

DK 541.123.3:546.817-31:546.284-31:546.185-31:539.213.1:541.57

Untersuchungen über das System $\text{PbO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$.

Von HANS HERMANN PAETSCH, Frankfurt (Main) und ADOLF DIETZEL, Würzburg.

(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg¹.)

(Eingegangen am 1. August 1956.)

Die PbO -reiche Ecke des Dreistoffsystems $\text{PbO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ wurde mit thermischen, mikroskopischen und röntgenografischen Methoden untersucht. Die an den binären Systemen PbO-SiO_2 und $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ vorliegenden Ergebnisse konnten im allgemeinen bestätigt und zum Teil ergänzt werden. Das ternäre System ist gekennzeichnet durch ein weites Entmischungsgebiet und durch das Auftreten einer ternären Verbindung $5\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ mit einem großen Primärausscheidungsfeld. Eine ternäre Phase der Zusammensetzung $16\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SiO}_2$ scheint sich erst unterhalb der Liquidustemperatur durch Reaktion im festen Zustand zu bilden. — Das untersuchte System wurde mit anderen ternären Systemen mit zwei Netzwerkbildnern und insbesondere mit dem analogen System $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ verglichen. Bei der Deutung der gefundenen Gesetzmäßigkeiten einerseits und auffallender Unterschiede bei analogen Systemen andererseits wurde neben energetischen und kristalchemisch-geometrischen Überlegungen auch der R-O-Bindungscharakter in den verschiedenen Glasoxyden berücksichtigt.

1. Einleitung.

Die vorliegende Untersuchung des Systems $\text{PbO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ wurde aus zweierlei Gründen durchgeführt: Leicht schmelzende Phosphatgläser haben in neuerer Zeit mehr und mehr praktische Bedeutung gefunden, die sich schon in der Vielzahl der besonders in den letzten Jahren auf diesem Gebiet angemeldeten Patente widerspiegelt. Wenn auch nicht damit zu rechnen war, daß nur drei Komponenten technisch brauchbare Gläser oder Flüsse ergeben, oder sich mit ihnen die Güte der komplizierter zusammengesetzten Handelsprodukte erzielen läßt, so können solche Untersuchungen für die Entwicklung technisch brauchbarer Zusammensetzungen doch richtungweisend sein.

Vom theoretischen Standpunkt aus haben Systeme mit zwei Glasbildnern besonderes Interesse. Während einige wenige Borat-Silikatsysteme bereits untersucht sind (die CaO - und PbO -Systeme sind durch weite Entmischungsgebiete gekennzeichnet), fehlt noch eine genauere Kenntnis der Phosphat-Silikatsysteme; lediglich das eisenhüttenmännisch wichtige System $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ist teilweise untersucht. So erschien ein Vergleich zwischen diesem System und dem analogen PbO -System einerseits und den entsprechenden Borat-Silikatsystemen andererseits besonders reizvoll.

2. Eigene Untersuchungen.

2.1. Rohstoffe und Tiegelmateriale.

Als Rohstoffe dienen:

Mennige (Pb_3O_4 , p. a.),
techn. Ammonphosphat mit 58,8 Gew.-% P_2O_5 bzw.
reines Phosphorpentoxyd (P_2O_5),
geglühter Dörentruher Quarzsand bzw. Quarzmehl.

¹) Gekürzte Fassung der von der Fakultät für Bergbau- und Hüttenwesen der Bergakademie Clausthal genehmigten Dr.-Ing.-Dissertation des erstgenannten Verfassers.

Die Versätze wurden in einem Heraeus-Tiegelofen mit Platinwicklung und einer maximal erreichbaren Temperatur von 1300°C erschmolzen. Da Gold oder mit Gold legierte Platinlegierungen wegen der erforderlichen hohen Schmelztemperaturen als Tiegelmateriale nicht in Frage kamen, wurden die ersten Versuche mit normalen Geräteplatiniegeln durchgeführt, die aber meist schon nach fünf Schmelzen zerstört waren. Nachdem sich auch Tiegel aus hochschmelzenden Oxyden wegen mangelnder Resistenz als unbrauchbar erwiesen hatten, zeigten Versuche mit der Platinsonderlegierung T 1 (Degussa-Hanau) bessere Ergebnisse. Eine weitere wesentliche Verbesserung stellten die Platinrhodiumlegierungen 90/10 und 70/30 dar. Dieses Tiegelmateriale zeigte unterhalb 1200°C auch gegenüber P_2O_5 -reichen Schmelzen eine relativ gute Resistenz. Doch nahm diese oberhalb 1200°C unverhältnismäßig stark ab, die Tiegel wurden schnell spröde und neigten zum Reißen.

HILL und Mitarbeiter [18] haben den nachteiligen Einfluß geringer Wassermengen auf die Haltbarkeit von Platinlegierungen bei hohen Temperaturen hervorgehoben. Geringe Wassermengen lassen sich auch bei hohen Temperaturen nicht quantitativ aus den Schmelzen austreiben und müssen auch im vorliegenden Falle im Zusammenwirken mit P_2O_5 für die schnelle Zerstörung des Tiegelmateriales verantwortlich gemacht werden.

Beim Erschmelzen hochbleihaltiger Versätze aus dem System $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ konnte beobachtet werden, daß verschiedene Schmelzen nach dem Ausgießen auf eine Stahlplatte beim Erkalten Bläherscheinungen zeigten, wie z. B. in Bild 1. Diese Erscheinung ist ohne Zweifel durch die bei der Abkühlung freierwerdenden geringen Wassermengen zu erklären, die beispielsweise durch Zersetzung des anfangs verwendeten techn. Ammonphosphats in die Schmelze gelangt sein konnten. Durch mehrmaliges Aufschmelzen und Wiedererkaltenlassen ließen die Bläherscheinungen nach und verschwanden schließlich ganz. Durch Verwendung von Phosphorpentoxyd an Stelle von Ammonphosphat konnten diese Bläherscheinungen fast vollkommen unterbunden und gleichzeitig die Lebensdauer der Tiegel merklich verlängert werden.

2.2. Herstellung der Versätze.

Um einen Überblick über die Gleichgewichtsbedingungen im PbO-reichen Teil des Dreistoffsystems zu gewinnen, wurden 50- bzw. 100-Grammversätze mit zunächst von 5 zu 5 Mol-% abgestufter Zusammensetzung erschmolzen. Schon die ersten tastenden Versuche zeigten aber, daß zur befriedigenden Untersuchung des Systems die einzelnen Punkte sehr viel dichter gelegt werden müssen. Die gewünschten Versätze wurden deshalb aus binären Substanzen bekannter Zusammensetzung durch Mischen entsprechender Mengen hergestellt.

Bei Versätzen aus dem Randsystem PbO-SiO₂ wurde die genaue chemische Zusammensetzung der Schmelzen aus dem Gewicht des bis zur völligen Blasenfreiheit niedergeschmolzenen und im Exsikkator abgekühlten

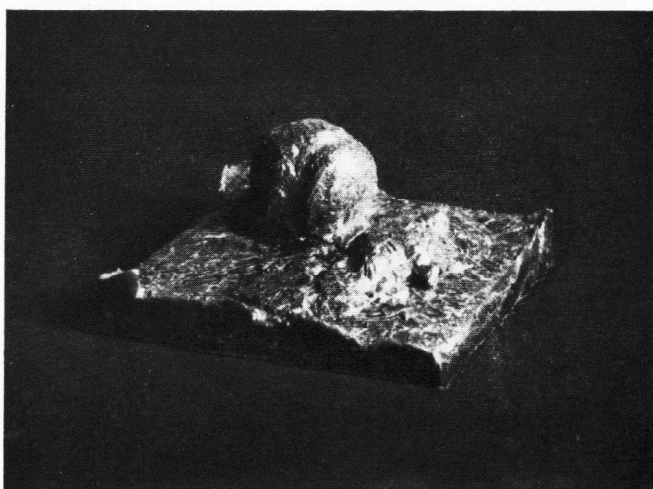


Bild 1. Bläherscheinungen beim Abkühlen einer Schmelze mit 90 Mol-% PbO und 10 Mol-% P₂O₅ (aus Ammonphosphat).

Versatzes errechnet. Verdampfungsverluste an Platin und SiO₂ blieben dabei unberücksichtigt. Alle Versätze wurden wenigstens zweimal umgeschmolzen und nach dem Ausgießen auf eine kalte Stahlplatte im Stahlmörser und in der Achatschale auf eine Korngröße kleiner als 0,3 mm zerkleinert. Versätze aus dem Randsystem PbO-P₂O₅ wurden auf die gleiche Art erschmolzen und deren chemische Zusammensetzung analytisch ermittelt.

2.3. Thermische und mikroskopische Untersuchungen.

Eine Untersuchung des ternären Systems nach der üblichen und sicheren Abschreckmethode war in dem interessierenden, hochbleihaltigen Bereich nicht möglich, da die Schmelzen auch beim Abschrecken in Quecksilber kristallisierten. Lediglich Schmelzen mit mehr als 35 Mol-% P₂O₅ und solche mit SiO₂-Gehalten über 20 Mol-% bei nicht zu hohem P₂O₅-Gehalt ließen sich glasig zur Erstarrung bringen.

Zur Bestimmung von eutektischen Temperaturen und zur Festlegung von Modifikationsänderungen und Schmelzpunkten wurde die Differentialthermoanalyse herangezogen. Eine genaue Bestimmung der Liquidusflächen war indessen auch mit dieser Methode nicht möglich. Als besonders unangenehm machte sich, besonders in der Nähe von Verbindungen und hierbei

vor allem der binären Verbindung 8PbO · P₂O₅, die starke Neigung der Schmelzen zur Unterkühlung bemerkbar.

Eine mikroskopische Untersuchung und Unterscheidung der im vorliegenden Teilsystem auftretenden Phasen war wegen der hohen Brechungsindices von Anfang an mit großen Schwierigkeiten verbunden. Die mikroskopische Untersuchung abgeschreckter und getemperter Proben ergab, daß es nur in wenigen Fällen möglich war, genügend große und einheitliche Kristallindividuen zu erhalten, um an diesen Brechungsindices, Doppelbrechung und optischen Charakter zu bestimmen. Hoch-Tief-Temperaturumwandlungen verschiedener Verbindungen führten darüber hinaus zu Zerrieselungserscheinungen und in einem Fall zu starker Verzwilligung der bei hohen Temperaturen gezüchteten Kristalle und erschwerten die mikroskopischen Untersuchungen zum Teil erheblich.

Wenn gut ausgebildete Kristalle erhalten werden konnten, wurden diese auf einem Leitzschen Heitzisch mit einer maximal erreichbaren Temperatur von 300° C auf eventuelle Modifikationsänderungen in diesem Temperaturbereich untersucht. Gegebenenfalls wurde die Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Temperatur bestimmt.

Die Liquidustemperaturen wurden meistens durch Beobachtung im Hochtemperaturmikroskop ermittelt. Die verwendete Apparatur [9] arbeitet nach folgendem von der Carborundum Comp., Niagara Falls, USA, entwickelten Prinzip:

Mit einem Objektiv langer Brennweite wird das im Ofen befindliche Präparat zwischenabgebildet und dieses Zwischenbild mit einem Mikroskop oder einer Lupe, gegebenenfalls unter Zwischenschaltung eines Grünfilters zur Absorption der roten Ofenstrahlung, betrachtet. Das Präparat wird durch eine Mikroskopierlampe über einen Hohlspiegel beleuchtet. Die erreichbare Temperatur hängt vom verwendeten Ofen ab. Für die vorliegenden Untersuchungen (bis etwa 1150° C) genügte ein mit Kanthaldraht gewickelter und mit einem Pythagorasheizrohr ausgerüsteter Ofen. Die zu beobachtende Probe von etwa 300 mg befand sich in einem kleinen Platintiegel. Der Tiegel stand direkt auf der Lötperle des Thermoelements und wurde durch eine Platinrhodiumschleife gehalten. Durch bewegliche Herausführung von Thermoelement und Platinrhodiumschleife aus dem Ofen war es möglich, die Probe während der Beobachtung bei hohen Temperaturen von außen in die jeweils günstigste Lage zu bringen.

Wegen der bereits erwähnten Neigung zur Unterkühlung wurden die Liquidustemperaturen beim Aufheizen der Proben bestimmt. Die Beobachtung der Ausscheidungsfolge der Kristalle auf Grund unterschiedlicher Kristallformen war nur in sehr engen Bereichen des untersuchten Systems möglich. Die Aufheizgeschwindigkeit mußte je nach Lage der zu bestimmenden Liquidustemperatur verschieden gewählt werden. In den Gebieten mit stark geneigter Liquidusfläche lieferte eine Aufheizgeschwindigkeit bis zu 2° C/min gute und reproduzierbare Ergebnisse. In der Nähe von Schmelzpunkten und Feldergrenzen oder Eutektika dagegen war eine Aufheizgeschwindigkeit von 0,1 bis 0,2° C/min oft schon zu hoch. Am einfachsten

ließen sich die Liquidustemperaturen auf den Feldergrenzen und die eutektischen Temperaturen durch Extrapolation der Liquiduskurve durch die in der Nähe erhaltenen Punkte bestimmen.

Bei kompliziertem Verlauf der Liquidusflächen mußten die Liquidustemperaturen oft an Proben bestimmt werden, deren Zusammensetzung sich nur um Bruchteile von Molprozenten unterschied. Auf eine tabellarische Zusammenstellung der an etwa 500 verschiedenen Proben bestimmten Liquidustemperaturen sei deshalb verzichtet.

Die Reproduzierbarkeit dieser Bestimmungsmethode lag bei wiederholter Beobachtung an der gleichen Substanz oder bei erneuter Einwaage aus gleichen Ausgangssubstanzen im allgemeinen innerhalb $\pm 3^\circ C$. An Schnittpunkten verschiedener durch das System gelegter Schnitte traten dagegen oft Abweichungen bis zu $\pm 10^\circ C$ auf. Diese relativ großen Abweichungen erklären sich zum Teil durch eine gewisse Verdampfung der leichter flüchtigen Bestandteile während des Versuches. Vorversuche ergaben, daß während eines achtstündigen Tempens in der Nähe der entsprechenden Liquidustemperaturen bis über 1 Gew.-% der Substanz verdampfen kann; d. h. bei einer durchschnittlichen Verdampfungsdauer von ungefähr 1,5 bis 2 h muß mit Verdampfungsverlusten von ungünstigenfalls 0,2 bis 0,3 Gew.-% gerechnet werden. Somit lassen sich bei einem steilen Anstieg der Liquidusfläche Ungenauigkeiten von ± 10 bis $\pm 20^\circ C$ nicht vermeiden. Thermoelement und Millivoltmeter wurden regelmäßig am Schmelzpunkt des PbO ($886^\circ C$) überprüft. Die Abweichung der Temperatur der kalten Lötstelle von den angenommenen $20^\circ C$ konnte vernachlässigt werden.

2.4. Röntgenografische Untersuchungen.

Zur Charakterisierung der auftretenden Verbindungen und zur Abgrenzung der Ausscheidungsgebiete wurde, nachdem sich die mikroskopischen und thermischen Untersuchungsmethoden als unzureichend erwiesen hatten, die Röntgentechnik herangezogen.

Um reversible Hoch-Tief-Temperaturumwandlungen und eventuell auch die Ausscheidungsfolge erfassen zu können, wurde eine von DIETZEL und TOBER [10] beschriebene Heizkammer mit Zählrohrgoniometer verwendet. Die zu untersuchende Probe wurde feingepulvert auf ein U-förmig gebogenes Platinblech aufgebracht und dieses zwischen zwei wassergekühlten Kupferbacken mit einem Strom von maximal 3 Volt und 120 Ampere beheizt. Es wurde grundsätzlich mit $CuK\alpha$ -Strahlung gearbeitet.

Die Temperatur wurde pyrometrisch gemessen. Dies war erst oberhalb $750^\circ C$ mit hinreichender Genauigkeit möglich. Das Anlegen eines Thermoelements an das dünne Platinblech führte zu erheblichen Temperaturinhomogenitäten. Die Abhängigkeit der Temperatur der Probe von der Stromaufnahme des Platinbleches erwies sich als nicht reproduzierbar. Bei hohen Temperaturen wirkte sich der hohe Temperaturgradient längs des Platinbleches, dessen beide Enden wassergekühlt werden mußten, auf eine genaue Temperaturbestimmung nachteilig aus. Bei kleinen Glanzwinkeln bedeckte der Röntgenstrahl beispielsweise eine so breite Probenfläche, daß sich oft auch dann noch Inter-

ferenzen zeigten, wenn der Hauptteil des Zählrohrdiagramms keine kristallinen Bestandteile mehr aufwies. Aus diesem Grunde wurde die Probe nach dem Auftragen auf das Platinblech bis auf einen schmalen Streifen abgekratzt. Die dadurch gelegentlich auftretenden Platininterferenzen konnten als solche stets erkannt und bei der Auswertung der Diagramme berücksichtigt werden.

Das Auftreten von flüssiger Phase bedingte bei der bekannten „Kürze“ phosphathaltiger Schmelzen meist ein schnelles Abfließen der Probe von dem senkrecht stehenden Platinblech. Nur Zusammensetzungen innerhalb des Gebietes des Dreistoffsystems, das von einer ausgedehnten Mischungslücke bedeckt war, ließen sich, ohne abzulaufen, so hoch erhitzen, daß röntgenografisch keine kristalline Phase mehr nachgewiesen werden konnte. Die Entmischung in zwei flüssige Phasen und ein etwas höherer SiO_2 -Gehalt bewirkten hier offensichtlich eine genügende Viskositätserhöhung.

In den in den Bildern 2, 5, 7, 9 und 14 dargestellten Strichdiagrammen von Zählrohraufnahmen sind jeweils nur reelle Interferenzen wiedergegeben. Kleinere Ausschläge, die auch durch unkontrollierbare Quantenschwankungen hervorgerufen sein können und nicht reproduzierbar waren, blieben unberücksichtigt.

Von besonders interessierenden kristallinen Phasen wurden Röntgen-Guinier- oder auch Einkristallaufnahmen mit monochromatischer $CuK\alpha$ -Strahlung hergestellt, von denen eine bei der Mitteilung der Versuchsergebnisse in Bild 12 wiedergegeben ist.

2.5. Abgrenzung der Mischungslücke.

Im untersuchten Dreistoffsystem trat eine breite Mischungslücke auf. Zu ihrer Abgrenzung wurden Temperversuche durchgeführt, wie sie OELSEN in seiner Vorlesung beschrieben hat. Unterschiedliche Mengenverhältnisse von PbO und P_2O_5 wurden in SiO_2 -Glasröhrchen getempert, nach Möglichkeit zur Entmischung gebracht und die erstarrte Schmelze bzw. deren beide Phasen anschließend analysiert.

Zur Entfernung des Wassers aus den P_2O_5 -reichen Proben wurden die SiO_2 -Röhrchen an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und die Proben unter diesem Vakuum erschmolzen. Unter Beibehaltung des Vakuums wurde nach beendeter Blasenbildung abgekühlt und das SiO_2 -Rohr im Gas-Sauerstoff-Gebläse abgeschmolzen. Die Proben wurden dann etwa 20 h bei $1150^\circ C$ getempert. Diese Zeit und Temperatur hatten sich in Vorversuchen als zweckmäßig erwiesen. Die so getemperten Proben ließen sich auch bei langsamer Abkühlung nicht immer zur Entmischung bringen, d. h. es kam nicht immer zur Ausbildung der SiO_2 -reichen Phase.

Die im Hochtemperaturmikroskop ermittelten Punkte beginnender Entmischung in zwei flüssige Phasen entsprachen den analytisch gefundenen Zusammensetzungen der in den SiO_2 -Röhrchen getemperten Proben. Sie wurden deshalb zur Abgrenzung des Gebietes mit zwei koexistierenden flüssigen Phasen nach der $PbO-P_2O_5$ -Seite herangezogen. (Nur in einem Fall wich ein analytisch ermittelter Wert um mehr als 1,5 Mol-% von der nach den Beobachtungen im Hochtemperaturmikroskop konstruierten Grenzkurve ab.)

halten hatte, die gleichen optischen Daten feststellen. KLEMENT [20] erhielt dagegen aus einer wäßrigen Lösung von $PbHPO_4$ und $NaOH$ je nach Temperatur ($95^\circ C$) monokline bzw. ($40^\circ C$) rhombische Kristalle. Erwähnt sei der Vollständigkeit halber eine Arbeit neueren Datums von GULBRANSEN und Mitarbeitern [15], in der eine offensichtlich plattige, hexagonal begrenzte Form des Bleiorthophosphats gezeigt wurde. In den vorliegenden Untersuchungen wurden bei genügend langsamer Abkühlung bzw. Tempern einer Schmelze der Zusammensetzung Pb_3P unterhalb ihres Schmelzpunktes von $1014^\circ C$ glimmerartige, nach der Basis gut spaltbare Kristalle mit starkem, diamantartigem Glanz erhalten. Bei Zimmertemperatur zeigten diese Kristalle eine sehr enge Zwillingslamellierung, die in Bild 6 gut zum Ausdruck kommt.

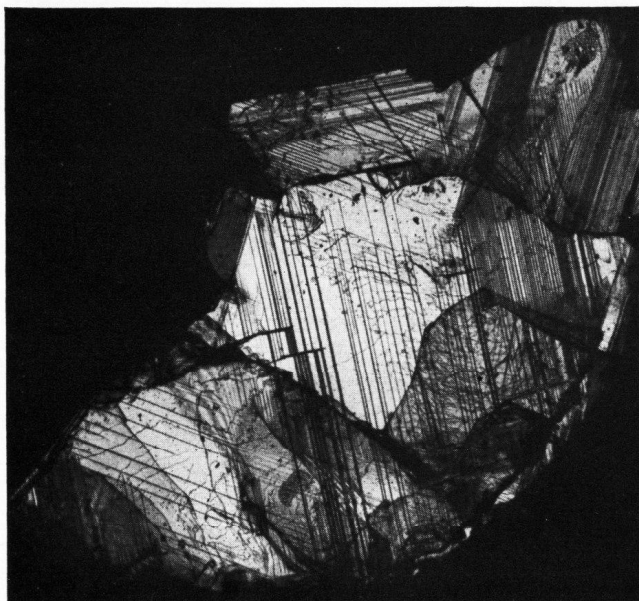


Bild 6. Bleiorthophosphat $3 PbO \cdot P_2O_5$ im Durchlicht. Hellstellung bei gekreuzten Nicols. Vergrößerung etwa 32fach.

Die Suche nach einheitlich auslöschenden Kristallen zur Strukturbestimmung gestaltete sich sehr schwierig, da auch die brauchbaren Kristallsplitter bei dem Versuch, kleinere verzwilligte Stücke mit dem Skalpell abzuspalten, in die Zwillingslamellierung umklappten. Im Gegensatz zu dem beim Kalkspat bekannten Umklappen in die Zwillingsstellung behielten die Pb_3P -Kristalle jedoch auch nach dem Umklappen ihre glatten, spiegelnden Oberflächen bei.

Der Unterschied zwischen Hoch- und Tieftemperaturmodifikation kam röntgenografisch nicht sehr deutlich zum Ausdruck (Bild 7). Die Kristalle zeigten unter dem Erhitzungsmikroskop eine sehr starke Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung (Bild 8), bis sie bei $171^\circ C$ in die optisch isotrope Hochtemperaturform umklappten. Diese Modifikationsänderung ließ sich in jeder Richtung wiederholen. Eine Unterkühlung der Hochtemperaturform auf Zimmertemperatur war in keinem Fall möglich.

Ein Vergleich der für das „Bleiorthophosphat“ gegebenen Beschreibung von ZAMBONINI und FERRARI [41], ROEHL [29] und KLEMENT [20] mit den hier beobachteten und gemessenen Eigenschaften zeigt deutliche Unterschiede. Auch auf Grund des bei der

gegenwärtigen Untersuchung bestimmten spezifischen Gewichts von 7,220 (nach ZAMBONINI und FERRARI 7,001) für die Tieftemperaturmodifikation des Pb_3P darf man mit Bestimmtheit annehmen, daß es sich bei den von den genannten Forschern beschriebenen Kristallen keinesfalls um das Orthophosphat, sondern wahrscheinlich um den Bleihydroxylapatit gehandelt hat.

Die beiden Bleiphosphate Pb_5P_2 und Pb_2P wurden wegen ihres kleinen Ausscheidungsbereiches nur oberflächlich untersucht. Weder röntgenografisch noch differentialthermoanalytisch konnten Modifikationsänderun-

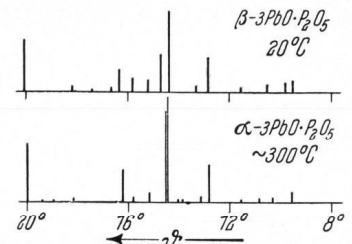


Bild 7. Röntgenzählrohrdiagramme der Verbindung $3 PbO \cdot P_2O_5$ bei Zimmertemperatur (oben) und etwa $300^\circ C$ (unten).

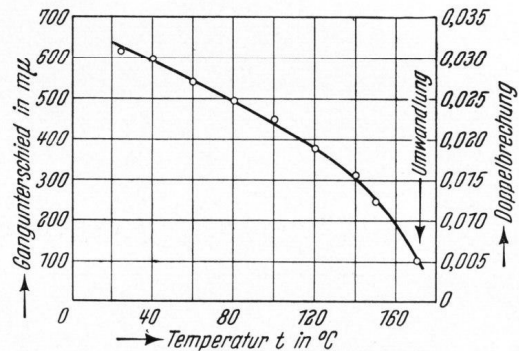


Bild 8. Abhängigkeit der Doppelbrechung des $3 PbO \cdot P_2O_5$ von der Temperatur.

gen beobachtet werden. Die Röntgenzählrohrdiagramme der beiden Verbindungen zeigt Bild 9.

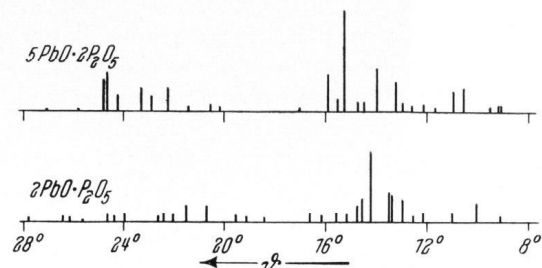


Bild 9. Röntgenzählrohrdiagramme der Verbindungen $5 PbO \cdot 2 P_2O_5$ (oben) und $2 PbO \cdot P_2O_5$ (unten).

3.3. Das Zweistoffsystem $P_2O_5-SiO_2$.

Eigene Untersuchungen am dritten Randsystem $P_2O_5-SiO_2$ (P-S) wurden nicht durchgeführt. Der Vollständigkeit halber sollen aber aus den hierzu bisher veröffentlichten Arbeiten [4–6, 11, 16, 17, 19, 24, 27] die beobachteten Verbindungen zusammengestellt werden:

- $PS = SiP_2O_7$ in vier verschiedenen Modifikationen mit Umwandlungstemperaturen bei $300-360^\circ C$, $700-800^\circ C$ und 800 bis $1000^\circ C$,
- $P_2S_3 = Si_3(PO_4)_4$ in zwei Modifikationen mit einer Umwandlungstemperatur bei $180^\circ C$,
- PS_2 (unsicher) und
- PS_3 (unsicher).

3.4. Das Dreistoffsystem PbO-P₂O₅-SiO₂.

Einen Überblick über den untersuchten Teil des Dreistoffsystems PbO-P₂O₅-SiO₂ mit den Primärausscheidungsfeldern der binären und ternären Verbindungen und den Isothermen gibt Bild 10.

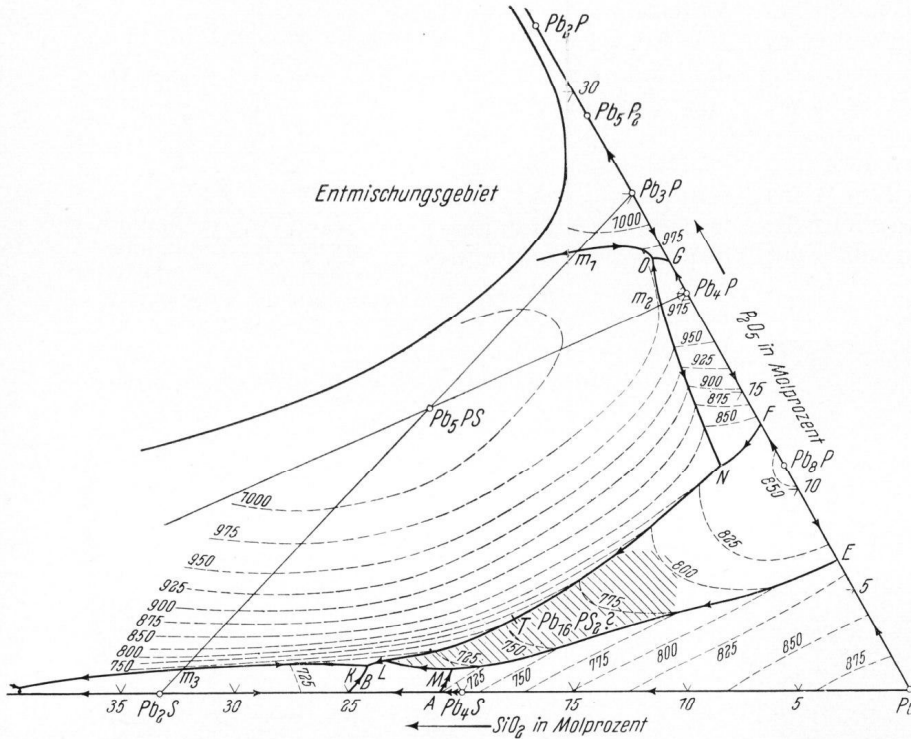


Bild 10. Zustandsdiagramm PbO-P₂O₅-SiO₂, PbO-reiche Ecke.

Auffallend groß ist das Ausscheidungsgebiet der bisher noch nicht beschriebenen ternären Verbindung 5 PbO · P₂O₅ · SiO₂ (Pb₅PS) mit einem Schmelzpunkt von 1016 ± 5° C. Schmelzen mit einer dieser Verbindung entsprechenden Zusammensetzung erstarrten in Form einer stark verfilzt erscheinenden kompakten Masse mit an der Oberfläche deutlich erkennbaren strahligen Aggregaten. In Drusen solcher Schmelzen bildeten sich dabei zum Teil sehr gut ausgebildete nadelige Kristalle, deren in den freien Raum hineinstehende Enden oft verzüngt sind. Unter dem Mikroskop erkennt man deutlich deren hexagonal-prismatischen Habitus (Bild 11). Bruchstücke der Nadeln zeigen einen regelmäßigen hexagonalen Umriß.

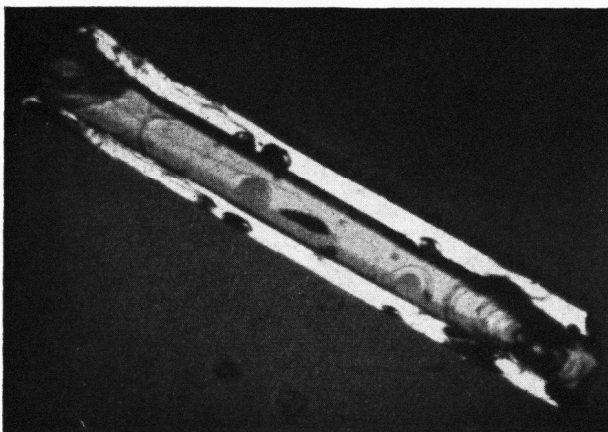


Bild 11. 5 PbO · P₂O₅ · SiO₂-Einkristall bei Auflicht, Vergrößerung etwa 100fach.

Die Kristalle der Verbindung Pb₅PS sind optisch einachsig und zeigen gerade Auslöschung. Die Doppelbrechung beträgt 0,034 und ist von Zimmertemperatur bis 300° C von der Temperatur unabhängig. In Bild 12 ist ein Röntgen-Guinierdiagramm dieser Verbindung wiedergegeben.

Aus Einkristallaufnahmen ergaben sich bei einer Laue-Symmetrie von 6/m, angenähert 6/mmm, die Gitterkonstanten zu a ≈ 9,8 Å und c ≈ 7,4 Å.

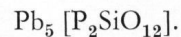
Für Z = 2 errechnet man ein spezifisches Gewicht von

$$\rho_{\text{röntg.}} \approx 7,2,$$

was mit dem pyknometrisch bestimmten von

$$\rho_{\text{pykn.}} \approx 7,226$$

gut übereinstimmt. Da das Verhältnis zwischen Sauerstoffionen und netzwerkbildenden Kationen 4:1 beträgt, darf mit großer Wahrscheinlichkeit für diese Verbindung Inselstruktur angenommen werden, und man würde dann zweckmäßigerweise schreiben:



In Bild 10 ist die langgestreckte Kuppe des Primärausscheidungsgebietes der ternären Verbindung Pb₅PS deutlich zu erkennen. Zunächst schien es möglich, diese Erscheinung durch das Vorhandensein weiterer, eventuell inkongruent schmelzender ternärer Verbindungen

erklären zu können. Röntgenheizkammeraufnahmen längs der quasibinären Schnitte Pb₃P-Pb₅PS-Pb₂S und Pb₄P-Pb₅PS-PbS schlossen jedoch das Auftreten weiterer ternärer Verbindungen in diesem Bereich aus. Beide Schnitte stellen einfache quasibinäre Schnitte mit Verbindungsbildung und dazwischen liegenden Eutektika dar.

Besondere Aufmerksamkeit wurde darauf verwendet, festzustellen, ob zwischen dem Orthophosphat und dem Orthosilikat bzw. zwischen einem der beiden und der ternären Verbindung Mischkristallbildung auftritt oder nicht. Im analogen System CaO-SiO₂-P₂O₅ ist eine solche ja ausgesprochen vorhanden.

NIELSEN [27], KÖRBER und TRÖMEL [21] sowie BARRETT und MCCAUGHEY [3] glaubten zwar anfangs, in dem System CaO-SiO₂-P₂O₅ ternäre Verbindungen gefunden zu haben; doch nachdem bereits BARRETT und MCCAUGHEY [3] auf die starke Mischkristallbildung längs des Schnittes Orthophosphat-Orthosilikat hingewiesen hatten, konnte durch Arbeiten von TRÖMEL und Mitarbeitern [32, 33] und BREDIG [7] nachgewiesen werden, daß zwischen Calciumorthophosphat und Calciumorthosilikat bei hohen Temperaturen eine lückenlose Mischkristallreihe besteht. „Verbindungen“ wie Silicocarnotit und Nagelschmidtit sind nur Glieder dieser Mischkristallreihe bzw. bilden sich durch Reaktion im festen Zustand. Anscheinend bleibt die Mischkristallbildung in diesem System aber auf diese Orthosilicatreihe beschränkt.

Röntgenheizkammer- und Röntgen-Guinier-Aufnahmen längs des Schnittes Bleiorthophosphat-Bleiortho-

silikat schlossen in dem vorliegenden System eine solche Mischkristallbildung eindeutig aus. Eine Interferenzverschiebung war in keinem Fall zu beobachten. Die Möglichkeit einer Entmischung der bei hohen Temperaturen gebildeten Mischkristalle bei Zimmertemperatur war nach mikroskopischen Beobachtungen nicht gegeben.

und lassen sich mit keiner benachbarten binären Verbindung in Zusammenhang bringen. Röntgenografisch ließ sich eine neue Phase nachweisen und durch Heizkammeraufnahmen und Differentialthermoanalyse eine Modifikationsänderung dieser Phase zwischen 530 und 600° C feststellen (Bild 14).

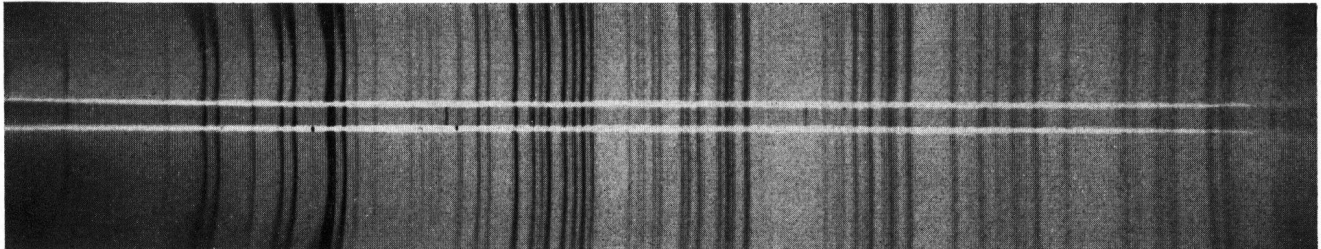


Bild 12. Röntgen-Guinieraufnahme der ternären Verbindung $5 PbO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$.

Dies ist also ein auffallender Unterschied zwischen dem Ca- und dem Pb-System. Auf diese Erscheinung wird noch zurückzukommen sein.

Das Ausscheidungsfeld der ternären Verbindung wird auf der einen Seite durch das Entmischungsgebiet begrenzt, auf den anderen Seiten durch die Primärausscheidungsfelder der binären Verbindungen Pb_3P , Pb_4P , Pb_5P , Pb_4S , Pb_2S und PbS . Nach dem Theorem von VAN RYN VAN ALKEMADE müssen die Schnittpunkte der Konjugationslinien zwischen der ternären Verbindung und den binären Verbindungen Pb_3P , Pb_4P , Pb_2S und PbS relative Maxima auf den Feldergrenzen darstellen. Eine Zusammenstellung aller binären und ternären Eutektika, Peritektika, ternärer Gabelpunkte und relativer Maxima auf Feldergrenzen gibt Tabelle 1.

Tabelle 1. Binäre und ternäre invariante Punkte.

Punkt	Reaktionstyp	Temp. [°C]	PbO [Mol-%]	P ₂ O ₅ [Mol-%]	SiO ₂ [Mol-%]
A	binäres Peritektikum	725	79,0	—	21,0
B	binäres Eutektikum	710	75,0	—	25,0
C	binäres Eutektikum	720	60,6	—	39,4
D	binäres Eutektikum	730	39,4	—	60,6
E	binäres Eutektikum	815	93,5	6,5	—
F	binäres Eutektikum	838	86,8	13,2	—
G	binäres Eutektikum	954	78,3	21,7	—
H	binäres Eutektikum	942	72,0	28,0	—
J	binäres Eutektikum	835	67,0	33,0	—
K	ternäres Eutektikum	695	75,3	1,4	23,3
L	steigender Gabelpkt.	700	75,9	1,6	22,5
M	steigender Gabelpkt.	710	79,0	1,2	19,8
N	steigender Gabelpkt.	828	85,8	11,4	2,8
O	ternäres Eutektikum	948	77,7	21,7	0,6
m ₁	relative Maxima auf	985	74,1	22,1	3,8
m ₂	Feldergrenzen	973	82,7	15,0	2,3

Ungeklärt blieben die Verhältnisse im schraffierten Teil der PbO-reichen Ecke des untersuchten Dreistoffsystems. Bei der Untersuchung der Ausscheidungsbedingungen innerhalb dieses Gebietes zeigten sich in einem Bereich, der in seiner Zusammensetzung etwa einer ternären Verbindung $16 PbO \cdot P_2O_5 \cdot 2 SiO_2$ ($Pb_{16}PS_2$) entsprechen würde, Zerrieselungserscheinungen, die stark genug waren, beim Abkühlen im Platintiegel diesen aufzutreiben (Bild 13), eine ähnliche Erscheinung, wie sie bereits von KROLL [23] an der Verbindung Pb_4P beobachtet worden ist.

Diese Zerrieselungserscheinungen blieben auf ein enges Gebiet innerhalb des ternären Systems beschränkt

Der Verlauf der Isothermen spricht aber gegen ein kongruentes Schmelzverhalten dieser ternären Phase, wobei allerdings gesagt werden muß, daß sich gerade in diesem Zusammensetzungsbereich die Liquidustemperaturen durch Beobachtung im Hochtemperaturmikroskop nur sehr ungenau festlegen ließen, da sich offenbar noch im festen Zustand Reaktionen abspielten, die auch auf das Schmelzverhalten solcher Zusammensetzungen nicht ganz ohne Einfluß blieben.

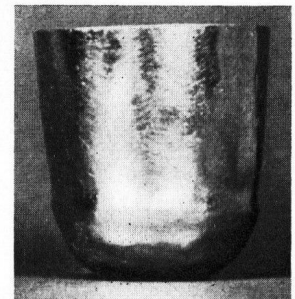


Bild 13. Durch Zerrieseln der ternären Phase „ $16 PbO \cdot P_2O_5 \cdot 2 SiO_2$ “ unten aufgeweiteter Pt-Tiegel ($\frac{1}{5}$ nat. Größe).

Eine gewisse Ähnlichkeit der erhaltenen Röntgendiagramme mit denen der binären Verbindungen Pb_5P und Pb_4S , die differentialthermoanalytisch beobachteten Reaktionen sowie die beim Abkühlen und Aufheizen auftretenden Erscheinungen lassen sich als Bildung einer

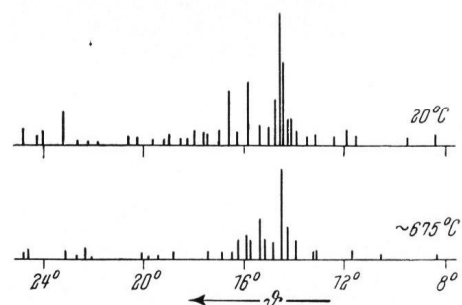


Bild 14. Röntgenzählrohrdiagramme der ternären Phase „ $16 PbO \cdot P_2O_5 \cdot 2 SiO_2$ “ bei Zimmertemperatur (oben) und etwa 675° C (unten).

ternären Phase durch Reaktion im festen Zustand mit oder ohne begrenzte Mischkristallbildung deuten. Ein Analogon zu dem hier beobachteten Zerrieselungseffekt stellt ein gleicher, von TRÖMEL (persönliche Mitteilung) beobachteter Effekt im entsprechenden System C-P-S dar, den TRÖMEL ebenfalls mit einer sich durch Reaktion im festen Zustand bildenden „ternären Phase S“ (Silicocarnotit) in Zusammenhang bringt.

4. Diskussion.

Aus den erhaltenen experimentellen Ergebnissen lassen sich einige theoretisch interessante Zusammenhänge und Vergleiche finden.

4.1. Zusammenhänge auf Grund der Feldstärkentheorie.

Nach Regel 1 der DIETZELschen Feldstärkentheorie [8] ist in binären Systemen nur dann die Bildung einer stabilen Verbindung möglich, wenn der Feldstärkenunterschied der beteiligten Kationen größer als rund 0,3 ist. Regel 2 besagt darüber hinaus, daß die Zahl der sich bildenden Verbindungen mit steigendem Feldstärkenunterschied zunimmt. Ein Überblick über die bisher untersuchten binären Phosphatsysteme und ein Vergleich mit den Silikatsystemen, von denen DIETZEL diese Regeln abgeleitet hat, zeigt, daß es offenbar gleichgültig ist, ob es sich um ein Silikat- oder ein Phosphatsystem handelt: In jedem Fall entsteht bei einem bestimmten Feldstärkenunterschied etwa die gleiche Zahl der möglichen Verbindungen, in beiden Fällen hört bei einem Feldstärkenunterschied kleiner als 0,3 die Verbindungsbildung auf (Tabelle 2).

Tabelle 2. Zahl der Verbindungen in Abhängigkeit vom Feldstärkenunterschied bei binären Phosphat- und Silikatsystemen.

System	Feldstärkenunterschied	Anzahl der Verbindungen ¹⁾
PbO -P ₂ O ₅	1,74	5
CaO -P ₂ O ₅	1,73	5
K ₂ O -SiO ₂	1,44	4
Na ₂ O -SiO ₂	1,38	4
Li ₂ O -SiO ₂	1,34	2,5
BaO -SiO ₂	1,33	3,5
SrO -SiO ₂	1,30	2
CaO -SiO ₂	1,24	2,5 ²⁾
Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	1,17	2,5
MgO -SiO ₂	1,12	1,5
Al ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	1,11	1
ZnO -SiO ₂	0,98	1
ZrO ₂ -SiO ₂	0,79	1
Al ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	0,73	0,5
BeO -SiO ₂	0,70	0,5
B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	0,63	1
TiO ₂ -SiO ₂	0,32	—
SO ₃ -P ₂ O ₅	0,10	—

¹⁾ In Übereinstimmung mit DIETZEL wurden die kongruenten Verbindungen ganz, die inkongruenten Verbindungen halb gezählt.

²⁾ kongruent schmelzend CS und C₂S, inkongruent schmelzend C₃S₂. Die Verbindung C₃S existiert nur bei Temperaturen unterhalb der Liquiduskurve, nicht im Gleichgewicht mit Schmelze, darf hier also nicht gezählt werden.

Während DIETZEL an den bekannten Silikatsystemen zeigen konnte, daß in einem binären System die Verbindung mit dem höchsten Schmelzpunkt um so reicher an dem Oxyd mit dem schwächeren Kation ist, je weniger die Feldstärken der beteiligten Kationen voneinander abweichen (Regel 3), ist bei der Betrachtung der binären Phosphatsysteme jedoch festzustellen, daß fast ausnahmslos die Orthophosphate die höchste Stabilität unter den jeweils auftretenden Verbindungen besitzen. Daß auch

die höchstmögliche Säuerungsstufe bei Phosphaten nicht so ausgeprägt von der Feldstärke des Fremdkations abhängt wie bei den Silikaten (Regel 4), dürfte ebenfalls mit der auffallenden Stabilität der Orthophosphate zusammenhängen.

Unter der Voraussetzung, daß die Kationen A und B eine kleinere Feldstärke besitzen als Si⁴⁺, hat DIETZEL für ternäre Silikatsysteme ein Diagramm aufgestellt, aus welchem man die Zahl der möglichen ternären Verbindungen in Abhängigkeit von der Feldstärke der Kationen A und B entnehmen kann (Regel 5). Um in dieses Diagramm auch die bekannten ternären Phosphat-Silikatsysteme einordnen zu können, müßte man die Kurven sinngemäß bis zur Feldstärke des P⁵⁺-Ions mit $z/a^2 = 2,08$ extrapolieren. Danach wäre bei einem dritten Kation mit einer Feldstärke von 0,3 bis 0,4, wie etwa Ca²⁺ oder Pb²⁺, mit nur einer ternären Verbindung zu rechnen, bei schwächeren Kationen, wie beispielsweise Na⁺, mit etwa zwei ternären Verbindungen (Bild 15).

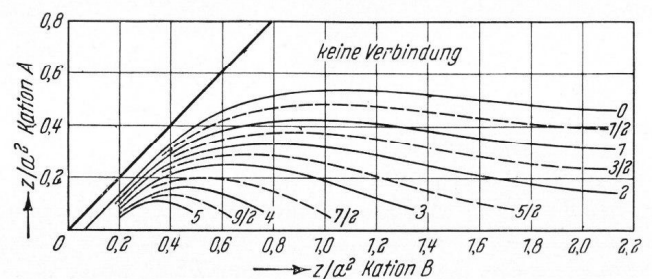


Bild 15. Abhängigkeit der Anzahl der möglichen ternären Verbindungen von der Feldstärke der Kationen A und B.

Auch Regel 6 hat sich auf die ternären Systeme mit den beiden Netzwerkbildnern P₂O₅ und SiO₂ übertragen lassen: Das gesamte Ausscheidungsfeld wird von demjenigen Oxyd oder seinen Verbindungen beherrscht, das die größere Feldstärke besitzt. Da sich aber Oxyde mit sehr starken Kationen nicht als solche, sondern bevorzugt in Form von Verbindungen ausscheiden, bedeutet dies, daß in einem Phosphat-Silikatsystem ein großer Teil des gesamten Systems durch die Ausscheidungsfelder phosphatreicher Verbindungen beherrscht wird. Auch in dem System Pb-P-S nehmen die Ausscheidungsfelder phosphathaltiger Verbindungen einen größeren Raum als die SiO₂-haltige Verbindungen ein.

Auf die Erscheinung, daß in fast allen ternären Systemen mit den zwei Netzwerkbildnern B₂O₃ und SiO₂ sowie P₂O₅ und SiO₂ und einem dritten beliebigen Kation Mischungslücken auftreten, wurde bereits hingewiesen. In Tabelle 3 sind die Feldstärkenunterschiede, die Ausdehnung der Mischungslücke bei Auftragung der Komponenten in Mol-% und die beobachteten ternären Verbindungen der bisher bekannten Systeme dieser Art zusammengestellt.

Daß auch im System Na₂O-B₂O₃-SiO₂ zumindest eine Entmischungstendenz besteht, obwohl MOREY [26] ein Gebiet mit zwei koexistierenden flüssigen Phasen nicht beobachten konnte, beweist das auf diesem System aufbauende „Vycor“-Verfahren, bei dem durch Tempern eine fast reine SiO₂-Phase neben einer fast SiO₂-freien Natriumboratphase erhalten werden kann.

Die Größe der Mischungslücke steht offensichtlich in einem direkten Zusammenhang mit der Feldstärke

Tabelle 3. Feldstärkenunterschiede, Entmischungsgebiete und kristallisierende Verbindungen in Dreistoffsystemen mit zwei Netzwerkbildnern.

System A-Oxyd-B-Oxyd- SiO ₂	z/a ² A	Δz/a ² A-Si	Δz/a ² B-Si	Gebiet mit 2 flüss. Phasen [Mol-%]	beobachtete Verbindungen	
					oxydische Zusammen- setzung	Anzahl
Na ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂	0,18	1,30	0,08	0	1:1:2	1
Na ₂ O-P ₂ O ₅ -SiO ₂	0,18	1,30	0,51	35	9:2:6 (5:1:4) (15:5:6)	2
BaO -B ₂ O ₃ -SiO ₂	0,24	1,33	0,08	35	3:3:2	1
CaO -B ₂ O ₃ -SiO ₂	0,33	1,24	0,08	50	5:1:1	1
CaO -P ₂ O ₅ -SiO ₂	0,33	1,24	0,51	?	Mischkristalle	
PbO -B ₂ O ₃ -SiO ₂	0,34	1,23	0,08	40	(5:1:1)	0,5
PbO -P ₂ O ₅ -SiO ₂	0,34	1,23	0,51	?	5:1:1 (16:1:2)	1 (1,5)
ZnO -B ₂ O ₃ -SiO ₂	0,59	0,86	0,08	70	—	0
Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -SiO ₂	0,90	0,67	0,08	?	—	0

z/a² bezieht sich auf die Feldstärke des netzwerk-wandelnden Kations, Δz/a² auf die Feldstärkeunterschiede zwischen den beiden „Fremdionen“ und Si. Inkongruent schmelzende Verbindungen sind eingeklammert dargestellt und bei der Summierung der auftretenden Verbindungen nur zur Hälfte gezählt.

des netzwerk-wandelnden Kations. Dies kommt besonders dann deutlich zum Ausdruck, wenn Systeme mit ein und demselben Netzwerkbildnerpaar betrachtet werden. Das heißt, daß das unterschiedliche Feldstärkenverhältnis von B zu Si einerseits und von P zu Si andererseits nicht unberücksichtigt bleiben darf. Auch in ternären Systemen kommt auf diese Weise die Konkurrenz der Kationen um die zur Verfügung stehenden Sauerstoffionen zum Ausdruck. Solange nicht genügend Sauerstoffionen vorhanden sind, um jedem netzwerkbildenden Kation die ihm eigene Koordination zu ermöglichen, hält die Entmischung an. Mit wachsender Feldstärke des netzwerk-wandelnden Kations kommt auch dessen Bestreben zum Aufbau einer eigenen Sauerstoffkoordination zur Geltung, es tritt seinerseits in Konkurrenz zu den beiden netzwerkbildenden Kationen.

Besonders interessant ist ein Vergleich zwischen den Phosphat-Silikatsystemen von CaO und PbO und den entsprechenden Borat-Silikatsystemen. Bezüglich der Neigung zur Verbindungsbildung ergibt sich folgendes Bild:

CaO-B₂O₃-SiO₂, eine kongruent schmelzende Verbindung;

PbO-B₂O₃-SiO₂, eine inkongruent schmelzende Verbindung;

CaO-P₂O₅-SiO₂, Mischkristallbildung;

PbO-P₂O₅-SiO₂, eine kongruent schmelzende Verbindung (und evtl. eine inkongruent schmelzende).

Innerhalb der beiden Gruppen von Borat- bzw. Phosphat-Silikatsystemen ist die Neigung zur Verbindungsbildung bei CaO und PbO ungefähr gleich groß (wenn in diesem Fall die Mischkristallbildung einer Verbindungsbildung gleichgesetzt wird). Der Unterschied bei den Borat-Silikatsystemen ist in Wirklichkeit gering, da die CaO-Verbindung am Rand eines kleinen Primärausscheidungsfeldes liegt und bei der PbO-Verbindung nicht viel zu einem kongruenten Schmelzverhalten fehlt; beide Verbindungen stellen praktisch Grenzfälle zwischen kongruentem und inkongruentem Schmelzverhalten dar.

Offensichtlich besitzen aber die beiden „Verbindungen“ in den Phosphat-Silikatsystemen eine größere Stabilität als die in den Borat-Silikatsystemen: Große Primärausscheidungsfelder gegenüber einem relativ kleinen Primärausscheidungsbereich bzw. inkongruentem Schmelzverhalten. Auch diese Tatsache läßt sich aus den Feldstärkenverhältnissen heraus erklären. Denn eine ternäre Verbindung muß gitterenergetisch um so beständiger sein, je größer der Feldstärkenunterschied zwischen den einzelnen Kationen ist, je besser abgestuft die Feldstärken sind. Das ist (unabhängig davon, ob das B³⁺ in Dreier- oder Viererkoordination vorliegt — es ist sicher dreierkoordiniert —) in den Phosphat-Silikatsystemen der Fall.

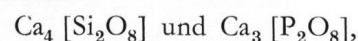
Diese Überlegungen führen zu folgenden Voraussetzungen: Es ist zu erwarten, daß es auch ternäre Strontium- und Barium-Silikophosphate ebenso wie analoge Borosilikate gibt. Geht man dagegen zu noch stärkeren Kationen als Ca²⁺ über, etwa Mg²⁺ oder gar Zn²⁺, so ist anzunehmen, daß dann eine ternäre Verbindungsbildung zuerst bei den Borat-Silikatsystemen, dann aber auch bei den Phosphat-Silikatsystemen aufhört.

4.2. Vergleich zwischen den ternären Phasen in den Systemen CaO-P₂O₅-SiO₂ und PbO-P₂O₅-SiO₂.

Während in den Borat-Silikatsystemen mit CaO und PbO je eine definierte Verbindung auftritt, ist dies in Phosphat-Silikatsystemen nur bei PbO der Fall. Im CaO-System existiert eine Mischkristallreihe, die sich vom Orthophosphat bis zum Orthosilikat erstreckt.

Hier können weder energetische Gründe entscheidend sein, noch gibt die Feldstärkentheorie eine Erklärung. Ca²⁺ und Pb²⁺ besitzen ungefähr die gleiche Feldstärke, müßten sich also hinsichtlich der Bildung homogener Kristallphasen gleichartig verhalten. Der auffallendste Unterschied besteht in den Ionenradien: r_{Ca²⁺} = 1,06 Å und r_{Pb²⁺} = 1,32 Å.

Schreibt man die Endglieder der CaO-Mischkristallreihe in der Form



so sieht man, daß beim Übergang vom Orthophosphat zum Orthosilikat auf jede Baueinheit [X₂O₈] zusätzlich ein Calciumion in Hohlräumen der Struktur untergebracht werden muß. Beim kleineren Ca²⁺ scheint dies möglich zu sein, nicht dagegen beim Pb²⁺ mit einem Ionenradius, der 25% größer ist als der des Ca²⁺ und dem des O²⁻ entspricht. Aus räumlichen Gründen scheinen beim Pb nur noch bestimmte R:[X₂O₈]-Verhältnisse möglich zu sein:

- Pb₃ [X₂O₈] mit X = P (Orthophosphat);
- Pb₁₀ [X₂O₈]₃ mit X = 1/3 Si + 2/3 P (Silikophosphat);
- Pb₄ [X₂O₈] mit X = Si (Orthosilikat).

Wenn diese These richtig ist, müßten das analoge Ba²⁺- und Sr²⁺-Silikophosphat als definierte Verbindungen vorliegen. Eine Mischkristallbildung dürfte beim Ba-Silikophosphat (r_{Ba²⁺} = 1,43 Å) überhaupt nicht und beim Sr-Silikophosphat (r_{Sr²⁺} = 1,27 Å) nur sehr beschränkt möglich sein. Dagegen wären im Li-System wiederum Mischkristalle denkbar. Durch weitere experimentelle Arbeiten müßten diese Überlegungen geprüft werden.

Daß in den Borat-Silikatsystemen keine solche Mischkristallbildung vorkommt, erklärt sich daraus,

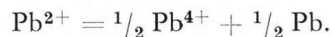
daß das B^{3+} im Gegensatz zum Si^{4+} und P^{5+} bei den Orthoverbindungen, wie bekannt und bereits erwähnt, dreierkoordiniert vorliegt, sich die beiden Netzwerkbildnerbaugruppen also nicht gegenseitig ersetzen können.

4.3. Die Koordination des Pb^{2+} -Ions.

BAIR [2] konnte zeigen, daß Bleiorthosilikatschmelzen glasig zu erhalten sind, nicht dagegen Calciumorthosilikatschmelzen. Aus diesem Verhalten und aus anderen Untersuchungen, vor allem aus Ramanspektren, hat man geschlossen, daß das Pb^{2+} im Orthosilikat zum Teil in anderer Bindung vorliegt als etwa das Ca^{2+} , nämlich nicht nur als netzwerkspaltendes Ion, sondern zu einem gewissen Teil auch als Netzwerkbildner (vgl. auch [42]). Nach einem Vorschlag von STANWORTH [31] hat man sich die Struktur eines Glases der Zusammensetzung $2 PbO \cdot SiO_2$ so vorzustellen, daß sich zwischen die SiO_4 -Tetraeder jeweils ein Pb^{2+} schiebt. Jedes Sauerstoffion ist dann auf der einen Seite an ein Si- und auf der anderen an ein Pb-Ion gebunden.

Um glasbildend auftreten zu können, muß das betreffende Kation nach ZACHARIASEN in Dreier- oder Viererkoordination vorliegen. Eine reguläre Viererkoordination mit Sauerstoff ist bei Pb^{2+} wegen seines großen Ionenradius jedoch sehr unwahrscheinlich; es ist normalerweise achterkoordiniert. Wegen der leichten Polarisierbarkeit des Pb^{2+} -Ions ist es aber durchaus möglich, daß sich eine unsymmetrische Anordnung nach dem Schema O_4Pb-O_4 bildet, wobei vier O fester und näher gebunden sind als die anderen vier O.

Auch im tetragonalen PbO wird dem Pb^{2+} nur eine angenäherte Achterkoordination zugeschrieben [13]. Es sitzt nicht in der Mitte eines aus acht Sauerstoffionen gebildeten Würfels, sondern in einem Sauerstoffprisma, und seine Entfernung von vier dieser Sauerstoffionen ist nur fast halb so groß (2,30 Å) wie die zu den anderen vier (4,27 Å). Von den vier Sauerstoffionen auf der einen Seite werden die zwei Außenelektronen des Pb-Ions abgestoßen und der von den Valenzelektronen entblößte, praktisch vierwertig positive „Pb-Kern“ stark angezogen. WEYL [38] drückt diese Verzerrung des Pb-Elektronensystems grob durch folgende Formulierung aus:



Mit dieser asymmetrischen Ladungsverteilung im Pb^{2+} läßt sich eine Reihe interessanter und teils erwünschter Eigenschaften PbO-haltiger Gläser erklären, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden kann.

4.4. Ursache für die Entmischungen bei borat- und phosphathaltigen Silikatsystemen im Gegensatz zu aluminathaltigen.

Es ist eine auffallende Tatsache, daß ternäre Borat-Silikat- und Phosphat-Silikatsysteme eine große Neigung zur Entmischung zeigen, nicht dagegen ternäre Aluminat-Silikatsysteme. Auch dieser Unterschied läßt sich auf Grund der derzeitigen Strukturvorstellungen deuten. Bei Entmischungserscheinungen spielen ebenso wie bei der Frage der Verbindungsbildung energetische Probleme eine entscheidende Rolle. Mit der Höhe der Feldstärke allein ist dieser Unterschied nicht zu begründen, wohl aber mit der Auswirkung der hohen Feldstärke der

fraglichen Netzwerkbildner P^{5+} , B^{3+} , Si^{4+} und Al^{3+} auf deren Bindungscharakter mit dem Sauerstoffanion. Je höher die Feldstärke des angenommenen Kations R ist, um so höher ist der kovalente Anteil in der betreffenden R-O-Bindung. Ein Maß für den kovalenten und ionogenen Anteil einer einfachen Bindung ist nach PAULING [28] die Differenz der „Elektronegativität“ zweier Atome. Die im vorliegenden Fall interessierenden Ionenradien und „Elektronegativitäten“ sowie die entsprechenden Differenzen gegenüber Sauerstoff gibt Tabelle 4.

Tabelle 4. Die Elektronegativitäten der R-O-Bindungen in den Glasoxyden (nach PAULING [28]).

R	Ionenradius [Å]	Elektronegativität χ_R	Differenz $\chi_O - \chi_R$	Anteil an ionogenem Bindungscharakter [%]
P^{5+}	0,34	2,1	1,4	39
B^{3+}	0,20	2,0	1,5	43
Si^{4+}	0,39	1,8	1,7	51
Al^{3+}	0,63	1,5	2,0	63

Die aufgeführten „Elektronegativitäten“ beziehen sich auf eine einfache R-O-Bindung. Die Auswirkung der Änderung des Bindungscharakters in den Glasoxyden auf den Zusammenhalt des Gesamtgitters hat DIETZEL [8] noch besser an Hand des Zusammenhanges mit den Schmelzpunkten zeigen können. Obwohl die COULOMBSchen Anziehungskräfte von Al^{3+} über Si^{4+} , B^{3+} nach P^{5+} ansteigen, sinkt der Schmelzpunkt in der in Tabelle 5 angegebenen Reihenfolge:

Tabelle 5. Schmelzpunkte und COULOMBSche Anziehungskräfte der Glasoxyde.

Glasoxyd	Schmelzpunkt [°C]	z/a^2 als relatives Maß der COULOMBSchen Kräfte zwischen R und O
Al_2O_3	2060	0,8
SiO_2	1710	1,57
B_2O_3	577	1,6
P_2O_5	566 ¹⁾	2,1

¹⁾ Der Schmelzpunkt von P_2O_5 muß in geschlossenem Raum bestimmt werden, da P_2O_5 unter Normalbedingungen bereits bei 350 °C sublimiert.

Da sich die Schmelzpunkte von SiO_2 und Al_2O_3 mit 1710 und 2060 °C am nächsten stehen, darf man annehmen, daß auch der Bindungscharakter in diesen Oxyden relativ ähnlich ist. Demgegenüber unterscheiden sich die Schmelzpunkte von P_2O_5 und B_2O_3 ganz wesentlich von denen von SiO_2 und Al_2O_3 , und ebenso verschieden ist offenbar auch deren Bindungscharakter. Es ist zu vermuten, daß aus diesem Grunde ternäre $Al_2O_3-SiO_2$ -Systeme homogenere Phasen bilden, d. h. weniger Entmischungsneigung zeigen, als $SiO_2-B_2O_3$ - oder $SiO_2-P_2O_5$ -Systeme. Vielleicht kann man die beiden letztgenannten Systeme in dieser Hinsicht vergleichen mit Systemen aus Partnern mit vorzugsweise Ionenbindung und irgendeiner anderen Bindungsart als Atombindung, z. B. metallischer Bindung. Denn bei solchen Systemen ist ganz offensichtlich, daß keine stabilen homogenen Mischungen entstehen können, sondern Entmischungserscheinungen auftreten (Goldrubin, Kupferrubin!).

Aus diesen Überlegungen würde für spätere Untersuchungen zu folgern sein, daß nur solche Glasoxyde miteinander „verträglich“ sind, d. h. homogene Schmelzen ohne Entmischung bilden, die einen ähnlichen Bindungscharakter haben. Dies ist einerseits SiO_2 und Al_2O_3 , andererseits B_2O_3 und P_2O_5 . Dagegen geben, wie oben gezeigt werden konnte, $SiO_2-B_2O_3$ - und $SiO_2-P_2O_5$ -Systeme mit anderen mittelstarken basischen Kationen Entmischungen. Und in gleicher Weise müßten auch $Al_2O_3-P_2O_5$ - sowie $Al_2O_3-B_2O_3$ -Systeme mit nicht zu schwachen Basen Mischungslücken zeigen.

5. Zusammenfassung.

Vorliegende Arbeit ging sowohl von praktischen als auch von theoretischen Überlegungen aus. Einerseits interessierten möglichst leicht schmelzende, dabei chemisch noch einigermaßen resistente Schmelzflüsse. Zum anderen war das System $PbO-P_2O_5-SiO_2$ vom Standpunkt der Glasstruktur aus deshalb interessant, weil hier zwei Netzwerkbildner vereint waren, und ein ähnliches Verhalten wie im System $CaO-P_2O_5-SiO_2$ zu erwarten war.

Die Untersuchungen hatten folgendes Ergebnis:

1. Zur Herstellung von leichtflüssigen Glasuren oder Emails darf man bei gleichzeitiger Verwendung von PbO und SiO_2 nur beschränkte Mengen P_2O_5 (bis etwa 1 Mol-%) einführen und umgekehrt bei gleichzeitiger Verwendung von PbO und P_2O_5 nur geringe Mengen von SiO_2 . Bei größeren Zusätzen von P_2O_5 bzw. SiO_2 kommt man mit den Zusammensetzungen in ein Entmischungsgebiet oder in den Bereich einer schwerschmelzenden ternären Verbindung.

2. Bei der Untersuchung des Dreistoffsystems $PbO-P_2O_5-SiO_2$ erwiesen sich thermische und mikroskopische Untersuchungsmethoden als unzureichend und Abschreckversuche als nicht durchführbar. Durch Beobachtung im Hochtemperaturmikroskop konnten die Liquidusflächen des PbO -reichen Teils bestimmt werden. Röntgenografische Untersuchungen in einer Heizkammer mit Zählrohrgoniometer dienten zur Identifizierung der sich bildenden kristallinen Phasen und gegebenenfalls zur direkten Bestimmung der Ausscheidungsfolge. Zur Abgrenzung der Mischungslücke wurden außerdem Temperversuche in SiO_2 -Glasröhrchen durchgeführt. Die mikroskopische Untersuchungsmethode ließ sich nur bei verhältnismäßig wenig Verbindungen erfolgreich durchführen, weil deren Brechungsindices zu hoch waren.

3. Die über die beiden binären Randsysteme $PbO-SiO_2$ und $PbO-P_2O_5$ vorliegenden Versuchsergebnisse konnten im allgemeinen bestätigt werden. Für das Bleimetasilikat $PbO \cdot SiO_2$ konnte bei $585^\circ C$ röntgenografisch eine Modifikationsänderung nachgewiesen werden. Beim Bleiorthophosphat $Pb_3(PO_4)_2$ wurde eine Modifikationsänderung bei $171^\circ C$ gefunden. Es wurden für diese Verbindung einige kristallografische Daten mitgeteilt und gezeigt, daß es sich bei der in der Literatur wiederholt als Bleiorthophosphat beschriebenen Sub-

stanz um eine andere Verbindung, wahrscheinlich den Bleihydroxylapatit, gehandelt haben dürfte.

4. Das ternäre System wurde von 50 bis 100 Mol-% PbO untersucht. Es ist gekennzeichnet durch ein großes Entmischungsgebiet, das sich bis zu etwa 70 Mol-% PbO erstreckt und bei etwa 65 Mol-% PbO bis dicht an das binäre System $PbO-P_2O_5$ heranreicht. Schmelzen mit mehr als 30 Mol-% SiO_2 erstarrten bei kleinen P_2O_5 -Gehalten glasig. Weiterhin sind Schmelzen mit P_2O_5 -Gehalten von mehr als 40 Mol-% und kleinen SiO_2 -Gehalten glasig zu erhalten. Alle anderen Schmelzen erstarrten auch bei schneller Abkühlung kristallin.

5. Im Gegensatz zum analogen System $CaO-P_2O_5-SiO_2$ besitzt das System $PbO-P_2O_5-SiO_2$ eine bis jetzt nicht bekannte ternäre Verbindung mit dem Oxydverhältnis 5:1:1, einem Schmelzpunkt von $1016^\circ C$ und einem breiten Ausscheidungsfeld. Diese ternäre Verbindung kristallisiert in teils sehr gut ausgebildeten spießigen bis nadeligen Kristallen. Mischkristallbildung mit den Orthosalzen konnte nicht beobachtet werden.

Eine andere ternäre Phase bildet sich wahrscheinlich durch Reaktion im festen Zustand bei etwa $600^\circ C$ in einem Bereich, der dem molaren Verhältnis $16PbO \cdot P_2O_5 \cdot 2SiO_2$ entspricht. Diese ternäre Phase existiert in zwei Modifikationen, wobei die Modifikationsänderung von Zerrieselungserscheinungen begleitet wird.

6. Die von DIETZEL an binären und ternären Silikatsystemen festgestellten Gesetzmäßigkeiten zwischen den Feldstärken der beteiligten Kationen einerseits und der Neigung zur Verbindungsbildung, Zahl der Verbindungen, deren Stabilität usw. andererseits konnten auch an binären Phosphatsystemen beobachtet und sogar auf ternäre Systeme mit zwei Netzwerkbildnern übertragen werden.

Für eine Erklärung der Tatsache, daß sich im ternären System $CaO-P_2O_5-SiO_2$ Orthosilikat-Orthophosphat-Mischkristalle bilden, im System $PbO-P_2O_5-SiO_2$ dagegen auf dem gleichen Schnitt eine ternäre 5:1:1-Verbindung auftritt, konnten räumlich-geometrische Gründe herangezogen werden.

Auf Grund energetischer, kristallchemisch-geometrischer Überlegungen und unter Berücksichtigung des R-O-Bindungscharakters in den verschiedenen Glasoxyden konnten Voraussagen über Ausscheidungsbedingungen, Verbindungs- und Mischkristallbildung sowie Entmischungstendenz in noch nicht untersuchten ternären Systemen mit zwei Netzwerkbildnern, wie z. B. $SrO-P_2O_5-SiO_2$ und $BaO-P_2O_5-SiO_2$, gemacht werden.

Die Verfasser danken Herrn Prof. Dr.-Ing. H. LEHMANN (Institut für Steine und Erden der Bergakademie Clausthal) und den Herren Dr. G. TRÖMEL (M. P. I. für Eisenforschung, Düsseldorf) und Dr. H. WONDRAUSCHEK (M. P. I. für Silikatforschung, Würzburg) für anregende Diskussionen. Die Degussa, Frankfurt (Main), hat durch finanzielle Unterstützung und durch Bereitstellung von Tiegelmaterial diese Untersuchungen ermöglicht. Auch ihr sei an dieser Stelle gedankt.

6. Schrifttum.

- [1] AMADORI, M.: Ricerche sul gruppo della piromorfito. Gazz. chim. Ital. **49 I** (1919) S. 38–103.
 [2] BAIR, G. J.: The constitution of lead oxide-silica glasses: I. Atomic arrangement. J. Amer. ceram. Soc. **19** (1936) S. 339–347. [Ref. Glastechn. Ber. **15** (1937) S. 394.]
 [3] BARRETT, R. L. und McCaughey, W. J.: The system $CaO-SiO_2-P_2O_5$. Amer. Miner. **27** (1942) S. 680–695.
 [4] BOULLÉ, A. und JARY, R.: Détermination de la composition stoechiométrique d'un corps au moyen de son diagramme X de poudre. Application à un nouveau phosphate de silice. C. R. Acad. Sci. (Paris) **237** (1953) S. 161–163. [Ref.: Chem. Zbl. **125** (1954) S. 1431–1432.]

- [5] BOULLÉ, A. und JARY, R.: Sur les phosphates de silicium. C. R. Acad. Sci. (Paris) **237** (1953) S. 328–330.
- [6] BOULLÉ, A. und JARY, R.: Sur les phosphates de silicium. Vortrag anlässlich der Tagung der „Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie, Sektion für angewandte Chemie“ vom 2.–6. 9. 1954 in Münster (Westf.) [Ref.: Angew. Chem. **66** (1954) S. 717.]
- [7] BREDIG, M. A.: Phase relations in the system calcium orthosilicate-orthophosphate. Amer. Miner. **28** (1943) S. 549–601.
- [8] DIETZEL, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. Glastechn. Ber. **22** (1948/49) S. 41–50, 81–86, 212–224.
- [9] DIETZEL, A., FLÖRKE, O. W. und SAALFELD, H.: Ein einfaches Hochtemperaturmikroskop. Ber. Dtsch. keram. Ges. **31** (1954) S. 80–81. [Ref. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 347.]
- [10] DIETZEL, A. und TOBER, H.: Über Zirkonoxyd und Zweistoffsysteme mit Zirkonoxyd. Ber. Dtsch. keram. Ges. **30** (1953) S. 47–61 und 71–82.
- [11] ENGLERT, W. J. und HUMMEL, F. A.: Notes on the system $B_2O_3-SiO_2-P_2O_5$. Part II. The ternary system. J. Soc. Glass Technol. **39** (1955) S. 121–127 T.
- [12] FERRARI, A.: Osservazioni sull'ortofosfato di piombo. Gazz. chim. Ital. **70** (1940) S. 457–460.
- [13] FAJANS, K. und KREIDL, N. J.: Stability of lead glasses and polarization of ions. J. Amer. ceram. Soc. **31** (1948) S. 105–114.
- [14] GELLER, R. F., CREAMER, A. S. und BUNTING, E. N.: The system $PbO-SiO_2$. J. Res. nat. Bur. Stand. **13** (1934) S. 237–244. Hier bes. S. 243. [Ref. Glastechn. Ber. **13** (1935) S. 205.]
- [15] GULBRANSEN, E. A., PHELPS, R. T. und LANGER, A.: A use of the electron microscope in chemical microscopy. Anal. Chem. **17** (1945) S. 646–652.
- [16] HAUTEFEUILLE, P. und MARGOTTET, J.: Sur une combinaison d'acide phosphorique et de silice. C. R. Acad. Sci. (Paris) **96** (1883) S. 1052–1054.
- [17] HAUTEFEUILLE, P. und MARGOTTET, J.: Sur le polymorphisme du phosphate de silice. C. R. Acad. Sci. (Paris) **99** (1884) S. 789–792.
- [18] HILL, W. L., FAUST, G. T. und REYNOLDS, D. S.: The binary system $P_2O_5-2CaO \cdot P_2O_5$. Amer. J. Sci. **242** (1944) S. 457–477.
- [19] HÜTTNER, K.: Über die Einwirkung der Phosphorsäure auf Kieselsäure und Silikatgläser. Z. anorg. Chem. **59** (1908) S. 216–224.
- [20] KLEMENT, R.: Basische Phosphate zweiwertiger Metalle II. Blei-Hydroxylapatit. Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938) S. 161–171.
- [21] KÖRBER, F. und TRÖMEL, G.: Phasenlehre und Thermochemie. Z. Elektrochem. **38** (1932) S. 578–582, und Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. **14** (1932) S. 25–36.
- [22] KROLL, A. V.: Thermische Untersuchung der Phosphate des Bleis und einige Erwägungen über die Konstitutionsformeln derselben sowie ihrer Derivate in Form von Komplexsalzen, namentlich denen der Thomasschlacke. Z. anorg. Chem. **78** (1912) S. 95–133.
- [23] KROLL, A. V.: Über Ultraphosphate. II. Teil. Thermische Untersuchung der glasigen Phosphate des Bleis. Z. anorg. Chem. **77** (1910) S. 1–40.
- [24] LEVI, G. R. und PEYRONEL, G.: Struttura cristallografica del gruppo isomorfo (Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Hf^{4+}) P_2O_7 . Z. Kristallogr., Miner. Petrogr. Abt. A **92** (1936) S. 190–209.
- [25] LINDNER, R.: Selbstdiffusion in Bleisilikaten. Acta chem. Scand. **5** (1951) S. 735–750.
- [26] MOREY, G. W.: The ternary system $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$. J. Soc. Glass Technol. **35** (1951) S. 270–283. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 62.]
- [27] NIELSEN, O.: Beiträge zum System Kalk-Phosphorsäure-Kieselsäure. Ferrum **10** (1913) S. 97–112.
- [28] PAULING, L.: The nature of the chemical bond. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press 1948, S. 58 ff.
- [29] ROEHL, E. J.: Crystalline lead orthophosphate. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) S. 2249.
- [30] SMEKAL, A.: Über die Natur der glasbildenden Stoffe. Glastechn. Ber. **22** (1948/49) S. 278–289.
- [31] STANWORTH, J. E.: On the structure of glass. J. Soc. Glass Technol. **32** (1948) S. 154–172 T. [Ref. Glastechn. Ber. **23** (1950) S. 348.]
- [32] TRÖMEL, G.: Untersuchungen im Dreistoffsystem $CaO-P_2O_5-SiO_2$ und ihre Bedeutung für die Erzeugung von Thomasschlacken. Stahl u. Eisen **63** (1943) S. 10–30.
- [33] TRÖMEL, G., HARKORT, H.-J. und HOTOP, W.: Untersuchungen im System $CaO-P_2O_5-SiO_2$. Z. anorg. Chem. **256** (1948) S. 253–272. [Ref. Glastechn. Ber. **22** (1948/49) S. 111.]
- [34] WARREN, B. E.: Summary of work on atomic arrangement in glass. J. Amer. ceram. Soc. **24** (1941) S. 256 bis 261. [Ref. Glastechn. Ber. **22** (1948/49) S. 109.]
- [35] WARREN, B. E. und BRISCOE, J.: The structure of silica glass by x-ray diffraction studies. J. Amer. ceram. Soc. **21** (1938) S. 49–54.
- [36] WARREN, B. E., KRUTTER, H. und MORNINGSTAR, O.: Fourier analysis of x-ray patterns of vitreous SiO_2 and B_2O_3 . J. Amer. ceram. Soc. **19** (1936) S. 202–206. [Ref. Glastechn. Ber. **15** (1937) S. 149.]
- [37] WARREN, B. E. und MORNINGSTAR, O.: The x-ray analysis of vitreous B_2O_3 . Bull. Amer. phys. Soc. **10** (1935) S. 30.
- [38] WEYL, W. A.: The surface properties of glasses as affected by heavy metal ions. J. Soc. Glass Technol. **32** (1948) S. 247–259 T. [Ref. Glastechn. Ber. **24** (1951) S. 204.]
- [39] ZACHARIASEN, W. H.: The atomic arrangement in glass. J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) S. 3841–3851. [Ref. Glastechn. Ber. **10** (1932) S. 611.]
- [40] ZAMBONINI, F.: Über Mischkristalle, welche die Verbindungen des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleis mit jenen der seltenen Erden bilden. Z. Kristallogr. Miner., Petrogr. Abt. A **58** (1923) S. 226–292.
- [41] ZAMBONINI, F. und FERRARI, A.: Ricerche sul fosfato e sul clorofosfato di piombo (piromorfite). Atti Reale Accad. naz. Lincei, R. C. (Ser. 6) **7** (1928) S. 283–291.
- [42] SCHÖNFELD, T. und NEUMANN, S.: Über die Aufnahme von Blei und Wismut durch Glasoberflächen. Mh. Chem. **85** (1954) S. 921–935. (27848)

DK 532.733:549.6:546.284-143:552.11:666.123

Die Auflösung von Silikatmineralien und -gesteinen in Silikatschmelzen*.)

Von PAUL EMER, Achern (Baden).

(Eingegangen am 22. September 1955.)

Einführung — Die Auflösung von Silikatmineralien und -gesteinen in natürlichen Silikatschmelzen (Magmen) — Bisherige Untersuchungen und theoretische Vorstellungen zur Auflösung von Silikatmineralien in technischen Silikatschmelzen — Fragestellung, Versuchsanordnung und Vorversuche — Mineralogische und chemische Kennzeichnung der untersuchten Minerale und Gesteine — Ergebnisse der Auflösungs- und Schmelzversuche — Entglasungsversuche an Weißglasschmelzen — Auflösungs- und Schmelzversuche in Basalt- und Dioritschmelzen — Zusammenfassung.

1. Einführung.

Die Untersuchung des Verhaltens von Silikatmineralien und -gesteinen bei der Auflösung in Silikat-

*) Auszug aus einer von der Fakultät für Natur- und Geisteswissenschaften der Technischen Hochschule Fridericiana Karlsruhe angenommenen Dissertation (1955).

schmelzen ist für Theorie und Praxis von Interesse. So ist vor allem die Glastechnik in hohem Maße daran interessiert, Fabrikationsfehler zu vermeiden, die durch unvollständige Auflösung von Gemengebestandteilen und durch Abnutzung der Wände und Decke der Glaswanne verursacht werden.