

6. Literatur

- [1] KAUTZ, K.: Die Bildung von Reaktionsprodukten beim Aufheizen von Glasgemengen: Untersuchungen in den Systemen $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-CaO-CO}_2$ und $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-CO}_2$ (mit Anwesenheit von MgO). — Eine Literaturzusammenstellung. Glastechn. Ber. **42** (1969) Nr. 6, S. 244–250.
- [2] TAMMANN, G. und OELSEN, G.: Die Reaktionen beim Zusammenschmelzen von Glassätzen. Z. anorg. allg. Chem. **193** (1930) S. 245–269. [Ref. Glastechn. Ber. **9** (1931) S. 358.]
- [3] KNAPP, O.: Die chemischen Umsetzungen beim Schmelzen der Soda-Erdalkali-Gläser. Keram. Rdsch. **41** (1933) S. 280–281, 298–299, 310–312. [Ref. Glastechn. Ber. **12** (1934) S. 390.]
- [4] KRÖGER, C. und BLÖMER, J.: Über die Systeme Alkali-oxid-CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2$. Über die Phasenneubildungen bei den unter Schmelzbildung verlaufenden Untersuchungen im System $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$. Z. anorg. allg. Chem. **280** (1955) S. 51–64. [Ref. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 96.]
- [5] KRÖGER, C.: Gemengereaktionen und Glasschmelze. Köln und Opladen: Westdt. Verl. 1956. (Forschungsber. d. Wirtschafts- und Verkehrsminist. Nordrh.-Westf. Nr. 315.)
- [6] WILBURN, F. W., METCALFE, S. A. und WARBURTON, R. S.: DTA, DTGA and high temperature microscopy of reaction between the major components of a sheet glass batch. Glass Technol. **6** (1965) S. 107–114.
- [7] BEYERSDORFER, K. und HAMMER, J.: Ein Temperaturgradientenofen für Temperaturen bis 1200 °C. Ber. Dt. keram. Ges. **42** (1965) S. 44–49
- [8] HOFFMANN, N.: Ein Heizaufsatz für die Precession-Kamera und seine Anwendung für die Untersuchung der Modifikationen des $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. Dipl.-Arb. TH Karlsruhe 1969.
- [9] NIGGLI, P.: Gleichgewichte zwischen TiO_2 und CO_2 sowie SiO_2 und CO_2 in Alkali-, Kalk-Alkali- und Alkali-Aluminatschmelzen. Z. anorg. allg. Chem. **98** (1916) S. 241.
- [10] BILLHARDT, H. W.: Phasenbildungen im System Soda-Kalk. Glastechn. Ber. **42** (1969) Nr. 7, S. 272–276.
- [11] WILLIAMSON, J. und GLASSER, F. P.: The crystallisation of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ glasses. Physics Chem. Glasses **7** (1966) S. 127–138. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 315.]
- [12] KRÖGER, C.: Das elektrische und Wärmeleitvermögen von Glasgemengen und Glasschmelzen. Köln und Opladen: Westdt. Verl. 1960. (Forschungsber. d. Landes Nordrh.-Westf. Nr. 863.)
- [13] HOWARTH, J. T., MASKILL, W. und TURNER, W. E. S.: The rate of reaction between silica and sodium carbonate at different temperatures and the process of vitrification. J. Soc. Glass Technol. **17** (1933) S. 25–49. [Ref. Glastechn. Ber. **13** (1935) S. 99.]
- [14] KAUTZ, K., MÜLLER, G. und SCHNEIDER, W.: Gitterkonstanten und Raumgruppen von Natriumorthosilikat ($\text{Na}_4\text{Si}_2\text{O}_7$) und Natriumpyrosilikat ($\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$). (In Vorbereitung.) (49883)

DK 541.12.01-162:546.655'284-162:546.655'34'284-162:666.113'655'34'284

Kristalline Phasen und Gläser im System $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$ ($\text{CeO}_{1,5}$)- SiO_2

Von GERHARD BAYER, JÜRGEN FELSCHE und WERNER HIRSIGER, Zürich

(Mitteilung aus dem Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich)

(Eingegangen am 19. Mai 1969)

Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden in erster Linie mit dem Ziel durchgeführt, die Frage der Existenz von kristallinen Cersilicaten und Lithium-Cersilicaten zu klären. Ferner sollte der glasbildende Bereich abgegrenzt und das Auftreten der kristallinen Phasen in diesem Bereich des ternären Systems ermittelt werden. Der Löslichkeit des CeO_2 und der Oxydationsstufe des Cerions galt hierbei die besondere Aufmerksamkeit.

Die Verwendung des CeO_2 als Zusatz zu Gläsern ist verschiedentlich beschrieben worden (siehe z. B. SALMANG [1], EITEL [2], WEYL [3], SCHOLZE [4]). Kleine Zusätze von CeO_2 können z. B. die Verfärbung von Gläsern durch Strahlungseinwirkung verhindern, sie wirken in Glasschmelzen infolge Sauerstoffabgabe bei höheren Temperaturen als Läuterungsmittel und infolge Ionenumladung wie $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ als chemisches Entfärbungsmittel (LOEFFLER [5]). Andererseits können Gläser besonders durch Kombination von CeO_2 mit TiO_2 intensiv gelb bis orange gefärbt werden. Die starke UV-Absorption der ceroxidhaltigen Gläser hat zur Entwicklung verschiedener Schutzgläser geführt. Als weitere, neue Anwendung ist der Zusatz von kleinen Mengen CeO_2 zu fotosensitiven Gläsern in Kombination mit leicht reduzierbaren Ionen der kolloidal löslichen Metalle Kupfer, Silber, Gold zu erwähnen. Nach dem Einschmelzen bei hohen Temperaturen liegen folgende Ionenspezies vor: $\text{Ce}^{3+} + \text{Cu}^+$ (Ag^+ , Au^+), die bei der späteren UV-Bestrahlung bei tieferen Temperaturen in $\text{Ce}^{4+} + \text{Cu}$ (Ag , Au) übergehen. Durch Ausscheidung der kolloidalen Metallpartikel färbt sich dann das Glas in den belichteten Bereichen rot (Cu , Au) bzw. gelb (Ag).

Wie aus dieser kurzen und keineswegs vollständigen Aufzählung ersichtlich ist, spielt bei den meisten dieser Anwendungen der Wertigkeitszustand des Cers eine ausschlaggebende Rolle. Es wurde verschiedentlich be-

richtet, daß Ce^{4+} bei Temperaturen über 1400 °C allmählich instabil wird und in Ce^{3+} übergeht. Das Gleichgewicht $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ hängt in Gläsern von der Temperatur, Atmosphäre, chemischen Zusammensetzung (vor allem Alkali- bzw. SiO_2 -Konzentration), aber auch von der CeO_2 -Konzentration ab. Ausführliche Untersuchungen in dieser Richtung — wenn auch beschränkt auf CeO_2 -Konzentrationen unter 1 Gew.-% — wurden von PAUL und DOUGLAS [6] beschrieben.

An kristallinen Verbindungen in den binären Randsystemen sind die Lithiumsilicate Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bereits bekannt. Dagegen liegen über die beiden anderen Systeme $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$ ($\text{CeO}_{1,5}$) und $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ ($\text{CeO}_{1,5}$) bisher keine Versuchsergebnisse vor. Erst im Rahmen dieser Arbeit wurden die Cer(III)-Silicate $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und $\text{Ce}_{4,67}[\text{SiO}_4]_3\text{O}$ gefunden, eindeutig kristallografisch charakterisiert und strukturell beschrieben (FELSCH und HIRSIGER [7], FELSCH [8]).

Im folgenden soll nun über weitere Untersuchungsergebnisse vor allem im ternären System berichtet werden, über kristalline Verbindungen und über das Kristallisationsverhalten der erschmolzenen Gläser.

1. Experimentelles

Die hergestellten Proben — kristalline Phasen und Gläser — sind entsprechend ihrer Zusammensetzung in

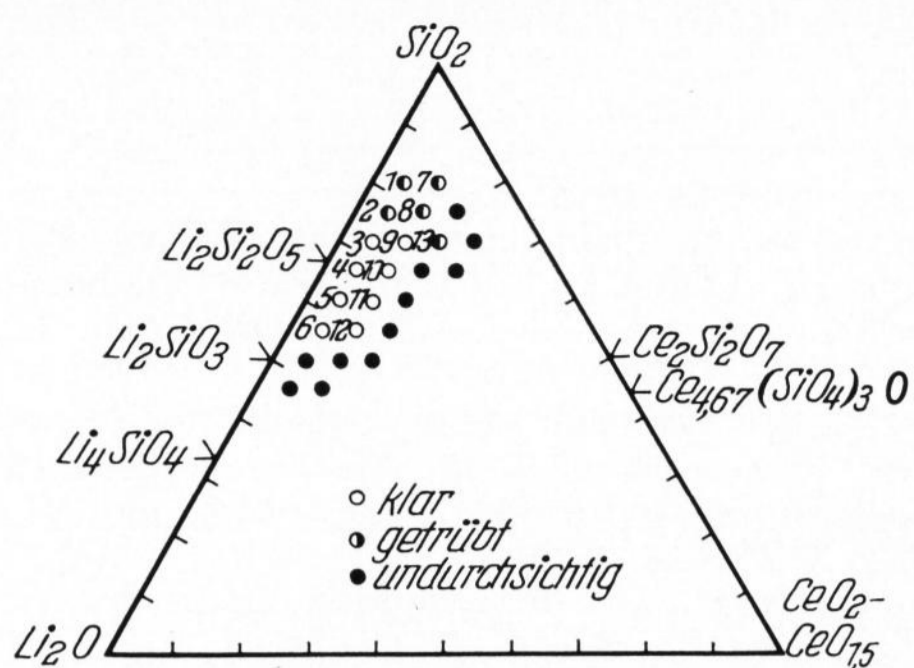


Bild 1. Kristalline Phasen und glasbildender Bereich im ternären System $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2(\text{CeO}_{1,5})-\text{SiO}_2$ (Zusammensetzungen in Mol-%).

Die Gläser Nr. 1 bis 13 sind in Tabelle 1 näher bezeichnet.

Bild 1 angegeben. Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der verschiedenen kristallinen und glasigen Proben wurden verwendet: Li_2CO_3 , p. a. (Fluka, 99,5%), CeO_2 , reinst. (Fluka, 99,9%), Dörentrapper Quarzmehl. Die stöchiometrischen Mischungen der Komponenten wurden in Pt-Rh-Tiegeln in Luft erhitzt. Die verwendeten Öfen waren mit Super-Kanthal (MoSi_2)-Heizelementen ausgestattet. Die Festkörperproben im System $\text{CeO}_2-\text{SiO}_2$ wurden bis auf 1600 °C erhitzt. Die Gläser Nr. 1 bis 13, deren Zusammensetzung (in Mol-%) in Tabelle 1 angegeben ist, wurden im Bereich von 1450 bis 1500 °C geschmolzen (20 h) und auf eine kalte Stahlplatte ausgegossen. Bei CeO_2 -Gehalten über 10 Mol-% im ternären System konnten glasige Probestücke nur durch rasches Abschrecken erhalten werden.

Die Absorption der Gläser, deren Färbung mit steigendem CeO_2 - und SiO_2 -Gehalt von rotbraun bis dunkelbraun zunimmt, wurde im Bereich von 350 bis 750 nm gemessen.

Die kristallinen Phasen wurden röntgenografisch untersucht. Röntgenpulveraufnahmen wurden mit einer Nonius-Guinier-Kamera nach DE WOLFF mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung gemacht. Für die Einkristalluntersuchungen wurde eine Precession-Kamera mit Mo-Strahlung verwendet. Die Reduktion $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ konnte eindeutig durch kombinierte thermogravimetrische/massenspektrometrische Untersuchungen verfolgt werden.

Für die DTA- und thermogravimetrischen Messungen stand ein Mettler-Thermoanalyzer zur Verfügung, der mit einem Massenspektrometer (Varian, MAT

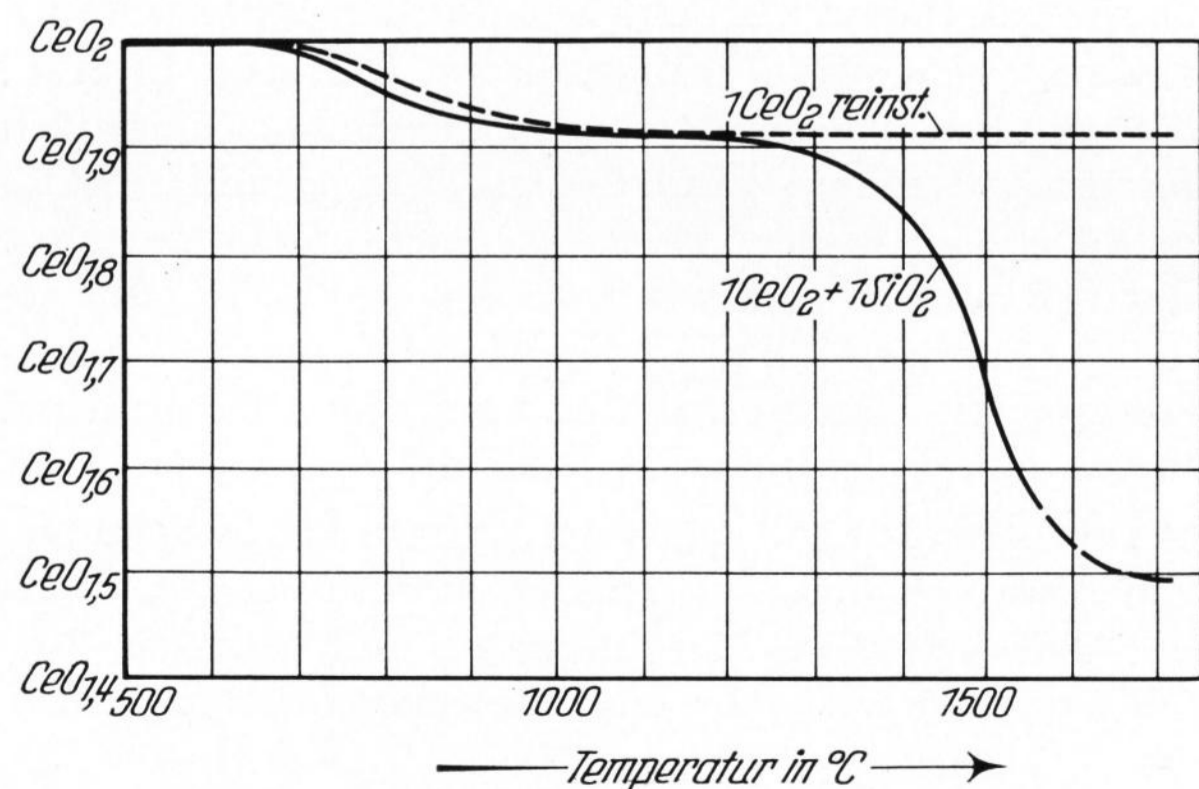


Bild 2. Sauerstoffverlust von 1 CeO_2 und von 1 $\text{CeO}_2 + 1 \text{SiO}_2$ beim Erhitzen auf 1550 °C in strömendem Stickstoff (5 l/h).

Aufheizgeschwindigkeit 6 grad/min.

GD 150) kombiniert werden konnte. Festkörperreaktionen und Kristallisationsversuche konnten mit dieser Apparatur sowohl in oxydierender, neutraler und reduzierender Atmosphäre durchgeführt werden. Derartige Untersuchungen zeigten z. B., daß der Abbau von CeO_2 zu Ce_2O_3 durch Zugabe von SiO_2 und entsprechende Verbindungsbildung stark beschleunigt wird und im Bereich oberhalb etwa 1450 bis 1600 °C quantitativ abläuft unabhängig davon, ob die Atmosphäre oxydierend oder reduzierend ist.

2. Resultate und Diskussion

Zunächst wird kurz auf einige Ergebnisse in den binären Systemen mit CeO_2 eingegangen werden. Vor allem im System $\text{CeO}_2(\text{CeO}_{1,5})-\text{SiO}_2$ wurden neue und interessante Resultate erhalten. Erst dann werden das Kristallisationsverhalten der Proben im glasbildenden Bereich des ternären Systems und weitere Experimente behandelt.

2.1. System $\text{SiO}_2-\text{CeO}_2(\text{CeO}_{1,5})$

Die Festkörperreaktion in diesem System wurde durch Erhitzen (1550 °C, oxydierende Atmosphäre) von gepreßten Mischungen $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$ in 5 Mol-%-Schritten — also von 95 $\text{SiO}_2/5 \text{CeO}_2$ bis 5 $\text{SiO}_2/95 \text{CeO}_2$ — untersucht. Dabei traten bei Proben, die rasch genug abgekühlt wurden, zusätzlich zu den Interferenzen von Cristobalit bzw. von CeO_2 Röntgenlinien von zwei noch unbekanntem Verbindungen auf. Nach Tempern in oxydierender Atmosphäre (etwa 1000 bis 1200 °C) bzw. bei langsamem Abkühlen im Ofen von 1550 °C waren diese Verbindungen jedoch nicht mehr nachweisbar. Die Vermutung, daß es sich dabei um Ce^{3+} -Silicate handeln könnte, wurde durch systematische TGA-DTA-Untersuchungen bestätigt. Die Bildung des Cerdisilicates wird im folgenden beschrieben. In Bild 2 sind die TGA-Diagramme von reinem CeO_2 und von einer stöchiometrischen Mischung 1 $\text{CeO}_2 \cdot 1 \text{SiO}_2$ wiedergegeben. Beide Versuche wurden in strömendem Stickstoff durchgeführt, bis zur Höchsttemperatur von 1550 °C. Der bekannte Abbau des CeO_2 führt im Bereich 700 bis 1100 °C bis zur Phase $\text{CeO}_{1,9}$. Wird jedoch CeO_2 mit SiO_2 gemischt erhitzt, so tritt zusätzlich zu dieser Stufe ein starker Gewichtsverlust im Bereich 1400 bis 1550 °C auf, der bis zum Ce_2O_3 führt. Dieses dürfte in dem Maße, wie es gebildet wird, sofort mit SiO_2 zum Cerdisilicat $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ reagieren, das beim Abkühlen in Stickstoff stabil bleibt. Der Ablauf dieser Reaktion in reinem Sauerstoff ist vollkommen analog, nur daß beim Abkühlen das Cerdisilicat infolge der Oxydation von $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ wieder in die Komponenten SiO_2 (Cristo-

Tabelle 1. Zusammensetzung der untersuchten Gläser (in Mol-%)

Glas-Nr.	Li_2O	CeO_2	SiO_2
1	15	5	80
2	20	5	75
3	25	5	70
4	30	5	65
5	35	5	60
6	40	5	55
7	10	10	80
8	15	10	75
9	20	10	70
10	25	10	65
11	30	10	60
12	35	10	55
13	15	15	70

balit) und CeO_2 zerfällt. Beim Aufheizen des Cersilicates in Sauerstoff erfolgen diese Oxydation und der Zerfall in zwei Stufen im Bereich 700 bis 800 und 900 bis 1150 °C.

Einkristalle dieser neuen Cersilicatverbindung konnten durch langzeitiges Tempern bei 1550 °C hergestellt werden. Die chemische Analyse (Mikrosonde) bestätigte die obige Zusammensetzung. Die Röntgeneinkristalluntersuchungen zeigten, daß $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ orthorhombisch in der Raumgruppe $\text{Pna } 2_1$ kristallisiert, mit den Gitterkonstanten $a = 8,73 \text{ \AA}$, $b = 13,26 \text{ \AA}$, $c = 5,40 \text{ \AA}$. Es ist isotyp mit $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, das annähernd gleiche Gitterkonstanten und dieselbe Raumgruppe besitzt. Hiermit ist ein weiteres Beispiel für die Isotypie zwischen Silicaten und Phosphaten gegeben. Weitere Untersuchungen über Silicate der seltenen Erden zeigten, daß auch $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ im gleichen Strukturtyp kristallisieren. Es ist jedoch interessant, daß diese Verbindungen außerdem eine tetragonale Tieftemperaturmodifikation aufweisen, die bei $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ nicht beobachtet wurde (FELSCH und HIRSIGER [7]).

Die zweite neue Phase im binären System $\text{SiO}_2-\text{CeO}_{1,5}$ der Zusammensetzung $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ wurde in reduzierender Atmosphäre bei 1700 °C hergestellt. Sie kristallisiert hexagonal ($\text{P } 6_3/m$) mit dem Apatitstrukturtyp, Gitterkonstanten $a = 9,65 \text{ \AA}$, $c = 7,12 \text{ \AA}$ (FELSCH [8]). Entsprechende Verbindungen der anderen seltenen Erden sind bekannt, z. B. KUZMIN und BELOV [9], MCCARTHY, WHITE and ROY [10].

Ein Silicat mit vierwertigem Cer konnte dagegen bei sämtlichen Synthesversuchen nicht gefunden werden. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von DURIF-VARAMBON [11], der wohl ein Ce^{4+} -Germanat CeGeO_4 (Scheelitstruktur) herstellen konnte, aber nicht die entsprechende Verbindung mit Silicium. Warum CeO_2 mit GeO_2 eine Verbindung bildet, nicht aber mit SiO_2 , ist völlig ungeklärt.

Ein glasbildender Bereich im System $\text{SiO}_2-\text{CeO}_2(\text{CeO}_{1,5})$, wie er im System des benachbarten $\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ angedeutet ist (TOROPOV und BONDAR [12]), konnte wegen der hohen Schmelztemperaturen der Verbindungen aus experimentellen Gründen nicht untersucht werden.

2.2. System $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2(\text{CeO}_{1,5})$

Sämtliche Versuche, in diesem System kristalline Verbindungen z. B. vom Typ $\text{Li}(\text{SE})\text{O}_2$ und $\text{Li}_2(\text{SE})\text{O}_3$ zu synthetisieren, wie sie von anderen seltenen Erden bekannt sind, verliefen ergebnislos. Es wurden Mischungen von Li_2CO_3 , LiOH mit steigendem Molverhältnis von CeO_2 bei Temperaturen von 600 bis zu 1500 °C sowohl in oxydierender als auch in reduzierender Atmosphäre erhitzt. In allen Fällen kam es zu keiner Verbindungsbildung, das Röntgendiagramm der Substanzen bei Raumtemperatur entsprach stets dem des CeO_2 . Während die entsprechende Natriumverbindung Na_2CeO_3 in zwei Modifikationen bekannt ist (HOPPE [13]), sind dem Ergebnis der Autoren entsprechend in der Literatur keinerlei Angaben über die Existenz einer Verbindung Li_2CeO_3 zu finden. Auch bei den in verschiedenen Modifikationen auftretenden Lithium-seltenen Erden-Verbindungen vom Typ $\text{Li}(\text{SE})\text{O}_2$ fehlt die Beschreibung der Verbindung LiCeO_2 in der Serie von $\text{La} \rightarrow \text{Sm}$ (WAIN TAL und GONDRAND [14], GONDRAND [15]). Die Ursache hierfür liegt sicher an der Schwierigkeit, die Oxydation

des instabilen dreiwertigen Zustandes beim Cer in Gegenwart von Alkali zu verhindern.

2.3. System $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2(\text{CeO}_{1,5})-\text{SiO}_2$

Auch hier wurden zunächst Festkörperreaktionen zwischen den Ausgangsprodukten untersucht. Systematische Versuche, bei denen Mischungen mit verschiedenen Molverhältnissen $\text{Li}_2\text{O}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ in inerte, reduzierender und oxydierender Atmosphäre bis maximal zur jeweiligen Schmelztemperatur erhitzt wurden, zeigten — wie auch die späteren Kristallisationsversuche mit glasierten Proben —, daß keine ternäre Verbindung in diesem System existiert. Es wurde versucht, die Verbindung $\text{LiCe}(\text{III})\text{SiO}_4$ herzustellen. Dieser Typ $\text{Li}(\text{SE})\text{SiO}_4$ wurde von BLASSE und DEVRIES [16] für die seltenen Erden $\text{La} \rightarrow \text{Dy}$ mit hexagonaler Symmetrie und einer dem $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ ähnlichen Struktur beschrieben. Die Verbindung LiCeSiO_4 wurde dort jedoch nicht erwähnt. Es gelang jetzt, im Wasserstoffstrom bei 1100 °C aus einer Zusammensetzung $1 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{ CeO}_2 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ eine Phase herzustellen, die ein Röntgendiagramm zeigt, wie es für LiLaSiO_4 angegeben ist. Röntgenografische Untersuchungen von einzelnen Kristallen dieser Substanz ergaben ebenfalls eine hexagonale Symmetrie, Raumgruppe $\text{P } 6_3/m$. Eine ausführliche kristallografische und chemisch-analytische Behandlung, über die an anderer Stelle berichtet werden wird, ergab jedoch, daß es sich hierbei nicht um eine ternäre Verbindung, sondern um ein Orthosilicat vom Apatitstrukturtyp handelt, wie im System $\text{SiO}_2-\text{CeO}_{1,5}$ bereits beschrieben.

Experimentell erwies sich das ternäre System mit dreiwertigem Cer vor allem durch die Anwesenheit des Lithiumoxids als schwer zugänglich, weil das $\text{CeO}_{1,5}$ unter reduzierender Atmosphäre bei höheren Temperaturen zu CeO_2 und Ce disproportioniert, und das Cer-Metall aus der Probe verdampfte.

Der Hauptteil der Untersuchungen im ternären System war dem Kristallisationsverhalten der Gläser gewidmet. Wie bereits erwähnt, wurden diese in oxydierender Atmosphäre bei 1450 bis 1500 °C erschmolzen, d. h. in einem Bereich, in dem die Reduktion des CeO_2 zu Ce_2O_3 in Gegenwart von SiO_2 bereits einsetzt. Die kristallinen Phasen, die nach isothermer Wärmebehandlung der Gläser in Luft röntgenografisch identifiziert wurden, sind in Tabelle 2 aufgeführt. Erwähnenswert ist, daß das Cer(III)-Orthosilicat vom Apatit-Typ in diesem Bereich des Systems jedoch nicht gefunden wurde. Als Indikator dafür, daß in den Gläsern tatsächlich ein Großteil des Cers dreiwertig vorliegt, kann die Verbindung $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ angesehen werden, die in sämtlichen Gläsern des hier untersuchten Bereiches beim Tempern bzw. beim Aufheizen in der Thermowaage kristallisierte. Interessant ist, daß das Cer(III)-Disilicat je nach Zusammensetzung vor dem Li-Disilicat, d. h. als Primärphase oder erst bei höheren Temperaturen, kristallisiert. Dies ist an drei DTA-Diagrammen in Bild 3 gezeigt. Zwecks Zuordnung der verschiedenen peaks wurden in Parallelversuchen Proben jeweils bis über die peak-Temperatur erhitzt, rasch abgekühlt und röntgenografisch untersucht. Allgemein ließ sich feststellen, daß alle Proben spontan durchkristallisierten und keine Oberflächenkristallisation zeigten. Mit steigendem CeO_2 - und SiO_2 -Gehalt nahm die Tendenz zur Phasentrennung stark zu. Röntgenografisch konnte in solchen getrübbten Gläsern keine kristalline Verbindung nachgewiesen wer-

den. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten deutlich den Glas-in-Glas-Entmischungscharakter der Proben (Bild 4).

Die Atmosphäre hatte keinen Effekt auf die Kristallisation, da, wie aus den DTA/TGA-Diagrammen ersichtlich war, die Oxydation von Cer erst oberhalb der

Kristallisationstemperatur der verschiedenen Verbindungen erfolgte.

Es war nicht möglich, Li-Ce-Silicatgläser, die bei 1500 °C geschmolzen wurden, bei tieferen Temperaturen (1300 bis 1400 °C) vollständig zu oxydieren, um dann den Unterschied im Kristallisationsverhalten zwischen

Tabelle 2. Kristalline Phasen nach dem Tempern verschiedener Gläser in Luft
Temperaturzeit 5 h

Glas-Nr.	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C
1	—	CeO ₂ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Cristobalit Tridymit CeO ₂	Cristobalit Tridymit CeO ₂
2	—	CeO ₂ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Cristobalit Tridymit CeO ₂ Li ₂ Si ₂ O ₅	Cristobalit Tridymit CeO ₂
3	Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Cristobalit Tridymit CeO ₂ Li ₂ Si ₂ O ₅	geschmolzen
4	Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Cristobalit Tridymit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	geschmolzen
5	Li ₂ SiO ₃	CeO ₂ Li ₂ SiO ₃	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃	Quarz CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃	Quarz CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃	Quarz CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₃ O Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅	Tridymit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅
6	CeO ₂ Li ₂ SiO ₃	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃	Quarz CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃	Quarz CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅ CeO ₂	Li ₂ SiO ₃ CeO ₂
7	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Cristobalit Tridymit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇	Cristobalit Tridymit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇
8	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Cristobalit Tridymit CeO ₂	Cristobalit Tridymit CeO ₂
9	CeO ₂ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Cristobalit Tridymit CeO ₂	geschmolzen
10	CeO ₂ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Quarz Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Cristobalit Tridymit CeO ₂ Li ₂ Si ₂ O ₅	geschmolzen
11	CeO ₂ Li ₂ SiO ₃	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃	Quarz CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅	Tridymit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅
12	CeO ₂ Li ₂ SiO ₃	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃	Quarz CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₃ Li ₂ SiO ₃	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃	Tridymit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅
13	CeO ₂	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅	CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅	Cristobalit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ Li ₂ Si ₂ O ₅	Cristobalit Tridymit CeO ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇

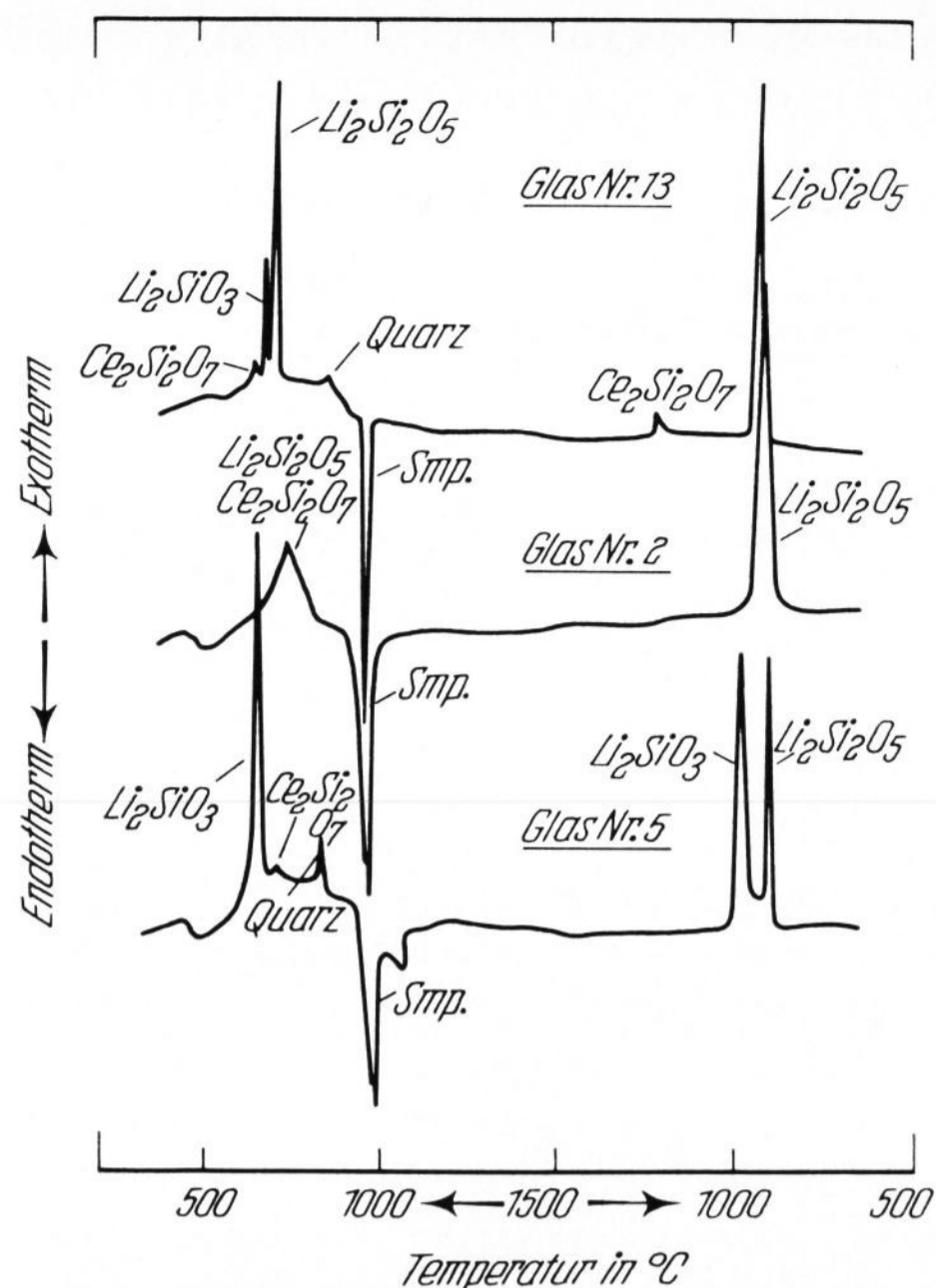


Bild 3. DTA-Diagramme der Gläser Nr. 2, 5 und 13 beim Aufheizen (6 grd/min) bis 1550 °C und folgender Abkühlung im Stickstoffstrom (5 l/h).

Die Zugehörigkeit der exothermen Reaktionen zu den angegebenen kristallinen Phasen wurde röntgenografisch nachgewiesen. Smp.=Schmelzpunkt.

Ce^{3+} -freien und Ce^{3+} -haltigen Gläsern zu untersuchen. Entweder war die Oxydation zu langsam, oder die Gläser zeigten Phasentrennung.

Die optischen und EPR-Messungen erwiesen sich als unbrauchbar, etwas über das $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ -Verhältnis in den Gläsern oder in den Kristallisationsprodukten auszusagen. Die Messungen an Gläsern zeigten im Spektralbereich von 350 bis 750 nm keine ausgeprägte Absorptionsbande. Für die Braunfärbung der Gläser ist demzufolge eine vom Sichtbaren bis zur „Bandkante“ bei 420 nm zunehmende Absorption verantwortlich zu sehen. EPR-Messungen (X-Band, 800 bis 5800 Gauss) bei Raum- und N_2 (flüssig)-Temperatur lieferten wegen der starken dielektrischen Verluste der Proben ebenfalls kein deutliches Signal.

4. Literatur

- [1] SALMANG, H.: Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Glasfabrikation. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1957. [Ref. Glastechn. Ber. 31 (1958) S. 37.]
- [2] EITEL, W.: Silicate science. Vol. II. Glasses, enamels, slags. New York und London: Academic Press 1965. [Ref. Glastechn. Ber. 38 (1965) S. 428.]
- [3] WEYL, W. A.: Coloured glasses. Sheffield: Society of Glass Technology 1951.
- [4] SCHOLZE, H.: Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften. Braunschweig: Vieweg 1965. [Ref. Glastechn. Ber. 39 (1966) S. 435.]
- [5] LÖFFLER, J.: Chemische Entfärbung. Glastechn. Ber. 10 (1932) S. 204–208.
- [6] PAUL, A. und DOUGLAS, R. W.: Cerous-ceric equilibrium in binary alkali borate and alkali silicate glasses. Physics Chem. Glasses 6 (1965) S. 212–216. [Ref. Glastechn. Ber. 40 (1967) S. 158.]
- [7] FELSCH, J. und HIRSIGER, W.: The polymorphs of the rare earth silicates $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, RE: La, Ce, Pr, Nd, Sm. J. Less Common Metals 18 (1969) S. 131–137.
- [8] FELSCH, J.: A new cerium silicate with the apatite type structure. Naturwiss. (Im Druck.)
- [9] KUZMIN, E. A. und BELOV, N. V.: Kristallstruktur der Orthosilicate von La und Sm. (Orig. russ.) Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. math. phys. 165 (1965) S. 88–90.
- [10] MCCARTHY, G. J., WHITE, W. B. und ROY, R.: Preparation of $\text{Sm}_4[\text{SiO}_4]_3$. J. inorg. nucl. Chem. 29 (1967) S. 253–254.
- [11] DURIF-VARAMBON, A.: Etude de la substitution du silicium dans quelques types d'orthosilicates. Bull. Soc. franç. Minér. Crist. 82 (1959) S. 285–314.
- [12] TOROPOV, N. A. und BONDAR, J. A.: Neue Silicate im System $\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. (Orig. russ.) Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otd. Chim. Nauk 5 (1961) S. 739–744.
- [13] HOPPE, R.: Ternäre Oxide der Alkalimetalle. Colloques Internat. du C.N.R.S., No. 149. Paris 1965, S. 77–83.
- [14] WAINAL, A. und GONDRAND, M.: Transformation sens très haute pression et à très haute température des composés SmLiO_2 , EuLiO_2 , GdLiO_2 , TbLiO_2 . Mat. Res. Bull. 2 (1967) S. 889–894.
- [15] GONDRAND, M.: Données cristallographiques sur de nouveaux composés: $\alpha\text{-SmLiO}_2$, NdLiO_2 , PrLiO_2 , LaLiO_2 . Bull. Soc. franç. Minér. Crist. 40 (1967) S. 107–108.
- [16] BLASSE, G. und DE VRIES, J.: A new family of lanthanide compounds: lithium lanthanide silicates and germanates. J. inorg. nucl. Chem. 29 (1967) S. 1541–1542. (49884)

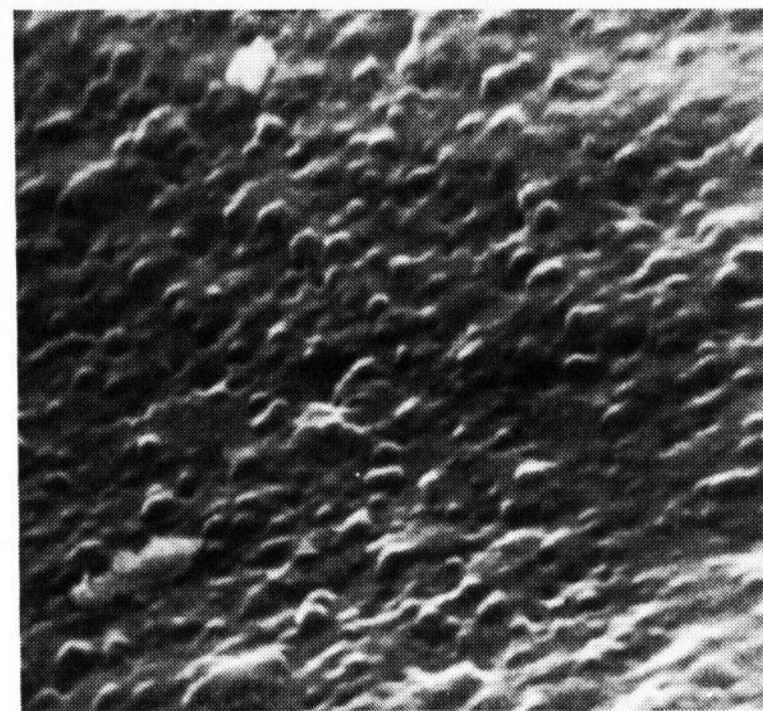


Bild 4. Glas-in-Glas-Entmischung bei Glas Nr. 7 ohne Wärmebehandlung. Aufnahme mit dem Raster-Elektronenmikroskop. Vergr. 13000fach.

3. Zusammenfassung

Proben mit verschiedenem Molverhältnis $\text{Li}_2\text{O}/\text{CeO}_2$ ($\text{CeO}_{1,5}$)/ SiO_2 wurden durch Festkörperreaktion sowie durch Schmelzen zu Gläsern hergestellt. Der glasbildende Bereich erstreckt sich bis zu 15 Mol-% CeO_2 , bei SiO_2 -Konzentrationen von mehr als 55 Mol-%. Unter den kristallinen Phasen, die beim Tempern der Gläser auftraten und röntgenografisch identifiziert wurden, wurde keine ternäre Verbindung beobachtet. Es trat jedoch ein bisher unbekanntes Cer(III)-Silicat, $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mit einem großen Existenzbereich auf. Dieses konnte durch Syntheseveruche rein hergestellt und kristallografisch charakterisiert werden. Das Gleiche gilt für ein ebenfalls neues Cer(III)-Orthosilicat mit Apatitstruktur, dessen Darstellung unter reduzierender Atmosphäre gelang. Interessant ist, daß die Bildung von dreiwertigem Cer sogar in oxydierender Atmosphäre bei Temperaturen oberhalb 1400 °C erfolgt, wenn SiO_2 zugegen ist. Es konnte kein ternäres Li-Ce-Silicat gefunden werden. Ebenso verliefen Syntheseveruche zur Herstellung von Ce(IV)-Silicaten und von Li-Ce(III)- oder Li-Ce(IV)-Oxidverbindungen erfolglos.

Die Autoren danken Herrn Prof. F. LAVES für sein Interesse an diesen Untersuchungen, Herrn Dr. M. CORLETT für die Durchführung chemischer Analysen mit der Mikrosonde und Herrn Dr. H.-U. NISSEN für elektronenmikroskopische Aufnahmen. Die Stiftung Volkswagenwerk stellte eine Mettler-Thermowaage zur Verfügung, die Firma Owens-Illinois, Toledo, Ohio, unterstützte die Untersuchungen finanziell.