

Ternäre Phasen im Dreistoff: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$

Von

W. Ratzenböck, K. J. Seifert und H. Nowotny

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 9. Januar 1968)

Das System: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ wird an Hand geschmolzener und bei 900°C wärmebehandelter Proben röntgenographisch untersucht. Im Bereich zwischen $\text{Li}_{0,9}\text{Al}_{0,9}\text{Ge}_{2,1}\text{O}_6$ und $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{1,4}\text{Ge}_{1,6}\text{O}_6$ wird eine Kristallart beobachtet, die eine dem Hochquarz-Typ analoge Struktur besitzt. GeO_2 (*T*-Quarz-Typ) löst 5 Mol% LiAlO_2 ; ferner wird in *H*- LiAlO_2 wie auch in *H*- LiAl_5O_8 (Spinell) eine merkliche Menge GeO_2 gelöst. Die Existenz der Phenakit-artigen Phase LiAlGeO_4 wird bestätigt.

Melted and heat treated samples (900°C) of the system: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ have been examined by X-rays. In the region between $\text{Li}_{0,9}\text{Al}_{0,9}\text{Ge}_{2,1}\text{O}_6$ and $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{1,4}\text{Ge}_{1,6}\text{O}_6$ a new phase having a high-quartz type structure has been detected. GeO_2 (low-quartz type) dissolves LiAlO_2 up to 5 mole%; *H*- LiAlO_2 and *H*- LiAl_5O_8 (spinel) dissolve a significant amount of GeO_2 . The existence of the phenacite-like phase LiAlGeO_4 has been confirmed.

Der Dreistoff $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ wurde an Hand von geschmolzenen und wärmebehandelten Proben untersucht, wobei die Li_2O - und Al_2O_3 -reichen Gebiete zunächst außer acht blieben. Proben von etwa 1 g wurden als Pulvermischungen im wesentlichen von 5 zu 5 Mol% im Platintiegel bei 1400°C niedergeschmolzen, bei dieser Temperatur 20 Min. gehalten und sodann abgeschreckt. Die Abschrecktemperatur ist nicht genau bekannt, lag aber etwas niedriger als 1400°C . Wie Abb. 1 erkennen läßt, bildet sich ein geschlossener Glasbereich aus, der von einer Region der Trübglasbildung umgeben ist. Die Ausdehnung des Glas-

bereichs stimmt mit den kürzlich erschienenen Angaben nach *Imaoka* und *Yamazaki*¹ überein.

Die Zweistoffe: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$

Die Proben im Zweistoff $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ wurden zwecks Identifizierung der auftretenden Phasen aus den pulverförmigen Gemengen durch Sintern

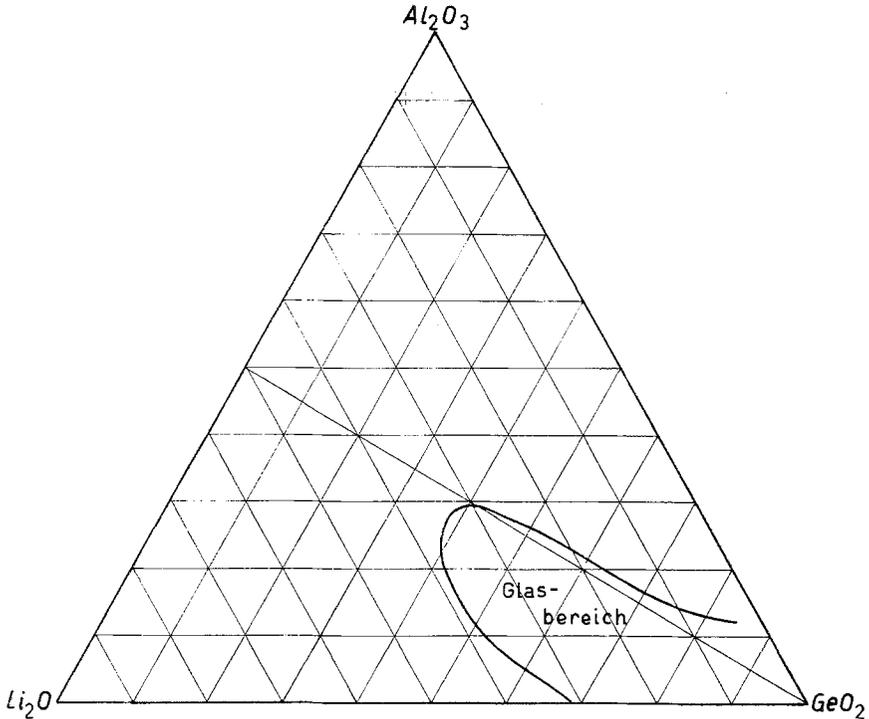


Abb. 1

hergestellt. Die in der Literatur beschriebenen Verbindungen $H\text{-LiAlO}_2$ (gesintert bei 900° , 120 Stdn.), dessen Struktur kürzlich ermittelt wurde^{2, 3, 4}, sowie $T\text{-LiAl}_5\text{O}_8$ mit spinellartiger Struktur (gesintert bei 1200°C , 48 Stdn.) werden bestätigt. Ähnlich wie bei *Kordes*⁵ konnten

¹ *M. Imaoka* und *T. Yamazaki*, *J. Ceram. Assoc. Japan* **72**, 182 (1964).

² *J. Thery*, *A.-M. Lejus*, *D. Briançon* und *R. Collongues*, *Bull. Soc. Chim. France* **1961**, 973.

³ *F. Bertaut*, *A. Delapalme*, *G. Bassi*, *A. Durif-Varambon* und *J. C. Joubert*, *Bull. Soc. Franç. Miner. Crist.* **88**, 103 (1965).

⁴ *M. Marezio*, *Acta Cryst.* **19**, 396 (1965).

⁵ *E. Kordes*, *Z. Krist.* **A91**, 193 (1935).

die von dieser Phase stammenden, zusätzlichen Linien (Überstrukturlinien) beobachtet werden, die durch geringfügiges Abweichen von der Flächenzentrierung bedingt sind.

*Braun*⁶, der bei der Untersuchung des Li—Fe-Spinells eine kubisch-flächenzentrierte Hochtemperaturform (Fd3m) und eine kubisch-primitive Tieftemperaturform (P4₃32) fand, schreibt, daß die Verhältnisse beim Li—Al-Spinell analog sind. Die Verteilung der Kationen ist jedoch für die beiden Formen noch nicht endgültig. Untersuchungen über die Kationenverteilung wurden vor allem von *Verwey* und *Heilmann*⁷, *Braun*⁶, *Kato*⁸, *Datta* und *Roy*⁹ durchgeführt.

Die Li-Germanate wurden bereits vor einiger Zeit ausführlich beschrieben¹⁰.

Schließlich stehen die hier erzielten Ergebnisse im System $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ mit dem Befund von *Perez y Jorba*, *Tarte* und *Collongues*¹¹ über die Entstehung von Ge-Mullit in Einklang. Der Ge-Mullit wurde kürzlich als einzige intermediäre Kristallart im System $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ auch von *Miller Jr.*, *McCormick* und *Ampian* aufgefunden¹².

Die Ge-Mullit-Phase wird in Proben, die 1 Stde. bei 1400° C gesintert waren, bei Ansätzen zwischen 25 und 60 Mol% Al_2O_3 beobachtet. Diese Phase bleibt auch bei nachträglichem Tempern (500 Stdn. bei 1100° C) stabil, obwohl nach den französischen Autoren eine Phase $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ (Cyanitartiger Typ) auftreten soll. Dagegen tritt im Bereich zwischen 33—50 Mol% Al_2O_3 nach 50stündigem Sintern bei 1100° C ein neues Röntgenmuster auf, das sich aber nicht als identisch mit jenem der Metakaolin-artigen A-Phase nach *Perez y Jorba*, *Tarte* und *Collongues*¹¹ erweist.

Der Dreistoff: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$

Im Dreistoff ist eine Verbindung LiAlGeO_4 (Ge-Eukryptit) mit Phenakit-Struktur von *Strunz* und *Jacob*¹³ beschrieben und von *Blasse*¹⁴,

⁶ P. B. Braun, Nature [London] **170**, 1123 (1952).

⁷ E. J. W. Verwey und E. L. Heilmann, J. Chem. Physics **15**, 174 (1947).

⁸ E. Kato, Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 585 (1959).

⁹ R. K. Datta und R. Roy, J. Amer. Ceram. Soc. **46**, 388 (1963).

¹⁰ E. Modern, Diss. Universität Wien, 1965; E. Modern und A. Wittmann, Mh. Chem. **96**, 581, 1783 (1965).

¹¹ M. Perez y Jorba, P. Tarte und R. Collongues, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **257**, 3417 (1963).

¹² J. L. Miller Jr., G. R. McCormick und S. G. Ampian, J. Amer. Ceram. Soc. **50**, 268 (1967).

¹³ H. Strunz und P. Jacob, N. Jb. Miner. Mh. **1960**, 78.

¹⁴ G. Blasse, J. Inorg. Nucl. Chem. **25**, 230 (1963).

Perrotta und *McCallum*¹⁵ sowie *Tien* und *Hummel*¹⁶ bestätigt worden. Bekannt ist auch die Mischreihe $T\text{-LiAlSiO}_4$ (T -Eukryptit)— LiAlGeO_4 , sowie der weitgehende Si/Ge-Austausch im H -Eukryptit¹⁶. Ferner ist die Umwandlung von LiAlGeO_4 in die Spinellform unter Druck bekannt^{17, 18}.

Die Herstellung der Proben erfolgte, wie schon erwähnt, aus den gemischten Pulvern von Li_2CO_3 , Al_2O_3 und GeO_2 durch Schmelzen. Nach Abschrecken des geschmolzenen Einsatzes in Wasser wurden entweder glasartige, trübglassartige oder kristalline Produkte erhalten. Getempert wurde bei 900° , 750° und 600° C. Als stabilste Verbindung erweist sich LiAlGeO_4 mit Phenakit-Struktur, die in allen Temperaturbereichen und auch nach beliebig langer Temperzeit beobachtet wird. Die Gitterparameter betragen: $a = 13,75$, $c = 9,20$ Å. Diese Werte stimmen vollkommen mit jenen von *Gaines*, *Perrotta* und *Stephenson*¹⁸ überein. In der Nachbarschaft tritt auf dem Schnitt $\text{LiAlO}_2\text{—GeO}_2$ das Muster von $H\text{-LiAlO}_2$ auch nach merklichem Austausch $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$ auf, gemäß einer Zusammensetzung $\text{Li}_{2-x}(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x)\text{O}_4$. In einem Röntgenogramm der Probe mit dem molaren Ansatz $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{GeO}_2 = 33,3 : 33,3 : 33,3$ (bei 1400° C geschmolzen und abgeschreckt) — neben der Spinellphase herrscht das LiAlO_2 -Muster vor — findet man unter der Annahme $x \approx \frac{1}{2}$ die Gitterparameter: $a = 5,178$ Å und $c = 6,369$ Å gegenüber $a = 5,173$ Å und $c = 6,278$ Å für $H\text{-LiAlO}_2$ (Tab. 1). Dies bedeutet bei praktisch gleicher a -Achse eine merkliche Vergrößerung der c -Achse infolge $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$ -Austausches.

Tabelle 1. Gitterparameter der Phase mit $H\text{-LiAlO}_2$ -Struktur

$\text{Li}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ Mol %	a (Å)	c (Å)	c/a
50 : 50 : 0	5,173	6,278	1,213
45 : 45 : 10	5,175	6,324	1,223
40 : 40 : 20	5,175	6,339	1,225
33,3 : 33,3 : 33,3	5,178	6,369	1,231

Über die Anordnung der Li^+ -Ionen nach merklichem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$ -Austausch kann zur Zeit noch nichts gesagt werden. Im Falle einer nicht statistischen Verteilung tritt sofort die Frage auf, bei welcher Zusammensetzung sich eine ternäre Ordnungsphase bildet. Jedenfalls bestehen in

¹⁵ *A. J. Perrotta* und *J. S. McCallum*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **46**, 408 (1963).

¹⁶ *T. Y. Tien* und *F. A. Hummel*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **47**, 582 (1964).

¹⁷ *A. Neuhaus* und *H. J. Meyer*, *Naturwissensch.* **52**, 639 (1965).

¹⁸ *A. M. Gaines*, *A. J. Perrotta* und *D. A. Stephenson*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**, 516 (1966).

oberer Probe wie auch in den dazwischenliegenden Ansätzen (40 : 40 : 20) und (45 : 45 : 10) keine Hinweise auf eine zusätzliche Al/Ge-Ordnung.

Ganz analog scheint sich auch eine Mischphase vom Li—Al—Spinell aus zu entwickeln, indem man beobachtet, daß Proben mit molarem Verhältnis 20 : 60 : 20 und 30 : 30 : 40 (bei 1400°C geschmolzen und abgeschreckt) röntgenographisch praktisch nur das spinellartige Muster (*H*-Typ) erkennen lassen. Allerdings liegt die Probe mit 30 : 30 : 40 bereits im Trübglassbereich und enthält sicherlich einen glasartigen GeO_2 -reichen Anteil. Aus diesem Grunde besteht hinsichtlich der Zusammensetzung des vorliegenden Spinells keine völlige Klarheit. Die Gitterparameter der GeO_2 -reichsten *H*-Spinelle liegen bei: $a = 7,93 \text{ \AA}$, während der durch Druck erzeugte Li—Al—Ge-Spinell erstens eine primitive Raumgruppe (demnach *T*-Spinell) aufweisen soll und zweitens mit einem Gitterparameter von $a = 7,99_6 \text{ \AA}$ wesentlich größer ist. Nach Tempern dieser Proben bei 900°C (2 Min.) entsteht die Phenakit-Phase, während der noch in geringer Menge verbleibende Spinell den Gitterparameter beibehält.

Die gefundenen Spinellparameter sind deutlich größer als jener für *T*- LiAl_5O_8 mit $a = 7,908 \text{ \AA}$, hergestellt durch Sintern bei 1200°C . Dieser Wert, der sich auf den sogenannten Überstrukturspinell (Tiefform) bezieht, stimmt mit den Angaben von *Lejus* und *Collongues*¹⁹ einerseits, sowie *Datta* und *Roy*⁹ andererseits überein. Der Parameter des GeO_2 -haltigen Spinells ist auch größer als jener von *H*-Spinell (statistische Verteilung), der nach Literaturangaben bei $a = 7,921 \text{ \AA}$ ⁹ bzw. $a = 7,925 \text{ \AA}$ ¹⁹, nach eigenen Messungen bei $a = 7,924 \text{ \AA}$ liegt. Obwohl die kohärente Röntgenstreuung des GeO_2 -haltigen Spinells im Trübglass (abgeschreckt von 1400°C) sehr viel schwächer als z. B. jene der Phenakit-Phase ist, muß wegen des Fehlens der Überstrukturlinien, insbesondere (210) und (211), auf eine statistische Verteilung geschlossen werden. Danach kann man annehmen, daß in der Hochform des Spinells LiAl_5O_8 ein Einbau von GeO_2 bis zu einem ungefähren atomaren Verhältnis Al/Ge = 3 erfolgt. Eine Abschätzung des maximalen Ge-Gehaltes dieses Spinells ist wegen der schon erwähnten Unsicherheit im möglichen Glasanteil schwierig, doch kann man vergleichsweise das Volumen des stabilen Phenakits heranziehen. Daraus würde für einen volumgleichen Spinell (LiAlGeO_4) ein Parameter von: $a = 7,949 \text{ \AA}$ resultieren. Interpoliert man den gefundenen Wert von $a = 7,930 \text{ \AA}$, so führt dies auf ein atomares Verhältnis Al/Ge von rd. 3. Auffallend in diesem Zusammenhang ist der merklich größere Gitterparameter des durch Druck erzeugten Spinells, der wegen der Ordnung gegenüber der Hochform im allgemeinen

¹⁹ *A.-M. Lejus* und *R. Collongues*, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **254**, 2005 (1962).

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme der Verbindung
 „Ge-Spodumen“ 16,6:16,6:66,8 (Diffraktometer und Film)
 (Strahlung Cu-K α)

(hkl)	$\sin^2 \cdot 10^3$ gem. Diffraktometer	$\sin^2 \cdot 10^3$ ber.	I gesch.	I ber.	(hkl)	$\sin^2 \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2 \cdot 10^3$ ber.	I gesch.	I ber.
(100)	28,1	28,1	mst	10,0	(313)	534,9	534,0	ss	{0,5
(101)	46,9	46,8	sst	100,0	(320)		534,4		
(110)	84,5	84,4	m+	6,3	(115)	553,2	552,1	m	{0,6
(102)	103,0	103,0	st	{9,3	(304)		552,5		
(111)		103,1		{4,2	(321)	553,1	{3,9		
(200)	112,4	112,5	mst	11,3	(410)	592,9	590,6	sss	0,4
(201)	131,2	131,2	ss	0,5	(322)	610,8	609,2	s	{1,7
(112)	159,0	159,2	st	22,0	(411)		609,3		
(003)	168,0	168,4	ss	1,0	(403)	619,8	618,4	s—	3,8
(202)	187,4	187,3	ss—	0,2	(215)	666,1	664,6	m	{3,2
(103)	197,0	196,5	ss	{1,6	(314)		665,0		
(210)		196,9		{0,2	(412)	665,4	{3,9		
(211)	215,7	215,6	st	16,4	(006)	—	673,5	---	0,9
(113)	253,0	252,8	ss	{0,3	(106)	703,4	701,7	sss	{0,3
(300)		253,1		{1,2	(323)		702,7		
(212)	272,0	271,7	mst	{6,2	(305)	722,8	720,8	ss	{0,6
(301)		271,8		{1,7	(501)		721,8		
(203)	280,8	280,9	st	13,4					
(104)	327,9	327,5	m	{1,8					
(302)		328,0		{5,4	(116)	759,0	{757,9	ss	{0,5
(220)	337,5	337,5	s+	6,0	(413)		759,0		
(221)	356,9	356,2	sss	0,0	(330)	778,1	{759,3	ss	{0,1
(213)	365,8	365,3	s	{2,6	(502)		{777,9		
(310)		365,6		{0,6	(331)	{778,1	{0,7		
(114)	384,1	383,7	m	{4,4	(206)	786,8	{786,0	s	{2,2
(311)		384,3		{6,8	(420)		{787,5		
(204)	—	411,8	—	0,0	(421)	806,5	806,2	sss	0,2
(303)	—	421,5	—	0,1	(315)	833,3	{833,3	m	{4,1
(312)	441,3	440,5	s	2,6	(324)		{833,7		
(400)	451,2	450,0	ss	1,6	(332)	863,3	{834,2	sss	{2,3
(401)	468,6	468,7	sss	0,0	(422)		862,3		
(105)	497,0	495,9	s+	{2,2	(216)	871,6	{870,4	ss	{0,2
(214)		496,2		{2,4	(503)		{871,5		
(223)	507,0	505,9	s	1,8	(510)	928,6	{871,8	ss	{0,2
(402)	—	524,8	—	0,0					
					(414)	890,8	{889,9	s	{5,4
					(511)		{890,5		
					(306)	928,6	{926,6	sss	{1,0
					(333)		{927,7		
					(107)	945,5	{944,9	ss	{3,5
					(512)		{946,7		
					(423)	957,5	955,9	s	16,2

kleiner zu erwarten wäre. Neben dem LiAlGeO_4 -Spinell^{17, 18} soll übrigens auch ein Li-Ge-Spinell ($\text{Li}_4\text{Ge}_5\text{O}_{12}$) existieren²⁰.

Tabelle 3. Gitterparameter der Phase $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Ge}_{2+x}\text{O}_6$
(„Ge-Spodumen“)

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ Mol%	a (Å)	c (Å)	c/a
23 : 23 : 54	5,386	5,674	1,053
20 : 20 : 60	5,353	5,642	1,054
16,6 : 16,6 : 66,8 (Spodumen- Zusammensetzung)	5,307	5,636	1,062
15 : 15 : 70	5,296	5,634	1,064
12 : 12 : 76	5,245	5,633	1,074
8 : 8 : 84 (inhomogen)	5,263	5,630	1,070

Tabelle 4. Gitterparameter des GeO_2

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ Mol%	a (Å)	c (Å)	c/a
8 : 8 : 84 (inhomogen)	5,046	5,649	1,120
5 : 5 : 90	5,023	5,657	1,126
0 : 0 : 100	4,989	5,660	1,135

Die Phenakit-Phase LiAlGeO_4

Diese Phase bildet sich aus geschmolzenen und abgeschreckten Ansätzen (Glasbereich) bei der molaren Zusammensetzung 25 : 25 : 50 (= 1 : 1 : 2) nach Tempern bei 900° C bereits ab 2 Min. Es bestehen nur wenige Anzeichen für die Existenz eines ausgedehnten homogenen Bereiches. So sind Proben mit der molaren Zusammensetzung 23 : 23 : 54 und 30 : 30 : 40 eindeutig zwei- oder mehrphasig.

Die H -Quarz-Phase $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Ge}_{2+x}\text{O}_6$

Getemperte Proben aus dem Glasbereich führen auf eine sehr gut kristallisierte Phase, die ihren Schwerpunkt bei dem molaren Verhältnis 16,6 : 16,6 : 66,8 hat. Das Röntgenogramm läßt sich sofort durch eine Quarz- bzw. quarzähnliche Struktur deuten. Die Auswertung eines Röntgenogramms dieser Probe geht aus Tab. 2 hervor. Die Gitter-

²⁰ M. Lenglet, Rev. Chim. Minerale 2, 217 (1965).

parameter sind in Tab. 3 zusammengestellt. Ein Hinweis auf eine zusätzliche Ordnung, ähnlich wie beim *H*-Eukryptit (LiAlSiO_4) konnte bisher nicht festgestellt werden. Es lassen sich keinerlei Überstrukturlinien beobachten, obwohl diese bei einer analogen Anordnung wie *H*- LiAlSiO_4 wegen des merklich verschiedenen Streuvermögens von Al und Ge deutlich in Erscheinung treten sollten. Die statistische Verteilung wird außerdem durch den sehr ausgedehnten homogenen Bereich nahegelegt. Dementsprechend tritt diese Phase mit *H*-Quarz-Typ zwischen $\text{Li}_{0,9}\text{Al}_{0,9}\text{Ge}_{2,1}\text{O}_6$ und $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{1,4}\text{Ge}_{1,6}\text{O}_6$ auf. Die erstgenannte Formel ist etwa mit „ $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ “ vereinbar, was der Zusammensetzung eines dem Spodumen analogen Germanates entspricht. Andererseits kann man die GeO_2 -arme Zusammensetzung auch als „ LiAlGeO_4 “, also dem *H*-Eukryptit entsprechend, auffassen. Eine Probe mit Eukryptit-Ansatz zeigt bei 600°C vorzugsweise die *H*-Quarz-Phase und besitzt auch noch etwas größere Gitterparameter als jene mit 23 : 23 : 54. Das heißt, daß diese *H*-Quarz-Phase offensichtlich ganz nahe an die Zusammensetzung des Eukryptits heranreicht. Ähnliche Verhältnisse scheinen zum Teil auch im analogen Silikatsystem zu bestehen, wie von Roy, Roy und Osborn²¹ bzw. von Henglein²² gefunden wurde.

Die GeO_2 -Phase

Wegen des überraschend leichten Austausches von GeO_2 gegen Al_2O_3 bzw. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, d. h. Ersatz von Ge^{4+} durch ($\text{Li}^{1+} + \text{Al}^{3+}$) in den entsprechenden Germanaten war die Frage nach dem Einbau von Li-Aluminat in GeO_2 von erheblichem Interesse, zumal die Quarz-Form von GeO_2 sich unmittelbar an die *H*-Quarz-Phase ($\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Ge}_{2+x}\text{O}_6$) anschließt. Der homogene Bereich der GeO_2 -*T*-Quarz-Phase reicht sicher bis zu einer Zusammensetzung 5 : 5 : 90. Der Gang der Parameter ist aus Tab. 4 ersichtlich, wobei zu bemerken ist, daß die *a*-Achse wächst, während die *c*-Achse abnimmt. Die Probe mit molarem Verhältnis 8 : 8 : 84 enthält jedoch bereits etwas $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Ge}_{2+x}\text{O}_6$ (*H*-Quarz-Phase). Das Achsenverhältnis *c/a*, welches mit dem $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Einbau abnimmt, ändert sich sprunghaft beim Übergang zur *H*-Quarzphase von 1,112 auf 1,070, für die gewählten Versuchsbedingungen.

Über die Verhältnisse des hier untersuchten Gebietes im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ bei Temperaturen zwischen 600 und 750°C wird später berichtet.

Der Fa. Owens-Illinois, Toledo, Ohio, sind wir für Unterstützung verpflichtet.

²¹ R. Roy, D. M. Roy und E. F. Osborn, J. Amer. Ceram. Soc. **33**, 152 (1950).

²² E. Henglein, Fortschr. Miner. **34**, 40 (1956).