt und dann bei etwa 1100°C geschmolzen. Das PbO löste die Kieselsäure sofort, aber auch das PbSO_4 ging glatt und vollständig in Lösung. Die Schmelze war nach mehrmaligem Umschütteln homogen. Beim Erkaltenlassen im Tiegel an Luft bildeten sich jedoch nicht die erwarteten nadelförmigen Kristalle, sondern die Schmelze erstarrte überraschenderweise zu einem homogenen, leicht gelblichen, klar durchsichtigen Glas. Abkühlen im Ofen (einige Stunden von 1000°C auf 400°C) führte zu einem gut durchkristallisierten Produkt. Durch Tempern des Glases bei etwa 800°C und Abkühlen im Ofen entsteht eine feinkristalline Substanz, die aber nicht mit der vorigen identisch ist.

Obwohl beide Kristallarten nichts mit den gesuchten apatitartigen Strukturen zu tun haben (die Röntgenpulverdiagramme sind ganz anders), wurden doch noch

einige Versuche über das System $\text{PbSO}_4\text{-Pb}_2\text{SiO}_4$ unternommen, weil die Existenz eines homogenen Silikatglases mit derartig hohem Sulfatgehalt ungewöhnlich ist. Ein normales Silikatglas vermag bekanntlich höchstens etwa 1% Sulfat aufzunehmen, während darüber hinausgehende Gehalte zur Gallebildung führen.

Die Einzelheiten der betreffenden Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Zusammensetzung der Schmelzen geht aus Bild 1 hervor. Die starke Zunahme der Verdampfungsverluste mit steigendem PbSO_4 -Gehalt unter ungefähr gleichbleibenden Schmelzbedingungen steht im Zusammenhang mit dem aus der Literatur bekannten Verhalten des PbSO_4 , das bei normalem Druck nicht unzersetzt schmelzbar ist. Als verdampfende Komponenten kommen SO_3 (bzw. SO_2 und O_2) und PbO in Frage. Auf Grund des Schmelzverhaltens der sulfatreichen Schmelzen kann angenommen werden, daß bei diesen (etwa ab IV) die SO_3 -Verdampfung den überwiegenden Gewichtsverlust verursacht.

Die Glasigkeit nimmt von Pb_2SiO_4 in Richtung zum PbSO_4 ab, wie sich aus Tab. 1 ergibt. Interessant ist ein Vergleich mit dem entsprechenden System $\text{Pb}_2\text{SiO}_4\text{-Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, das nach PAETSCH und DIETZEL [3] quasibinär ist. Dieser Schnitt durch das Dreistoffsystem $\text{PbO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ist genau untersucht worden (s. PAETSCH [4]). Er enthält eine einzige, sehr stabile, kongruent schmelzende ternäre Verbindung der Zusammensetzung $\text{Pb}_5(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_2$. Infolge der günstigen Gitterenergie dieser Verbindung und des dadurch bedingten hohen Schmelz-

punktes von 1016° C scheidet sie sich in Temperaturbereichen aus, in denen die Schmelze noch sehr dünnflüssig ist und verhindert so eine Glasbildung.

Ganz anders liegen die Verhältnisse im Pb₂SiO₄-PbSO₄-Schnitt des Systems PbO-SiO₂-SO₃. Über die Art der hier auftretenden ternären Phasen ist nichts be-

Gruppen vermutlich wie beim Apatit als Einzeltetraeder vorliegen; wahrscheinlich sind sie statistisch auf die in der Apatitstruktur vom Phosphation besetzten Punktlagen verteilt. Der kristallchemische und bindungsmäßige Unterschied zwischen den SiO₄- und den SO₄-Gruppen ist wesentlich größer als der zwischen den

Tabelle 1. Schmelzversuche im System PbSO₄-Pb₂SiO₄.

Nummer der Schmelze	Zusammensetzung						Gesamteinwaage [g]	Verdampfungsverl. [mg]	Bemerkungen
	PbO		SiO ₂		SO ₃				
	[Mol-%]	[Gew.-%]	[Mol-%]	[Gew.-%]	[Mol-%]	[Gew.-%]			
I	66,67	88,14	33,33	11,86	—	—	10,129	31	schr gut glasig zu erhalten, auch beim Abkühlen im Tiegel an der Luft
II	64,70	86,59	29,41	10,59	5,88	2,82	14,179	46	Glasig beim Abkühlen des Tiegels an der Luft
III	62,50	84,79	25,00	9,13	12,50	6,08	13,162	50	Glasig beim Abkühlen des Tiegels an der Luft. Entglastes Produkt zeigt Umwandlung beim Abkühlen mit Volumenvergrößerung
IV	60,00	82,70	20,00	7,42	20,00	9,89	16,194	86	Beim Ausgießen auf kalte Metallplatte an der Unterseite glasig zu erhalten
V	57,14	80,22	14,29	5,40	28,57	14,39	11,130	113	In dünner Schicht (einige 1/10 mm) im Tiegel durch Eintauchen in kaltes Wasser glasig zu erhalten
VI	53,85	77,24	7,69	2,97	38,46	19,79	10,114	272	Zum Schmelzen erhitzen auf 1250 bis 1300° C notwendig, nicht glasig erhalten

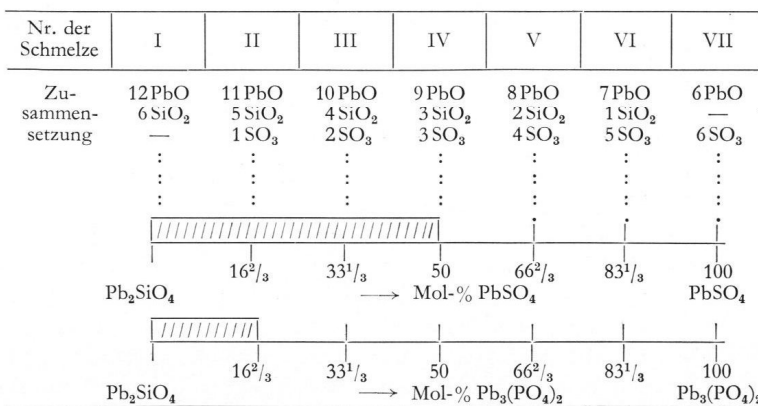


Bild 1. Chemische Zusammensetzung der Schmelzen I bis VI und Glasigkeit in den Systemen Pb₂SiO₄-PbSO₄ und Pb₂SiO₄-Pb₃(PO₄)₂. // Bereich, der glasig zu erhalten war, d. h. Bereich, in dem die Schmelze beim Ausgießen auf eine kalte Metallplatte mindestens teilweise sichtbar glasig erstarrte. Angaben über die Glasigkeit im System Pb₂SiO₄-Pb₃(PO₄)₂ nach H. H. PAETSCH (pers. Mitt.).

kannt. Auf Grund von hier durchgeführten Röntgenaufnahmen steht lediglich fest, daß mehrere Phasen vorkommen. Ob der Schnitt Pb₂SiO₄-PbSO₄ quasibinär ist, ist noch ungewiß. Er ist jedenfalls recht kompliziert und eine Kristallart mit einem solchen beherrschenden Ausscheidungsart wie das Bleisilikophosphat existiert anscheinend in diesem Bereich nicht. Dies ist plausibel. Die Strukturuntersuchungen an den apatitartigen Substanzen haben ergeben, daß die PO₄- und die SiO₄-

SiO₄- und den PO₄-Gruppen. Die Verzerrungen des Gitters werden zu groß und das Gitter wird so instabil, daß es bisher nicht erhalten werden konnte. Die Kristallisationstendenz der entstehenden Phasen reicht nicht mehr aus, eine Fernordnung herbeizuführen. Für diese Annahme spricht, daß man SO₄ in apatitartige Strukturen einbauen kann, wenn man ein vermittelndes Ion zufügt. So gelang beispielsweise die Herstellung der Verbindung Pb₄Na (SiO₄) (PO₄) (SO₄), die mit apatitartigem Gitter kristallisiert.

Nach dieser Auffassung wäre das Nichtvorhandensein einer hinreichend stabilen Verbindung in dem betrachteten Gebiet für das Auftreten der Gläser verantwortlich. Es ist jedoch auch durchaus möglich, daß die Glasbildung durch eine besondere Struktur der Schmelze bedingt oder wenigstens erleichtert wird.

Die Resultate dieser Versuche legen einige Folgerungen für die Praxis nahe. Zunächst einmal sollte die Gefahr der Gallebildung bei bleihaltigen Gläsern wesentlich geringer sein als bei den gewöhnlichen Alkali-Kalkgläsern. Nach einer Beobachtung von F. JOCHMANN [5] tritt eine Trübung durch Sulfatgalle bei Bleigläsern tatsächlich kaum auf. Außerdem gibt die Existenz derart stabiler, wenn auch sehr kurzer Bleisilikatgläser mit hohem Sulfatgehalt vielleicht die Möglichkeit, Gläser

mit neuen wünschenswerten optischen Eigenschaften zu erschmelzen. Im Hinblick auf diese Frage wäre auch eine Untersuchung analoger Systeme mit anderen Schwermetalloxyden interessant. Schließlich sollten Gläser mit derart hohem Sulfatgehalt extrem niedrige Werte der Oberflächenspannung besitzen, was z. B. für Glaslote sehr vorteilhaft wäre¹⁾. Die Beständigkeit dieser Gläser an

¹⁾ In der Zwischenzeit wurde an einer Schmelze der Zusammensetzung III die Oberflächenspannung nach dem Blasendruckverfahren bestimmt. Sie beträgt bei 900° C etwa 170 dyn/cm und ist damit, wie erwartet, ungewöhnlich klein. Eine Berechnung nach den üblichen Faktoren, die aus der Zusammensetzung in Prozenten die Oberflächenspannung ermitteln lassen, läßt sich hier wegen der hohen SO₃-Konzentration nicht durchführen. Sie würde zu negativen Werten der Oberflächenspannung führen.

atmosphärischer Luft läßt jedenfalls ihre technische Verwendung zu.

Schrifttum.

- [1] WONDRA TSCHKE, H. und MERKER, L.: Eine Reihe von neuen Verbindungen mit apatitartiger Struktur. *Naturwiss.* **43** (1956) S. 494–495.
- [2] MERKER, L. und WONDRA TSCHKE, H.: Neue Verbindungen mit apatitartiger Struktur. II: Die Gruppe der Alkali-Blei-Verbindungen Z. Krist. [Im Druck].
- [3] PAETSCH, H. H. und DIETZEL, A.: Untersuchungen über das System PbO-SiO₂-P₂O₅. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 345–356.
- [4] PAETSCH, H. H.: Untersuchungen über das System PbO-SiO₂-P₂O₅. Diss. Clausthal 1955.
- [5] JOCHMANN, F.: Trübgeläser. *Sprechsaal* **89** (1956) S. 204 bis 206, bes. 206. (29159)

Referate.

1a. Physik.

DK 535.32:666.22

Lichtbrechung und Dispersion optischer Gläser im unsichtbaren Spektralgebiet. F. REITMAYER. — *Optik* **13** (1956) H. 12, S. 544–559.

Für Brechzahlmessungen im UR- und UV-Spektralgebiet werden drei Anordnungen beschrieben, deren Brauchbarkeit unters. wird. Die erste abgeänderte, ursprünglich visuelle Autokollimationsmethode muß wegen systematischer Fehler und unzureichender Genauigkeit verworfen werden. Die zweite Autokollimationsmethode arbeitet mit Hohlspiegeloptik, die dritte stellt ebenfalls eine Autokollimationsmethode dar, bei der an Stelle eines Halbspiegels eine reine Autokollimationsanordnung tritt. Die letzte Anordnung erweist sich als die günstigste. Nach dem GAUSSschen Fehlerfortpflanzungsgesetz beträgt der Fehler der Einzelmessung $\pm 7 \times 10^{-6}$ für das zweite und $\pm 10,8 \times 10^{-6}$ für das dritte Verfahren. Werden Messungen an gleichen Gläsern nach beiden Verfahren verglichen, so ergibt sich ein mittlerer Fehler der Einzelmessung von $\pm 1,1 \times 10^{-5}$ für das UV- und $\pm 4 \times 10^{-6}$ für das nahe UR-Spektralgebiet. — Die versch. Meßanordnungen werden im einzelnen beschrieben. Als Anzeigevorrichtung dient in allen Fällen eine Photokathode mit Sekundärelektronenvervielfacher. Die gemessenen Brechzahlen von 193 optischen Schott-Gläsern für die ultraviolette Hg-Linie 365,015, die ultrarote Hg-Linie 1013,98 nm und zwei sichtbare Spektrallinien (e und g) werden in Tabellenform angegeben. Daneben sind alle Meßergebnisse in ein Diagramm eingetragen, das die Verhältniszahl $\frac{n_\lambda - n_d}{n_d - 1}$ in Abhängigkeit von $\frac{n_F - n_c}{n_d - 1}$ für $\lambda = 365,015$, $\lambda = 435,835$, $\lambda = 546,074$ und $\lambda = 1013,98$ nm wiedergibt. Die auftretenden Abweichungen der einzelnen Punkte von einer Geraden werden auf Dispersionsanomalien zurückgeführt.

H. STEPS. (29587/1a)

DK 536.413.087.4

Apparatur zur vergleichenden Messung der thermischen Ausdehnung mit automatischer Registrierung. (A recording differential thermal expansion apparatus.) STEPHAN P. MITOFF und JOSEPH A. PASK. — *Bull. Amer. ceram. Soc.* **35** (1956) Nr. 10, S. 402–404. (28965/1a)

DK 536.413.087.4

Ein selbstregistrierendes Gerät für thermische Ausdehnungsmessungen. (An automatically recording thermal expansion apparatus.) HAL J. KELLY und HENRY M. HARRIS. — *J. Amer. ceram. Soc.* **39** (1956) Nr. 10, S. 344–348. (29274/1a)

1b. Physikalische Chemie, Mineralogie, Glasstruktur.

DK 532.13:539.213.1:536.421

Die Rolle der Viskosität bei der Bildung des glasigen Zustandes. (Le rôle de la viscosité dans la formation de l'état vitreux.) A. WINTER-KLEIN. — *Silic. ind.* **21** (1956) Nr. 4, S. 157–162.

Der Temp.-Viskositätsverlauf wird als wesentlich für das Verständnis des glasigen Zustandes angesehen, da bei allen glasbildenden Stoffen die Glasbildung bei der stärksten Änderung des Viskositätsverlaufs (zwischen etwa 10⁸ und 10¹⁶ Poise) auftritt. Dieser Bereich, in dem auch andere phys. Eigsch. ihre stärkste Änderung erfahren (Brechungsindex, spez. Wärme) wird von dem Verf. als der Transformationsbereich bezeichnet. Beim Festwerden glasiger Körper werden vier Zustände unterschieden: Flüssig — unterkühlte Flüssigkeit — Transformationsbereich — Fester Körper. Der Transformationsbereich wird als eine fundamentale Eigsch. des Glaszustandes betrachtet; die Theorie vieler neuerer Forscher wird abgelehnt, nach der die Existenz eines bes. Transformationsbereiches überhaupt geleugnet wird, da er wegen der mit fallender Temp. immer langsamer erfolgenden Gleichgewichtseinstellung nur vorgetauscht sei. Als Beweis für die Ungültigkeit dieser Theorie wird angeführt, daß gemessene Viskositätsgleichgewichte nicht auf einer aus dem niederen Viskositätsverlauf extrapolierten, sondern gut auf der normalen Viskositätskurve liegen. [Dieser Beweis ist nicht stichhaltig, da nach der angegriffenen Theorie der Viskositätsverlauf erst oberhalb von etwa 10¹³ Poise betrachtet wird, und sich durch Extrapolation aus dem zwischen etwa 10² und 10¹³ Poise gemessenen Verlauf ergibt, während Verf. eine extrapolierte Kurve zeichnet, welche bereits bei etwa 10⁷ Poise von der gemessenen abbiegt. D. Ref.]

H. SCHÖNBORN. (29016/1b)

DK 536.42:546.284-31:541.57:548.3:548.73

Die Si-O-Si-Bindung und ihre Bedeutung für die Phasenumwandlungen der Kieselsäure. (La natura del legame Si-O-Si e la sua importanza nelle trasformazioni enantiotrope e monotrope della silice.) ALDO BADALUCCO. — *La Ceramica* (Mailand) **11** (1956) Nr. 3, S. 41–45, Nr. 6, S. 46–51 und Nr. 11, S. 47–49.

Im ersten Teil werden die kristallchem. Grundlagen (Atomaufbau und Bindungsart) für Sauerstoff und Silicium beschrieben und das SiO₄-Tetraedergerüst eingeführt. Die Eigsch. der Kieselsäure finden ihre Erklärung in der Si-O-Si-Bindung, die zu etwa gleichen Teilen heteropolaren und homöopolaren Charakter trägt. — Im zweiten Teil wird der Kristallgitterbegriff in elementarer Weise eingeführt und daran anschließend werden das Kristallgitter des Hoch-Cristobalits, das Schmelzen des Cristobalits und das Verdampfen der Schmelze besprochen; als Siedetemp. wird bei Atmosphärendruck 2200–2600° C angegeben. Weiter werden die bekannten Bedingungen für die Fähigkeit eines Stoffes, glasig zu erstarren, formuliert und dann die Polymorphie des SiO₂ sowohl in Hinblick auf die trägen als auch auf die sich schnell vollziehenden Tief-Hoch-Umwandlungen besprochen. Eine vergleichende Beschreibung der Kristallgitter von Quarz, Cristobalit und Tridymit und ihrer Beziehungen zueinander schließt sich an. — Im dritten Teil wird an Hand der thermischen Ausdehnung ein Versuch gemacht, die versch. polymorphen Kieselsäureformen aus der Struktur heraus zu deuten; die Katalyse der Umwandlungen durch „Mineralisatoren“ und die Wirksamkeit der versch. Fremdionenzusätze werden besprochen. Die Arbeit enthält keine neuen Ergebnisse. Sie ist ein Sammelreferat älterer Arbeiten.

O. W. FLÖRKE. (*29553/1b)