

rechneten Wanderungsenergien stimmen ungefähr mit den gemessenen Aktivierungsenergien überein. Um die gemessenen  $D_0$ -Werte zu erklären, ist entweder die Annahme sehr großer Wanderungsentropien oder die Vorstellung einer temperaturunabhängigen „Fehlstellenordnung“ erforderlich. Letzteres scheint bei den untersuchten Bleigläsern vorzuliegen.

Die nach der Nernst-Einstein-Formel aus den  $^{18}\text{O}$ -Diffusionsdaten errechneten spezifischen elektrischen

Leitfähigkeiten sind größer als die gemessenen (Literaturwerte); eine Übereinstimmung der Aktivierungsenergien liegt ebenfalls nicht vor. Daraus wird gefolgert, daß die Sauerstoffdiffusion keinen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit liefert und daß die Sauerstoffselbstdiffusion somit atomar erfolgt.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. A. DIETZEL herzlich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit sowie für wertvolle Hinweise.

#### 4. Literatur

- [1] CHOUDHURY, A. und Mitarbeiter: Study of oxygen diffusion in quartz by using the nuclear reaction  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . *Solid State Comm.* **3** (1965) S. 119–122.
- [2] CONDIT, R. H. und HOLT, J. B.: Bestimmung der Sauerstoffselbstdiffusion in keramischen Materialien mittels einer Kernaktivierungstechnik. *Ber. Dt. keram. Ges.* **45** (1968) S. 465–468.
- [3] SCHAEFFER, H. A. und OEL, H. J.: Massenspektrometrisches Verfahren zur Bestimmung der Sauerstoffselbstdiffusion in Gläsern. *Z. Naturforsch. (Im Druck.)*
- [4] HAUL, R. und DÜMBGEN, G.: Untersuchung der Sauerstoffbeweglichkeit in Titanoxid, Quarz und Quarzglas mit Hilfe des heterogenen Isotopenaustauschs. *Z. Elektrochem.* **66** (1962) S. 636–641. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 263.]
- [5] SUCOV, E. W.: Diffusion of oxygen in vitreous silica. *J. Amer. ceram. Soc.* **46** (1963) S. 14–20. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 63.]
- [6] WILLIAMS, E. L.: Diffusion of oxygen in fused silica. *J. Amer. ceram. Soc.* **48** (1965) S. 190–194. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 226.]
- [7] KINGERY, W. D. und LECRON, J. A.: Oxygen mobility in two silicate glasses. *Physics Chem. Glasses* **1** (1960) S. 87–89. [Ref. *Glastechn. Ber.* **36** (1963) S. 58.]
- [8] HAGEL, W. C. und MACKENZIE, J. D.: Electrical conduction and oxygen diffusion in calcium-aluminoborate and calcium-aluminosilicate glasses. *Physics Chem. Glasses* **5** (1964) S. 113–119. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 378.]
- [9] THOMPSON, B. A. und STRONG, R. L.: Self-diffusion of oxygen in lead oxide. *J. Phys. Chem.* **67** (1963) S. 594 bis 597.
- [10] LINDNER, R. und TEREM, H. N.: Diffusion von radioaktivem Blei. *Ark. Kemi* **7** (1954) S. 273–277.
- [11] LINDNER, R.: Selbstdiffusion in Bleisilicaten. *Acta Chem. Scand.* **5** (1951) S. 735–750.
- [12] LINDNER, R. und Mitarbeiter: Diffusion radioaktiven Bleies in Bleimetasilicatglas. *Z. phys. Chem. N. F.* **23** (1960) S. 408–414. [Ref. *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 427.]
- [13] LEVENTHAL, M. und BRAY, P. J.: Nuclear magnetic resonance investigations of compounds and glasses in the systems  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  and  $\text{PbO-SiO}_2$ . *Physics Chem. Glasses* **6** (1965) S. 113–125. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 306.]
- [14] DICKENS, B.: The bonding in the yellow form of lead monoxide. *J. inorg. nucl. Chem.* **27** (1965) S. 1495 bis 1501. The bonding in red  $\text{PbO}$ . *J. inorg. nucl. Chem.* **27** (1965) S. 1503–1515.
- [15] SIDOROV, T. A.: Infrarot- und Ultraviolettpektren sowie die Struktur von Bleisilicatgläsern. (Orig. russ.) *Ž. prikl. Spektrosk.* **6** (1967) S. 98–101.
- [16] BOUCHER, M. L. und PEACOR, D. R.: The crystal structure of alamosite,  $\text{PbSiO}_3$ . *Z. Kristallogr.* **126** (1968) S. 98–111.
- [17] SEEGER, A.: Theorie der Gitterfehlstellen. In: FLÜGGE, S.: *Kristallphysik I. Handbuch der Physik Bd. VII, Teil 1.* Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1955. S. 407 bis 426.
- [18] FRANK, W., ENGELL, H. J. und SEEGER, A.: Wanderungsenergie und Löslichkeit von Sauerstoff in kubisch raumzentriertem Eisen. *Z. Metallkunde* **58** (1967) S. 452 bis 455.
- [19] NEUMANN, W.: Die Wärmeleitfähigkeit des gelben  $\text{PbO}$  zwischen 0 und 500 °C. *Phys. stat. sol.* **18** (1966) S. 151 bis 156.
- [20] MELJNIKOVA, I. G., EVSTROPYEV, K. S. und KUZNETSOV, A. Y.: Elektrische Leitfähigkeit von Gläsern des Systems  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  (Orig. russ.). *J. phys. Chem. [Moskau]* **25** (1951) S. 1318–1327.
- [21] MILNES, G. C. und ISARD, J. O.: The mechanism of electrical conduction in lead silicate glasses and its dependence on ‘water’ content. *Physics Chem. Glasses* **3** (1962) S. 157–162. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 263.]
- [22] HUGHES, K., ISARD, J. O. und MILNES, G. C.: Measurement of ionic transport in glass. Part 2. Soda-lead-silica glass. *Physics Chem. Glasses* **9** (1968) S. 43–46. [Ref. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) S. 292.] (50469)

DK 541.123.3:546.817-31:546.817'284:666.113.817'284'22

### Phasenuntersuchungen im System $\text{PbO-PbSiO}_3$ \*

VON HERMANN WOLFRAM BILLHARDT, Karlsruhe\*\*)

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie der Universität (TH) Karlsruhe)

(Eingegangen am 13. Juni 1969)

Das aus zahlreicher Literatur bekannte System  $\text{PbO-PbSiO}_3$  wurde überprüft und durch eine Reihe neuer, bisher unbekannter Phasen erweitert. Sie wurden röntgenografisch und IR-spektroskopisch untersucht. Von einigen Verbindungen ( $\text{H-PbSiO}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{H-Pb}_2\text{SiO}_4$ ) werden Einkristalldaten mitgeteilt.

Im Verlauf von Untersuchungen über Bleisilicat-Sulfatgläser und deren Kristallisationsprodukte [1] wurde das bekannte binäre System  $\text{PbO-SiO}_2$  überprüft. Bei der Durchsicht der für dieses System vorliegenden Literatur stellte sich überraschend heraus, daß bei früheren Untersuchungen einige wesentliche Phasen übersehen wurden und daß über die Existenz weiterer Phasen in der Literatur erhebliche Meinungsverschiedenheiten bestehen. Es wurde daher versucht, das von GELLER, CREAMER und BUNTING [2] und anderen Ver-

fassern [3 bis 11] aufgestellte Phasendiagramm (vgl. Bild 1) zu erweitern und neue Röntgenbeugungs- und IR-Daten der einzelnen Phasen zu gewinnen.

\*) Auszugsweise vorgetragen auf der Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft vom 9. bis 12. Oktober 1967 in Berlin und vor dem Fachausschuß I der DGG: Physik und Chemie des Glases am 3. November 1966 in Frankfurt (Main).

\*\*) Jetzt: Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf.

### 1. Präparationstechnik und Darstellungsverfahren

Als Ausgangssubstanzen für die Systemuntersuchung dienten p. a. PbO- und PbSiO<sub>3</sub>-Glas. Das Bleisilicatglas wurde durch wiederholtes Zusammenschmelzen von PbO und SiO<sub>2</sub> und darauffolgendes Abschrecken der Schmelze hergestellt. Die Verwendung von PbSiO<sub>3</sub>-Glas als Ausgangssubstanz bringt gegenüber der direkten Einwaage von PbO und SiO<sub>2</sub> wesentliche Vorteile: 1. niedrigere Schmelztemperaturen, 2. kürzere Reaktionszeiten und 3. dadurch bedingt niedrigere Verdampfungsverluste an PbO. Die Synthesversuche wurden ausschließlich in Pt-Tiegeln vorgenommen. Zum Schutz der Pt-Tiegel wurde nach MERKER und WONDRAUSCHKE [12] den Einwaagen eine Spur von Ammoniumnitrat zugefügt (oxydierende Atmosphäre). Die Proben wurden zunächst langsam auf 500 bis 600 °C erhitzt und erst dann schnell auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht.

Für die Herstellung der einzelnen Phasen bewährten sich drei verschiedene Darstellungsverfahren:

1. langsame Temperaturabsenkung der entsprechenden Schmelze,
2. Tempern einer abgeschreckten Schmelze bei einer bestimmten Kristallisationstemperatur,
3. ein feinstgemalenes und zu einer Tablette gepreßtes Glaspulver wird bis in die Nähe seines Transformations- oder Erweichungsbereiches aufgeheizt und dort mehrere Tage getempert.

Die erste Darstellungsmethode ist besonders für die Einkristallgewinnung kongruent schmelzender Verbindungen (PbSiO<sub>3</sub> und Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) geeignet. Das zweite Darstellungsverfahren ist dagegen vorteilhafter für die Synthese inkongruent schmelzender Verbindungen (Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) und für das Auffinden von Modifikationen, die sich bei höherer Temperatur monotrop in eine andere umwandeln (T-PbSiO<sub>3</sub>). Bei der Darstellung einiger Phasen (T-Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> und X<sub>0</sub>) führte die dritte Methode zum Erfolg. Es sind dies Phasen, deren Keimbildung wahrscheinlich stark gehemmt ist und die nach den ersten beiden Verfahren nicht entstehen. Nach BAYER, FLÖRKE, HOFFMANN und SCHEEL [13] ist bei Anwendung der dritten Darstellungsmethode am ehesten mit der Keimbildung von stabilen Hauptkristallisationsphasen zu rechnen. Dagegen können beim Aufheizen von ungemörserten, kompakten Gläsern (modifizierte zweite Methode) u. U. metastabile Phasen gebildet werden.

### 2. Untersuchungsmethoden

Die einzelnen Phasen wurden röntgenografisch, infrarotspektroskopisch, differentialthermoanalytisch und soweit möglich — meist lagen sie mikrokristallin vor — optisch untersucht. Die Röntgenbeugungsaufnahmen wurden mit einer AEG-Guinierkammer nach JAGODZINSKI mit CuK<sub>α1</sub>-Strahlung unter Verwendung von Si (a<sub>0</sub> = 5,431 Å) als Eichsubstanz hergestellt. Für die Messung der Beugungsintensität stand ein „Jena“-Schnellfotometer zur Verfügung. Von H-PbSiO<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und H-Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> konnten Einkristalle gewonnen werden. Sie wurden röntgenografisch mittels Schwenk-, Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen untersucht. Die ermittelten Gitterkonstanten sind mit Hilfe indizierter Guinier-Aufnahmen nach einem least-squares-Verfahren

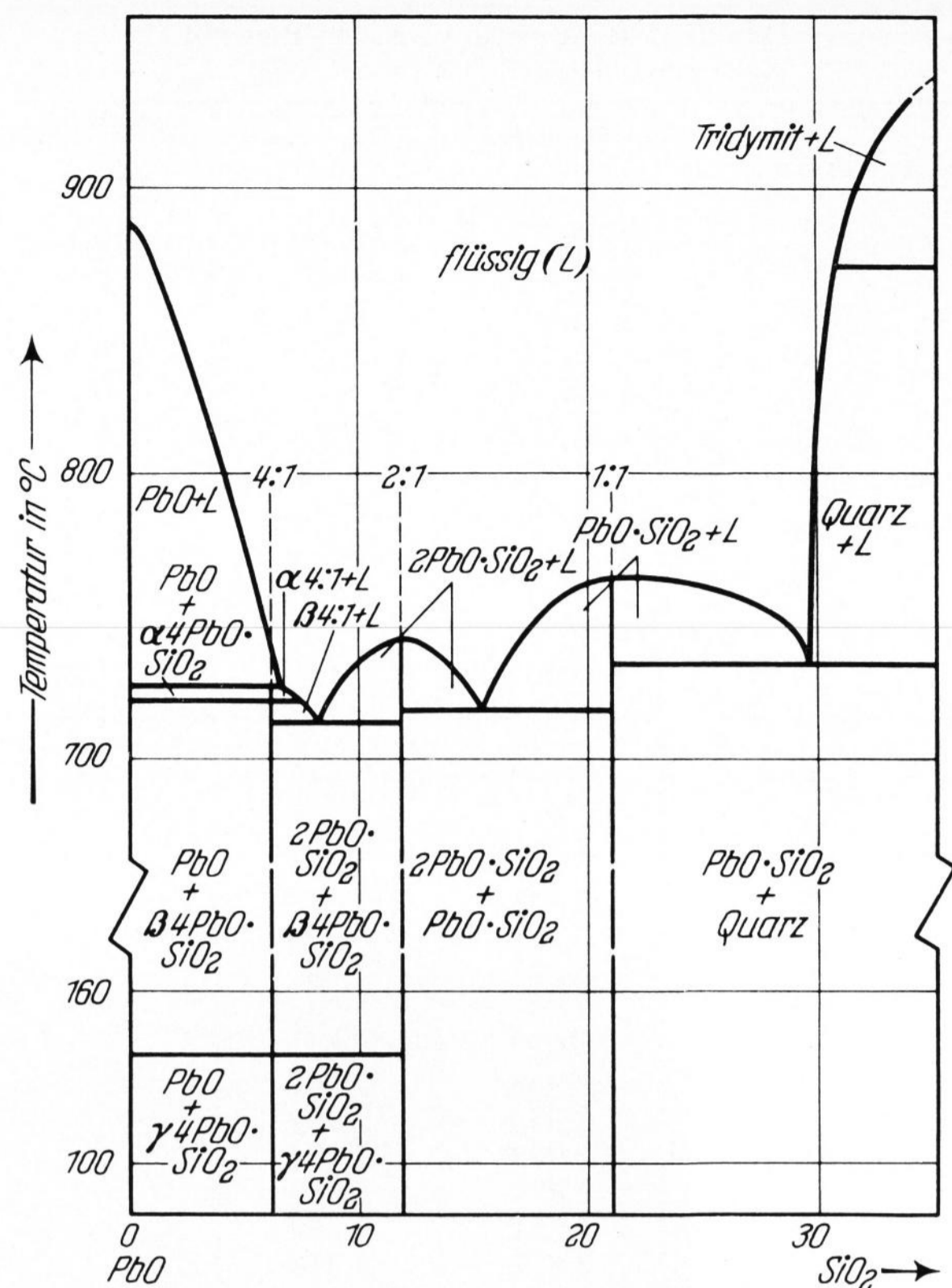


Bild 1. Phasendiagramm des Systems PbO-SiO<sub>2</sub> nach [2].

ren [14] auf einer ElX8-Rechenanlage verfeinert. Von den jeweiligen Phasen wurden ferner die IR-Absorptionsspektren bei Raumtemperatur und z. T. bei tiefer Temperatur (flüssige Luft) gemessen. Hierzu dienten Pulvertabletten mit KBr und CsJ als Einbettungsmittel.

### 3. Phasen im System PbO-PbSiO<sub>3</sub>

#### 3.1. Bleimetasilicatphasen

Das Bleimetasilicat PbSiO<sub>3</sub> ist in der Natur als „Alamosit“ bekannt und wurde in Übereinstimmung mit PAETSCH und DIETZEL [7] in zwei Modifikationen hergestellt. Die Tieftemperaturmodifikation T-PbSiO<sub>3</sub> wandelt sich zwischen 500 und 570 °C monotrop in die Hochtemperaturmodifikation H-PbSiO<sub>3</sub> um. Die Modifikationsänderung vollzieht sich sehr langsam und ist deshalb nicht mittels DTA-Analysen zu erfassen. T-PbSiO<sub>3</sub> entsteht bevorzugt durch zwei- bis dreitägiges Tempern einer unterkühlten PbSiO<sub>3</sub>-Schmelze bei etwa 500 °C. Die zur röntgenografischen und IR-spektroskopischen Identifizierung notwendigen Daten sind in den Tabellen 3 und 8 aufgeführt.

Tabelle 1. Vergleich der Einkristalldaten von H-PbSiO<sub>3</sub> und Alamosit

Kristalldaten	H-PbSiO <sub>3</sub>	Alamosit nach [16]
Raumgruppe:	P 2/n	P 2/n
a in Å	12,25 ± 0,03	11,23
b in Å	7,03 ± 0,02	7,08
c in Å	11,24 ± 0,03	12,26
β in °	112,9 ± 0,2	113,25
z	12	12
ρ <sub>röntg</sub> in g/cm <sup>3</sup>	6,32	6,30
ρ <sub>exp</sub> in g/cm <sup>3</sup>	6,27 ± 0,1	

Tabelle 2. d-Werte von H-PbSiO<sub>3</sub> und deren Indizierung

I/I <sub>1</sub> (fotometrisch)	d <sub>gemessen</sub> in Å	d <sub>berechnet</sub> in Å	Indizierung h k l
15	6,47	6,47	1 0 1
50	5,83	5,81	0 1 1
75	5,72	5,71	1 1 1
5	5,63	5,645	2 0 0
15	5,165	5,18	0 0 2
5	4,86	4,89	2 0 2
5	4,77	4,76	1 1 1
15	4,40	4,40	2 1 0
5	4,15	4,17	0 1 2
20	4,08	4,09	3 0 1
9	3,725	3,74	1 0 3
90	3,555	3,56	1 1 2
100	3,525	3,53	3 1 1
65	3,36	3,355	1 2 0
80	3,33	3,33	0 2 1
40	3,31	3,305	
60	3,29	3,30	
90	3,245	3,242	
60	3,225	3,235	
20	3,09	3,09	
70	3,04	3,04	
60	3,02	3,03	
80	2,983	2,982	
10	2,933	2,939	
35	2,908	2,907	
35	2,877	2,883	
15	2,851	2,854	
65	2,812	2,810	
80	2,795	2,793	
10	2,784	2,782	
35	2,744	2,751	
40	2,719	2,720	
30	2,675	2,676	
30	2,663	2,665	
15	2,612	2,619	
50	2,590	2,590	
50	2,529	2,532	
25	2,462	2,463	
10	2,432	2,430	
10	2,420	2,413	
30	2,406	2,391	
15	2,377	2,380	
30	2,347	2,350	
25	2,337	2,342	
80	2,298	2,300	
5	2,229	2,221	
10	2,207	2,202	
25	2,178	2,184	
6	2,177	2,177	
10	2,170	2,163	
7	2,142	2,145	
50	2,134	2,134	
9	2,106	2,112	
10	2,087	2,088	
10	2,0695	2,066	
35	2,057	2,056	
40	2,036	2,037	
50	2,026	2,026	
5	2,004	2,008	
15	2,000	2,000	
15	1,956	1,958	
20	1,938	1,938	

Im Gegensatz zum mikrokristallinen T-PbSiO<sub>3</sub> konnte H-PbSiO<sub>3</sub> in 1/10 mm großen Kristallen gewonnen werden (erste Methode). Die an ihnen durchgeführten Röntgen-Einkristalluntersuchungen zeigen, daß H-PbSiO<sub>3</sub> dem natürlichen Alamosit entspricht (vgl. Tabelle 1). H-PbSiO<sub>3</sub> ist ein Kettensilicat [16] und kein Dreier-Ring-Silicat, wie es MACKAY [15] vermutete. Die in Tabelle 1 angegebenen Gitterkonstanten dienen zur

Tabelle 3. d-Werte von T-PbSiO<sub>3</sub> und Phase X<sub>0</sub>

T-PbSiO <sub>3</sub>		Phase X <sub>0</sub>	
I/I <sub>1</sub>	dÅ	I/I <sub>1</sub>	dÅ
10	8,63	10	8,62
15	{ 8,40	10	4,97
	{ 8,35	20	4,39
7	6,09	50	4,30
3	5,73	30	3,75
5	5,37	7	3,561
15	4,92	30	3,287
5	4,77	55	3,250
15	4,56	15	3,220
15	4,30	4	3,173
10	4,26	40	3,068
10	4,17	100	2,896
6	4,03	90	2,855
6	3,845	50	2,827
15	3,645	3	2,743
65	3,487	1	2,579
50	3,429	5	2,483
80	3,250	4	2,292
100	3,235	3	2,257
30	3,191	5	2,232
45	3,125	10	2,147
40	3,039	45	2,034
60	2,936	25	1,979
90	2,866	15	1,971
80	2,824	15	1,929
30	2,709	30	1,875
5	2,645	20	1,863
15	2,475	35	1,840
4	2,426	15	1,820
10	2,384	10	1,781
15	2,360	4	1,722
10	2,332	4	1,717
4	2,296	4	1,679
15	2,249	10	1,660
10	2,207		
10	2,199		
10	2,144		
15	2,132		
15	2,085		
10	2,051		
45	2,011		
15	1,971		
20	1,958		
10	1,943		
20	1,896		
80	1,875		
30	1,864		
15	1,829		
5	1,767		
6	1,753		
30	1,714		
4	1,651		
30	1,623		
10	1,578		
15	1,568		

lückenlosen Indizierung der d-Werte in Tabelle 2. Diese d-Werte weichen von denen der ASTM-Karte 14-405 in Zahl der Interferenzen, deren Lage und Intensität z. T. erheblich ab und sind verbessert worden.

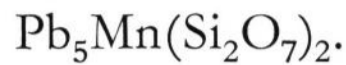
### 3.2. Bleipyrosilicat

Das in der Literatur vielfach gesuchte und angezweifelte Bleipyrosilicat Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> konnte hergestellt und durch Einkristalluntersuchungen eindeutig nachgewiesen werden. Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> war von verschiedenen Verfassern deshalb immer wieder im System PbO-SiO<sub>2</sub> gesucht und diskutiert worden, weil es dem Mineral Barysilit entsprechen könnte. Nach STRUNZ [17] hat der Barysilit die gleiche chemische Zusammensetzung. In neueren Arbeiten (ab 1964) wurde diese Barysilitformel jedoch als zu

idealisiert abgelehnt. So stellten GLASSER [18], LAJZÉROWICZ [19] und ITO und FRONDEL [20] der Reihe nach folgende Formeln für den Barysilit auf:



und



Die Synthese eines reinen Blei-„Barysilit“ der „Idealformel“ Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gelang diesen Verfassern nicht.

Aber auch die Bearbeiter des Systems PbO-SiO<sub>2</sub> [2, 4, 5, 7, 8 und 11] bezweifelten oder übersahen die Bildung von Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Diese Verbindung wurde 1932 von KRAKAU und VAKRAMEEV [3] erwähnt. Bei späteren Systemuntersuchungen gaben KRAKAU und Mitarb. [4] sie jedoch nicht mehr an. Ferner wies KORDES [6] auf die Existenz eines hexagonalen Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> hin und schließlich gaben 1962 BEREZKINA und CHIZHIKOV [9] für diese Verbindung ein Darstellungsverfahren und Röntgend-Werte an. Beide Angaben, d-Werte und Darstellungsverfahren, können jedoch nicht in dieser Arbeit bestätigt werden. Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wird nicht dadurch erhalten, daß seine Schmelze 24 h nahe dem Schmelzpunkt gehalten und dann abgeschreckt wird, sondern Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> muß auf Grund seines inkongruenten Schmelzverhaltens aus rasch unterkühlten Schmelzen unterhalb 680 °C gewonnen werden. Unterhalb 680 °C ist Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> im Gegensatz zu den Angaben von BEREZKINA und CHIZHIKOV [9] stabil. Kristallisationsversuche unter den in [9] beschriebenen Bedingungen ergaben stets H-Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> in einer Glasmatrix, so daß BEREZKINA und CHIZHIKOV vermutlich die ihnen unbekannt Phase H-Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> fälschlich als Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ansahen.

### 3.2.1. Versuche zur „Barysilit“- und „Pyromorphit“-Synthese

Die Darstellung des Bleipyrosilicats Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> erfolgt nach der zweiten und dritten Methode. Die zweite Methode (Tempern einer unterkühlten Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Schmelze oberhalb 550 °C) führte zu einer barysilitähnlichen Verbindung, beide Methoden (Tempern unterhalb 550 °C) zu einer bisher unbekannt Phase X<sub>0</sub>.

Die Phase X<sub>0</sub> ist bis ungefähr 650 °C stabil und zerfällt dann in Bleiorthosilicat (H-Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) und Bleimetasilicat (H-PbSiO<sub>3</sub>). Es gelang weder, X<sub>0</sub> durch Tempern oberhalb 550 °C in die barysilitähnliche Phase Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zu überführen, noch gelang es, aus Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> durch zehntägiges Tempern bei etwa 500 °C die Phase X<sub>0</sub> zu erhalten. Die barysilitähnliche Phase bleibt erhalten, was kinetisch bedingt sein kann und nicht ausschließt, daß X<sub>0</sub> und die barysilitähnliche Phase Modifikationen derselben Verbindung sind. Die Röntgenbeugungsdiagramme und IR-Spektren beider Phasen zeigen jedoch nur geringe Ähnlichkeit. Das Röntgendiagramm von X<sub>0</sub> konnte zum größten Teil hexagonal mit a = 9,94 ± 0,02 Å indiziert werden. Die hk0-Reflexe treten im Beugungsdiagramm sehr deutlich und scharf auf, wohingegen die hkl-Reflexe sehr schwach und diffus sind und daher nicht lückenlos indiziert werden konnten. Das X<sub>0</sub>-Röntgenbeugungsdiagramm gleicht auffallend dem Diagramm einer „Pyromorphit“-Phase der wahrscheinlichen Zusammensetzung Pb<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>), wie sie in dem ternären System PbO-SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub> festgestellt wurde [1]. Es ist deshalb möglich, daß in dem System PbO-SiO<sub>2</sub> eine ungewöhnliche Verbindung des weit

Tabelle 4. Vergleich der Einkristalldaten von Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und Barysilit, Pb<sub>8</sub>Mn(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>

Kristalldaten	Pb <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Barysilit
wahrscheinliche Raumgruppe:	R $\bar{3}c$	R $\bar{3}c$
a <sub>hex</sub> in Å	10,13 ± 0,006	9,80 ± 0,01
c <sub>hex</sub> in Å	38,70 ± 0,03	38,35 ± 0,05
z	18	6
ρ <sub>röntg</sub> in g/cm <sup>3</sup>	6,86	6,91
ρ <sub>exp</sub> in g/cm <sup>3</sup>	6,84 ± 0,05	6,72
		(WINCHELL, 1965)
opt. Charakter	einachsig, negativ	einachsig, negativ

verbreiteten Apatit-Pyromorphit-Strukturtyps existiert, bei der die Anionengitterplätze ausschließlich durch Silicatgruppen besetzt sind. X<sub>0</sub> wurde bevorzugt aus Gläsern mit 30 bis 40 Mol-% PbO und 60 bis 70 Mol-% PbSiO<sub>3</sub> erhalten. Die Röntgenbeugungsdiagramme verschiedener X<sub>0</sub>-Proben zeigen geringfügige Linienverschiebungen, was auf eine „Phasenbreite“ von X<sub>0</sub> im System PbO-SiO<sub>2</sub> hindeutet. Die genaue Zusammensetzung von X<sub>0</sub> anzugeben, ist noch nicht möglich, weil nicht sicher festgestellt werden konnte, ob die mikrokristallinen und schlecht auskristallisierten Proben homogen waren oder ob sie noch Glasreste enthielten. Weitere Versuche zur Kristallisation des hypothetischen Bleisilicat-„Pyromorphits“ mit Hilfe von Zusätzen stabilisierender Kationen erscheinen erfolgversprechend und sind in Vorbereitung.

### 3.2.2. Röntgenografischer und IR-spektroskopischer Vergleich von Barysilit und Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Von der barysilitähnlichen Phase Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> konnten Einkristalle gewonnen werden. Ein Vergleich der Einkristalldaten mit denen von natürlichem Barysilit in Tabelle 4 verdeutlicht, daß hier zwei Verbindungen desselben Typs vorliegen, wobei die Gitterkonstanten

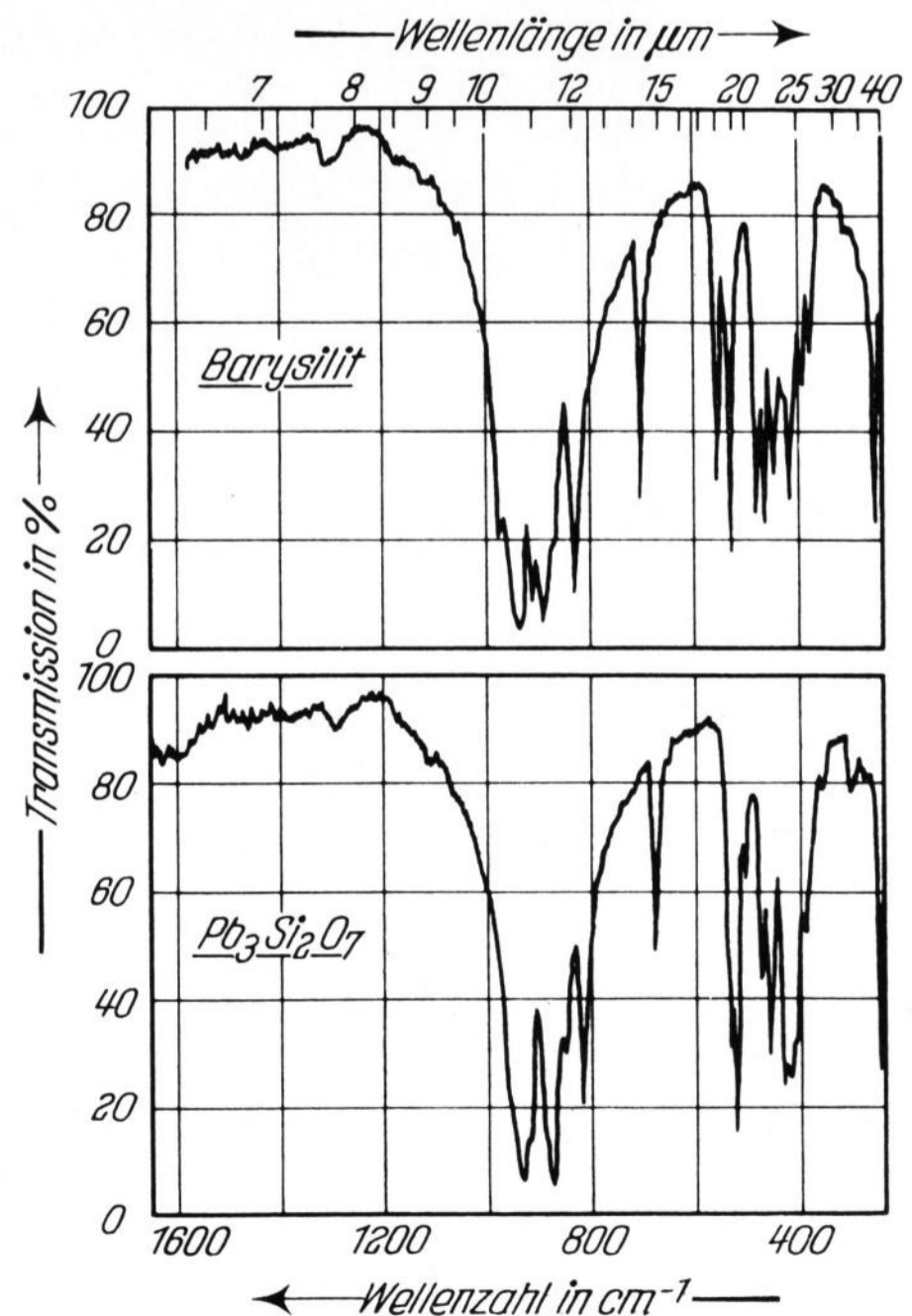


Bild 2. IR-Absorptionsspektrum von Barysilit und Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bei tiefen Temperaturen (flüssige Luft).

von  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  deutlich größer sind. Die Substitution von  $\text{Mn}^{2+}$  durch  $\text{Pb}^{2+}$  führt bei  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  zu einer beträchtlichen Aufweitung des Barysilitgitters. Dies bestätigt die Vermutung verschiedener Verfasser [18 bis 20], daß natürlicher Barysilit kein reines  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  ist, sondern kleinere Kationen (z. B.  $\text{Mn}^{2+}$ ) enthält.

Ähnliche Unterschiede treten in dem IR-Spektrum beider Verbindungen auf (Bild 2). Die Lage der Absorptionsbande bei etwa  $700\text{ cm}^{-1}$  ist gegenüber Barysilit deutlich zu einer kleineren Wellenzahl hin verschoben (in Bild 2 nach rechts). Diese Bande ist nach LAZAREV [21] und LAJZÉROWICZ [19] charakteristisch für die  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -Gruppe, und ihre Lage hängt vom Si-O-Si-Winkel im Pyrosilicatgitter ab. Gleichzeitig ist der „Pyrosilicat“-Winkel vom  $\text{Me}^{2+}$ -Sauerstoffabstand des eingebauten „Fremdkations“  $\text{Me}^{2+}$  abhängig. Die Lage der Pyrosilicatbande verschiebt sich bei „Barysiliten“ mit zunehmender Kationengröße des „Fremdkations“ zu kleinerer Wellenzahl [19, 22].

Nach den röntgenografischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen sind  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  und Barysilit isotyp. Mischkristalle zwischen diesen beiden Verbindungen konnten nicht festgestellt werden. Eingehende Untersuchungen zur Festlegung der chemischen Formel von natürlichem Barysilit sowie zur Synthese und Stabilisierung verschiedener synthetischer „Barysiliten“ wurden in einer gesonderten Arbeit beschrieben [22]. Sie ergaben, daß Barysilit und  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  isotyp, aber nicht isomorph sind. Die von LAJZÉROWICZ [19] angegebene Barysilitformel  $\text{Pb}_8\text{X}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3$  wurde bestätigt. Außerdem muß angenommen werden, daß im Barysilitgitter das „Fremdkation“ X auf spezieller Punktlage liegt. Die Barysilitkristallisation wird durch den Einbau eines gegenüber Pb kleineren Kations X (z. B.  $\text{Mn}^{2+}$ ) begünstigt.

### 3.3. Bleiorthosilicatphasen

Das Bleiorthosilicat  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$  wurde von PAETSCH und DIETZEL [7] in zwei Modifikationen festgestellt. Beide Modifikationen waren mittels DTA-Analysen, nicht jedoch röntgenografisch, zu unterscheiden. Demgegenüber stellten BEREZKINA und CHIZHIKOV [9] und SMIRNOVA, TIKHOMIROV und ALEKSEEV [11] zwei röntgenografisch verschiedene Phasen her.

Im Verlauf dieser Untersuchungen konnten drei bei Raumtemperatur verschiedene  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ -Modifikationen hergestellt werden. Eine weitere Modifikation wurde mittels DTA-Analysen und Röntgen-Hochtemperaturaufnahmen nachgewiesen.

#### 3.3.1. Hochtemperaturmodifikation $\text{H-Pb}_2\text{SiO}_4$

$\text{H-Pb}_2\text{SiO}_4$  wurde nach der ersten Darstellungsmethode in z. T. mm-großen, blättchenförmig bis prismatischen Kristallen gewonnen. Röntgenografische Einkristalluntersuchungen bei Raumtemperatur ergeben, daß für hOl-Reflexe nur solche mit  $h = 2n$  und für OkO nur solche mit  $k = 2n$  auftreten. Dies führt zu der charakteristischen Raumgruppe  $P2_1/a$  mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a &= 19,59 \pm 0,08 \text{ \AA}, \\ b &= 3,79 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ c &= 6,12 \pm 0,04 \text{ \AA}, \\ \beta &= 100,5 \pm 0,4^\circ. \end{aligned}$$

Für die Zahl der chemischen Formeleinheiten pro Elementarzelle  $z = 4$  errechnet sich die röntgenografische Dichte zu  $\rho = 7,53\text{ g/cm}^3$ , pyknometrisch wurde die Dichte  $\rho = 7,57 \pm 0,1\text{ g/cm}^3$  bestimmt. Die Kristalle sind nach dem Ebenengesetz (100) verzwilligt und täuschen dadurch rhombische Symmetrie vor.

Gleichzeitig wurden in stark „belichteten“ Schwenkaufnahmen um b und c diffuse und äußerst schwache Reflexe beobachtet. Diese Reflexe weisen auf eine Überstruktur mit Halbierung der Schichtlinienabstände hin. Weissenberg-Aufnahmen dieser „Zwischenschichten“ zeigen, daß das oben beschriebene  $\text{H-Pb}_2\text{SiO}_4$ -Gitter wahrscheinlich nur das „Grundgitter“ einer wesentlich größeren Zelle ist. Folgende Reflexe treten auf: hkl mit  $k + l = 2n$ , hOl mit ( $l = 2n$ ) und  $h = 2n$ , und OkO mit  $k = 4n$ . Die wahrscheinlichen Raumgruppen sind dann:  $A2/a$  oder  $Aa$ . Daß OkO nur mit  $k = 4n$  auftritt, ist für diese Raumgruppen nicht notwendig.

Tabelle 5. d-Werte von  $\text{H-Pb}_2\text{SiO}_4$  und deren Indizierung

(Die hkl-Werte gelten für die „Grundzelle“. Die Reflexe, die die Überstruktur bewirken, sind so schwach, daß sie in der Guinier-Aufnahme nicht ermittelt werden konnten. Entsprechend sind sie in der vorliegenden d-Wert-Tabelle nicht erfaßt.)

I/I <sub>1</sub> (fotometrisch)	d <sub>gemessen</sub> in Å	d <sub>berechnet</sub> in Å	Indizierung h k l
35	9,55	9,62	2 0 0
30	6,10	6,03	0 0 1
6	5,55	5,58	$\bar{2}$ 0 1
30	3,72	3,72	1 1 0
25	3,57	3,47	4 0 1
12	3,26	3,26	3 1 0
80	3,21	3,21	$\bar{1}$ 1 1
		3,21	6 0 0
100	3,13	3,13	$\bar{2}$ 1 1
10	3,025	3,03	$\bar{2}$ 0 2
		3,01	0 0 2
60	2,995	2,985	$\bar{3}$ 1 1
45	2,947	2,956	2 1 1
10	2,778	2,796	$\bar{4}$ 1 1
6	2,757	2,763	3 1 1
10	2,712	2,734	2 0 2
8	2,698	2,701	5 1 0
15	2,583	2,590	$\bar{5}$ 1 1
55	2,547	2,557	4 1 1
25	2,436	2,426	$\bar{6}$ 0 2
15	2,409	2,409	8 0 0
35	2,376	2,379	$\bar{1}$ 1 2
3	2,351	2,355	5 1 1
6	2,290	2,299	1 1 2
		2,223	7 1 0
30	2,225	2,216	2 1 2
6	2,157	2,150	$\bar{5}$ 1 1
10	2,104	2,108	8 0 1
20	2,026	2,021	6 0 2
		2,022	$\bar{8}$ 1 1
15	2,004	2,006	0 0 3
		2,005	4 1 2
10	1,939	1,940	$\bar{10}$ 0 1
45	1,894	1,894	0 2 0
		1,891	5 1 2
12	1,865	1,866	$\bar{9}$ 1 1
		1,864	9 1 0
7	1,859	1,858	2 2 0
10	1,805	1,806	0 2 1
		1,805	$\bar{1}$ 2 1
40	1,792	1,793	$\bar{2}$ 2 1
10	1,776	1,776	$\bar{10}$ 0 2

Tabelle 6. d-Werte von  $T-Pb_2SiO_4$  und  $M_1-Pb_2SiO_4$ 

$M_1-Pb_2SiO_4$		$T-Pb_2SiO_4$	
I/I <sub>1</sub>	dÅ	I/I <sub>1</sub>	dÅ
50	9,55	8	6,33
50	6,08	3	5,90
5	4,965	3	5,33
6	4,10	3	4,96
30	3,74	2	4,31
15	3,50	10	3,90
10	3,28	20	3,44
100	3,21	30	3,42
100	3,14	10	3,31
60	3,03	3	3,25
40	2,990	60	3,20
50	2,790	35	3,16
50	2,773	100	3,01
40	2,761	10	2,945
15	2,712	15	2,905
90	2,586	20	2,166
15	2,405	8	2,773
40	2,390	15	2,659
15	2,316	15	2,597
30	2,228	5	2,503
25	2,142	15	2,412
40	2,007	5	2,325
45	1,909	15	2,152
10	1,865	3	2,099
10	1,819	15	2,066
35	1,799	20	2,024
20	1,784	20	2,004
15	1,755	8	1,959
15	1,714	25	1,845
5	1,674	10	1,827
5	1,658	25	1,792
25	1,615	10	1,725
25	1,603		
25	1,596		
25	1,570		
10	1,535		

Die Gitterkonstanten sind in b- und in c-Richtung verdoppelt und bewirken ein vierfaches Zellvolumen. Die Überstrukturreflexe sind in a-Richtung stark „ausgeschmiert“ und deuten auf eine ausgeprägte Fehlordnung in dieser Richtung hin, so daß eine exakte Raumgruppenbestimmung schwierig ist.

Die Guinier-Aufnahme von  $H-Pb_2SiO_4$  konnte lückenlos mit den halben Gitterkonstanten, d. h. mit denen der Grundzelle, indiziert werden. Die d-Werte in Tabelle 5 entsprechen ungefähr den von ARGYLE und HUMMEL [8] und in der ASTM-Karte 13-279 für  $Pb_2SiO_4$  angegebenen Werten. Eine weniger gute Übereinstimmung besteht zu den Werten von BEREZKINA und CHIZHIKOV [9], die aus Debye-Aufnahmen ( $FeK\alpha$ -Strahlung, 70 bis 100 h Belichtungszeit) gewonnen wurden.

DTA-Analysen von  $H-Pb_2SiO_4$  weisen auf eine Modifikationsänderung bei 600 bis 620 °C hin, wie sie schon von PAETSCH und DIETZEL [7] beschrieben wurde. Diese Umwandlung kann unter Umständen mit der Überstrukturbildung in Zusammenhang stehen und soll noch mit Hilfe von Hochtemperatur-Röntgeneinkristall-Untersuchungen weiter verfolgt werden.

### 3.3.2. Mitteltemperaturmodifikation $M_1$ - und $M_2-Pb_2SiO_4$

$M_1-Pb_2SiO_4$  wurde nach der zweiten Darstellungsmethode (Tempern einer unterkühlten Schmelze bei etwa 500 °C) erhalten. Ihre Guinier-Aufnahme kann

Tabelle 7. d-Werte von  $T-Pb_4SiO_6$  und  $H-Pb_4SiO_6$ 

$T-Pb_4SiO_6$		$H-Pb_4SiO_6$	
I/I <sub>1</sub>	dÅ	I/I <sub>1</sub>	dÅ
15	7,31	5	6,75
6	6,31	10	5,60
6	6,10	3	5,47
15	5,43	5	5,41
20	5,31	5	4,99
5	4,63	5	3,99
5	4,01	2	3,91
5	3,76	25	3,68
15	3,67	30	3,36
7	3,49	10	3,31
7	3,36	8	3,22
7	3,30	100	3,10
20	3,23	100	3,04
100	3,11	20	2,862
100	3,03	35	2,826
70	3,015	20	2,764
60	3,003	25	2,716
20	2,928	25	2,699
35	2,914	20	2,680
30	2,846	8	1,649
25	2,829	25	2,499
10	2,790	10	2,319
4	2,765	7	2,247
40	2,732	9	2,212
45	2,716	7	2,172
15	2,704	9	2,120
20	2,653	15	1,961
8	2,544	10	1,890
7	2,533	10	1,875
15	2,486	8	1,857
4	2,427	9	1,811
4	2,399	9	1,801
15	2,319	10	1,794
4	2,260	8	1,783
4	2,247	6	1,771
4	2,239	7	1,711
4	2,225	6	1,702
7	2,181	15	1,682
8	2,011	10	1,665
4	1,979		
8	1,961		
25	1,899		
20	1,892		
8	1,861		
7	1,848		
25	1,829		
10	1,817		

trotz großer Ähnlichkeit zu der des  $H-Pb_2SiO_4$  an der Lage einzelner Beugungsinterferenzen klar unterschieden werden, wie aus den Tabellen 5 und 6 hervorgeht.  $M_1-Pb_2SiO_4$  entspricht wahrscheinlich der zweiten von BEREZKINA und CHIZHIKOV [9] beschriebenen Modifikation, während die zweite von SMIRNOVA, TIKHOMIROV und ALEKSEEV [11] beschriebene Modifikation ein der Phase  $X_0$  ähnliches Beugungsdiagramm besitzt.

DTA-Analysen von  $M_1-Pb_2SiO_4$  deuten auch hier auf eine Modifikationsänderung bei etwa 600 bis 620 °C hin. Hochtemperatur-Beugungsaufnahmen zeigen, daß das  $M_1-Pb_2SiO_4$ -Gitter beim Übergang in  $M_2-Pb_2SiO_4$  nur geringfügig verändert wird. Die Modifikationsänderung tritt bei Abkühlungsaufnahmen stark verzögert auf (530 °C).

Oberhalb 600 °C geht  $M_1$ - bzw.  $M_2-Pb_2SiO_4$  sehr langsam (mehrtägiges Tempern) in  $H-Pb_2SiO_4$  über.

### 3.3.3. Tieftemperaturmodifikation $T-Pb_2SiO_4$

Die dritte röntgenografisch bei Raumtemperatur unterscheidbare  $Pb_2SiO_4$ -Modifikation wurde nach der

Tabelle 8. IR-Absorptionsspektren von T-PbSiO<sub>3</sub> und H-PbSiO<sub>3</sub>

T-PbSiO <sub>3</sub>		H-PbSiO <sub>3</sub>	
375—388	s	345—355	m
422	sh	388—395	s
		421	m
		439	m
		450—460	s
470—490	st	476	m
517	s	483	sh
654—660	st	620	m
688	s	710	m
725	m	753	m
855	s	840	st (B)
890	st		
917	st		
936—948	s		
960	m	950	m (B)
968	st	997	st
1004	st	1030	s
1057	st	1084—1094	m

s = schwach, m = mittel, st = stark, sh = Schulter, (B) = breit. Die Lage der Absorptionsbanden wird in cm<sup>-1</sup> angegeben; die Genauigkeit ist ± 3 cm<sup>-1</sup>.

dritten Darstellungsmethode (Tempern einer gemörser-ten Glasprobe bei 400 °C) gewonnen. Bei Temperaturen oberhalb 400 bis 450 °C wandelt sich T-Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> langsam in M<sub>1</sub>-Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> um.

Die d-Werte zeigen wenig Ähnlichkeit mit denen der anderen Orthosilicatmodifikationen oder mit Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und Phase X<sub>0</sub>. Dagegen weist das IR-Spektrum nicht nur Banden auf, wie sie bei M<sub>1</sub>- und H-Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> auftreten, sondern auch solche des Blei-, „Barysilits“. Dies gilt besonders für die starke Absorptionsbande bei 676 cm<sup>-1</sup> (vgl. Tabelle 9).

### 3.4. Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub>-Phasen

Nach Untersuchungen von GELLER, CREAMER und BUNTING [2] und McMURDIE und BUNTING [5] tritt die Verbindung Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub> in drei Modifikationen (Hoch = α, Mittel = β, Tief = γ) auf. Die Umwandlungspunkte sind etwa bei 155 und 720 °C. Bei 725 °C zersetzt sich H-Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub> unter Bildung von PbO und Schmelze.

#### 3.4.1. Hochtemperaturmodifikation H-Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub>

Die von den Verfassern [2] und [5] beschriebene Hochtemperaturmodifikation H = α-Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub> wurde

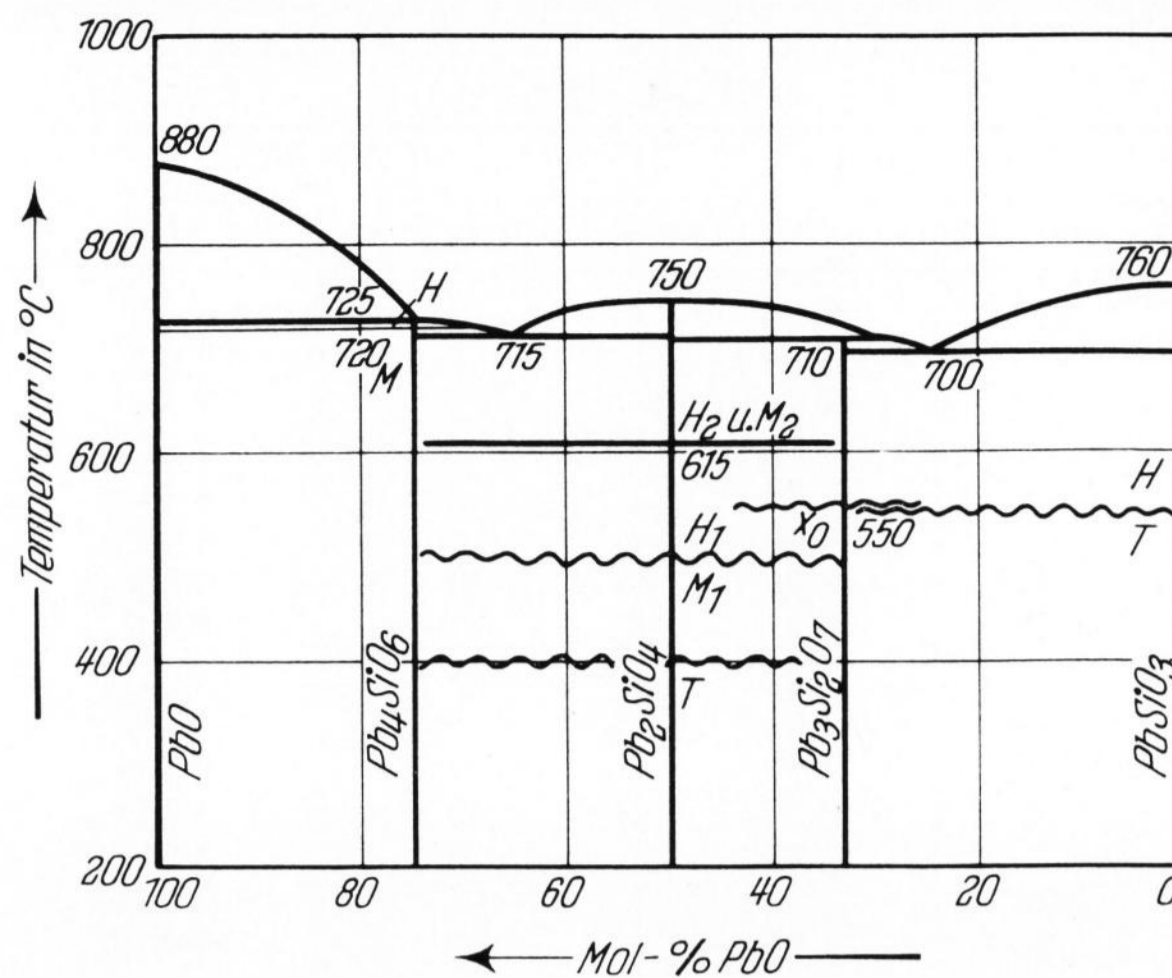


Bild 3. Phasendiagramm des Systems PbO-PbSiO<sub>3</sub> nach eigenen Untersuchungen.

Die Schlangenlinien kennzeichnen die ungefähren Temperaturen, oberhalb derer die einzelnen Phasen nach längerem Tempern instabil werden.

zusammen mit etwas Glas und PbO aus rasch abgekühlten Schmelzen der Zusammensetzung (in Mol-%): 70 PbO, 30 PbSiO<sub>3</sub> erhalten. Nach längerem Tempern der Proben lag stets T-Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub> und Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> vor. Die Schmelzen, aus denen die Hochtemperaturmodifikation gewonnen wurde, sind etwas SiO<sub>2</sub>-reicher als Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub> ((in Mol-%): 75 PbO, 25 PbSiO<sub>3</sub>). Sie entsprechen ihrer Zusammensetzung nach eher einer hypothetischen Verbindung Pb<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> mit (in Mol-%): 66<sup>2</sup>/<sub>3</sub> PbO und 33<sup>1</sup>/<sub>3</sub> PbSiO<sub>3</sub>. Das Röntgenbeugungsdiagramm der hergestellten Phase entspricht dem H-Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub>-Diagramm von McMURDIE und BUNTING [5] (ASTM-Karte 3-0534), dem noch weitere d-Werte mit schwachen Intensitäten zugefügt wurden (Tabelle 7). Ob die für H-Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub> angegebene chemische Formel zu Recht besteht oder ob die Zusammensetzung Pb<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> ist, konnte nicht eindeutig festgestellt werden. Für eine sichere Beantwortung dieser Frage sind noch Einkristalluntersuchungen oder vollständig kristallisierte und homogene Proben notwendig. Die Verbindung Pb<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> wurde in der Literatur bisher nur von KRAKAU und VAKHRAMEEV [3] auf Grund von DTA- und optischer Untersuchungen vermutet und von allen anderen Bearbeitern des Systems PbO-SiO<sub>2</sub> nicht erwähnt.

Tabelle 9. IR-Absorptionsspektren von X<sub>0</sub>, T-Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, M<sub>1</sub>-Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, H-Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> und T-Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub>

Phase X <sub>0</sub>	T-Pb <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	M <sub>1</sub> -Pb <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	H-Pb <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	T-Pb <sub>4</sub> SiO <sub>6</sub>
258 cm <sup>-1</sup> st	300 s	303—	313 sh	330—
328 ss	315 s	315 s	330 st	370 s
360 ss	358 s		370 sh	430 st
400 ss	438 m	428—	387 m	474 m
438 s		435 st	430 st	503 m
475 st B	460 m	462 s	461 st	806 st
522 st B	495 sh	497 m	500—	827 s
668 m	506 st		505 st	846 s
700 ss			586 sh	870 sh
822 s			620 s	890 st
845 m	645 s	640 st	648 st	1023 st
875—885 st B	676 st	843 st	847 st	
940 m	820 st	880—	880 st	
965 m	890 st B	898 m	897 st	
1062 m	932 m	951 st	947 st B	
	983 st	1040—	1002 m	
	1035 sh	1050 s	1046 st	
	1080 s	1084 st	1090 st	

## 3.4.2. Tieftemperaturmodifikation

T-Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub>

T =  $\gamma$ -Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub> entsteht aus langsam abgekühlten Schmelzen der Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub>-Zusammensetzung. Diese Phase bildet sich unterhalb von ungefähr 155 °C aus M-Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub> [5] und ist bei Raumtemperatur stabil. Das Röntgenbeugungsdiagramm in Tabelle 7 ist wesentlich linienreicher als die für T-Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub> vorliegenden ASTM-Karten 3-0597 und 13-275 [5] und [8]. Auffallende Intensitätsunterschiede zwischen den d-Werten in Tabelle 7 und den ASTM-Karten sind darauf zurückzuführen, daß den ASTM-Karten vermutlich keine texturfreien Präparate zugrunde liegen.

## 4. Zusammenfassung

Das aus der Literatur bekannte Phasendiagramm des Systems PbO-SiO<sub>2</sub> wurde neu überarbeitet und wie folgt erweitert (vgl. Bilder 1 und 3):

1. Das Bleimetasilicat PbSiO<sub>3</sub> tritt in zwei röntgenografisch nachweisbaren Modifikationen auf. Röntgen-einkristall-Aufnahmen ergeben, daß die Hochtemperaturmodifikation H-PbSiO<sub>3</sub> dem Mineral Alamosit entspricht.

2. Die in der Literatur umstrittene Verbindung Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> konnte eindeutig nachgewiesen werden. Indizierte Röntgen-Pulver- und Einkristall-Aufnahmen sowie optische und infrarotspektroskopische Daten zeigen, daß Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> das Pb-Analogon des Minerals Barysilit Pb<sub>8</sub>X(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub> ist. Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ist isotyp, nicht jedoch iso-

morph zum Barysilit. Der in der Natur auftretende Barysilit ist durch den stöchiometrisch festgelegten Einbau von Kationen X, die kleiner als Pb sind (X ist hauptsächlich Mn), stabilisiert.

3. Aus Gläsern der ungefähren Zusammensetzung (in Mol-%): 60 bis 70 PbSiO<sub>3</sub> und 30 bis 40 PbO kristallisiert unterhalb 550 °C eine Phase X<sub>0</sub> aus. Diese Phase besitzt ein Röntgenbeugungsdiagramm, das dem der Bleisilicat-Sulfat-, „Pyromorphite“ [1] auffallend ähnlich ist.

4. Vom Bleiorthosilicat Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> existieren drei bei Raumtemperatur stabile Modifikationen T-, M<sub>1</sub>- und H-Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Eine weitere Modifikation (M<sub>2</sub>-Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) tritt nur bei Temperaturen oberhalb von 600 bis 620 °C auf. Sie entsteht aus der Mitteltemperaturmodifikation M<sub>1</sub> und unterscheidet sich von ihr nur durch geringfügige Gitterveränderungen, wie aus Röntgen-Hochtemperatur-Aufnahmen hervorgeht. DTA- und Einkristall-Untersuchungen lassen vermuten, daß von H-Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ebenfalls eine weitere, nur bei hohen Temperaturen stabile Modifikation H<sub>2</sub>-Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> existiert.

Die Röntgenpulver- und IR-Daten der im System PbO-SiO<sub>2</sub> hergestellten Phasen, sowie die Einkristalldaten von H-PbSiO<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und H-Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> werden mitgeteilt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für viele wertvolle Diskussionen dankt der Autor Herrn Professor Dr. H. WONDRAUSCHEK, Fräulein Dr. G. WEITZ, Karlsruhe, und Herrn Dr. L. MERKER, Gelsenkirchen, sei für Unterstützung und wesentliche Hinweise zur Präparationstechnik herzlich gedankt.

## 5. Literatur

- [1] BILLHARDT, H. W.: Untersuchungen im System PbO-PbSiO<sub>3</sub>-PbSO<sub>4</sub>. Diss. Univ. Karlsruhe, Mineralog. Inst. 1968. (Fachauschlußvortr. am 3. Nov. 1966 in Frankfurt (Main)). [Ref. Glastechn. Ber. **29** (1967) S. 78.]
- [2] GELLER, R. F., CREAMER, A. S. und BUNTING, E. N.: The system PbO-SiO<sub>2</sub>. J. Res. nat. Bur. Stand. **13** (1934) S. 237-244. [Ref. Glastechn. Ber. **13** (1935) S. 205.]  
LEVIN, E. M., ROBBINS, C. R. und McMURDIE, H. F.: Phase diagrams for ceramists. Columbus: Amer. ceram. Soc. 1964. S. 116. [Ref. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 222.]
- [3] KRAKAU, K. A. und VAKHRAMEEV, K. A.: Gleichgewichtsdiagramm des Systems PbO-SiO<sub>2</sub>. (Orig. russ.) Steklo i Keram. **8** (1932) S. 42-44. Verh. Opt. Inst. Leningrad **7** (1930) Nr. 70. [Ref. Glastechn. Ber. **11** (1933) S. 374.]
- [4] KRAKAU, K. A., MUKHIN und GEINRIKH: Izvest. Sektora Fiz.-Khim. Anal. Inst. Obshchci. Neorg. Khim. **8** (1936) S. 331-350. [Ref. ceram. Abstr. **30** (1936) Nr. 6147-6149.]
- [5] McMURDIE, H. F. und BUNTING, E. N.: X-ray studies of the compounds in the system PbO-SiO<sub>2</sub>. J. Res. nat. Bur. Stand. **23** (1939) S. 543-547. [Ref. Glastechn. Ber. **18** (1940) S. 132.]
- [6] KORDES, E.: Untersuchungen an den Systemen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO, SiO<sub>2</sub>-PbO und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-PbO im glasigen und kristallinen Zustand. Fortschr. Mineralog. **23** (1939) S. 138.
- [7] PAETSCH, H. H. und DIETZEL, A.: Untersuchungen über das System PbO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 345-356.
- [8] ARGYLE, J. F. und HUMMEL, F. A.: Dilatometric and X-ray data for lead compounds I. J. Amer. ceram. Soc. **43** (1960) S. 452-457. [Ref. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 462.]
- [9] BEREZKINA, L. G. und CHIZHIKOV, D. M.: X-ray diffraction study of the compounds in the PbO-SiO<sub>2</sub> system. Russ. inorg. Chem. **7** (1962) S. 442-444.
- [10] ARGYLE, J. F. und HUMMEL, F. A.: The system PbO-BaO-MgO-SiO<sub>2</sub>. Phase studies in subsidiary systems. Glass Ind. **46** (1965) S. 583-587, 627-628, 710-718 und **47** (1966) S. 20-25. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 67.]
- [11] SMIRNOVA, E. V., TIKHOMIROV, G. P. und ALEKSEEV, A. G.: Direct investigation of polycrystalline lead silicates. Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **3** (1967) Nr. 7, S. 1230-1235.
- [12] MERKER, L. und WONDRAUSCHEK, H.: Eine Reihe von Gläsern ungewöhnlicher Zusammensetzung. Glastechn. Ber. **30** (1967) S. 473-475.
- [13] BAYER, G., FLÖRKE, O. W., HOFFMANN, W. und SCHEEL, H. J.: Entmischung und Kristallisation in Gläsern des Systems Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 242-260.
- [14] ECKER, E. und HOFFMANN, N.: Indizier- und Verfeinerungsprogramm. Mineralog. Inst. Univers. TH Karlsruhe. (Unveröffentlicht.)
- [15] MACKAY, A. L.: The unit cell and space-group of Alamosite (PbSiO<sub>3</sub>). Mineralog. Mag. **29** (1952) S. 933 bis 935.
- [16] BOUCHER, M. L. und PEACOR, D. R.: The crystal structure of alamosite PbSiO<sub>3</sub>. Z. Kristallogr. **126** (1968) S. 98-111.
- [17] STRUNZ, H.: Mineralogische Tabellen. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1966. S. 347.
- [18] GLASSER, F. P.: New data on barysilitite. Amer. Mineralog. **49** (1964) S. 1485-1488.
- [19] LAJZÉROWICZ, J.: Etude par diffraction des rayons X et absorption infrarouge de la barysilitite, MnPb<sub>8</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub> et les composés isomorphes. Acta cryst. **20** (1965) S. 357 bis 363.
- [20] ITO, J. und FRONDEL, C.: Synthesis of lead silicates: larsenite, barysilitite and related phases. Amer. Mineralog. **52** (1967) S. 1077-1084.
- [21] LAZAREV, A. N.: Spectroscopic identification of Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-groups in silicates. Soviet Phys. Cryst. **6** (1961) S. 101.
- [22] BILLHARDT, H. W.: Synthesis of leadpyrosilicate and other barysilitite-like compounds. Amer. Mineralog. **54** (1969) S. 510-521. (50029)