

Untersuchungen im Dreistoff $\text{PbO—SiO}_2\text{—GeO}_2$

Von

M. Mydlar*, H. Nowotny** und K. J. Seifert

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Oktober 1968)

Kristallographische Daten der Verbindungen $3 \text{PbO} \cdot \text{GeO}_2$, $3 \text{PbO} \cdot 2 \text{GeO}_2$, $\text{PbGe}(\text{Ge}_3\text{O}_9)$ und $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ werden aus Einkristallaufnahmen ermittelt. Im Zweistoff $\text{GeO}_2\text{—SiO}_2$ wird die vollständige Mischkristallbildung mit Hilfe des Heißpressens experimentell nachgewiesen. Im Dreistoff $\text{PbO—SiO}_2\text{—GeO}_2$ wird der weitgehende Ersatz von Ge durch Si in den Germanatphasen festgestellt.

A Study of the Three-Component System $\text{PbO—SiO}_2\text{—GeO}_2$

Crystal data of the compounds $3 \text{PbO} \cdot \text{GeO}_2$, $3 \text{PbO} \cdot 2 \text{GeO}_2$, $\text{PbGe}(\text{Ge}_3\text{O}_9)$ and $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ were determined through single crystal techniques. In the system $\text{GeO}_2\text{—SiO}_2$ the complete solid solution could be proven experimentally by means of hotpressing techniques. In the ternary system $\text{PbO—SiO}_2\text{—GeO}_2$ the exchange of Ge by Si in the germanate compounds was studied.

Das Interesse an Bleigermanaten hat in den letzten Jahren im Hinblick auf GeO_2 -Zusätze zu Gläsern merklich zugenommen. So wurde bereits vor einiger Zeit durch *Robbins* und *Levin*¹ ein Pb-Tetragermanat PbGe_4O_9 synthetisiert und röntgenographisch durch Gitterparameter charakterisiert. Wenig später berichteten *Eulenberger*, *Wittmann* und *Nowotny*² über die Existenz von sieben Bleigermanaten, darunter auch über

* Derzeit: University of Missouri at Rolla, Ceramic Dept. Rolla, Mo, 65401, USA.

** Derzeit: University of Connecticut, Institute of Materials Science, Storrs, Conn., USA.

¹ *C. R. Robbins, E. M. Levin*, J. Res. Natl. Bur. of Stand. **65 a**, 127 (1961).

² *G. Eulenberger, A. Wittmann und H. Nowotny*, Mh. Chem. **93**, 123, 1046 (1962).

das Bleitetragermanat. Hierbei wurde auf die nahe Verwandtschaft des Tetragermanats mit $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ (Benitoit) hingewiesen, weshalb eine Formulierung gemäß $\text{PbGe}(\text{Ge}_3\text{O}_9)$ zweckmäßig erscheint. Obzwar die kristalchemischen Verhältnisse der Bleisilikate nicht viel besser bekannt sind als jene der Bleigermanate, war es vor allem unser Ziel, die Austauschbarkeit von Silicium und Germanium im obigen Dreistoff zu prüfen.

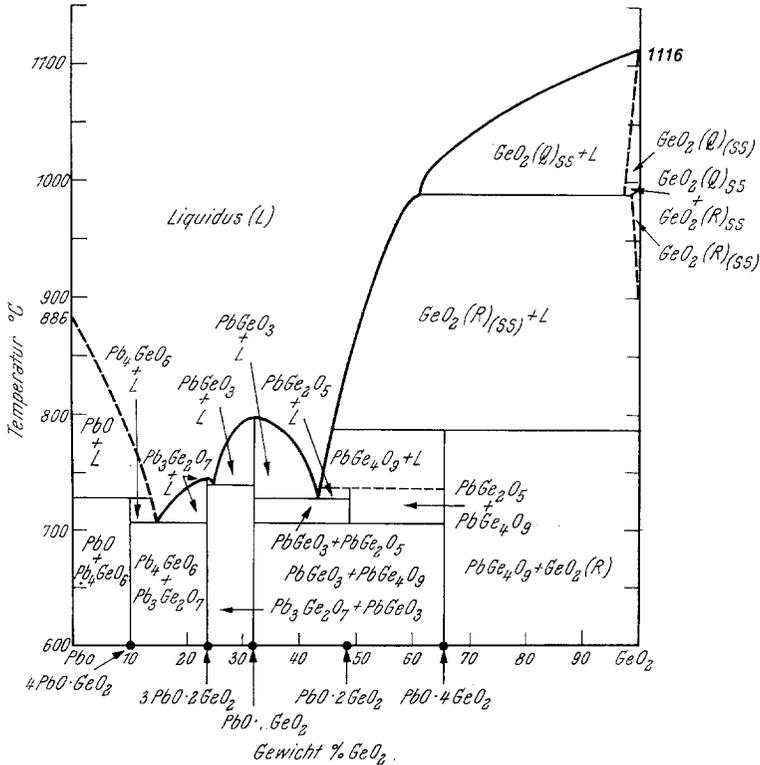


Abb. 1

Das System: PbO—GeO₂

In der Zwischenzeit erschien eine Arbeit von *Phillips* und *Scroger*³ über dieses System. Die durch rasche Abkühlung der Schmelzen entstehenden Gläser wurden gepulvert und bei verschiedenen Temperaturen zur Kristallisation gebracht. Das Zustandsdiagramm geht aus Abb. 1 hervor.

Übereinstimmung besteht dabei mit den früheren Beobachtungen² hinsichtlich der Verbindungen $4 \text{PbO} \cdot \text{GeO}_2$, PbGeO_3 (das Monogermanat

³ B. Phillips und M. G. Scroger, J. Amer. Ceram. Soc. **48**, 398 (1965).

wird allerdings nur in *einer* Form angegeben), PbGe₂O₅ und PbGe(Ge₃O₉). Dagegen wird für die früher formulierte Verbindung² 2 PbO · GeO₂ ein Verhältnis 3 PbO : 2 GeO₂ gefunden*.

Was dieses Germanat betrifft, so ist zu sagen, daß es sich auf alle Fälle um dieselbe Phase handelt; unsicher bleibt lediglich die genaue Formel. Tatsächlich haben auch *Merker* und *Wondratschek*⁴ ein Verhältnis 2 : 1 angenommen, während nach *Speranskaja*⁵ dieses Bleigermanat einem Verhältnis PbO : GeO₂ = 5 : 3 entsprechen soll. Für die Zusammensetzung 3 PbO · 2 GeO₂ spricht auch ein Befund nach *Lange* und *Hadamovsky*⁶. Nach deren Zustandsschaubild soll die GeO₂-reichste Verbindung ein PbO · 3 GeO₂ sein, während das Digermanat nicht beobachtet wird. Auch ordnen die letztgenannten Autoren der PbO-reichsten Verbindung die Formel 3 PbO · GeO₂ zu.

Herstellung der Proben

Diese erfolgte aus den pulverförmigen Ausgangskomponenten: PbO pro analysi (Merck), GeO₂ (99,999%, Loba-Chemie) und SiO₂ (Quarz purum). Nach kurzem Niederschmelzen der entsprechenden Probenansätze in einem Pt-Tiegel (Muffelofen) wurden die homogenen Schmelzen abgeschreckt. Die dabei entstehenden Gläser wurden unterteilt und bei verschiedenen Temperaturen zur Kristallisation gebracht. Über etwaige PbO-Verluste gibt eine genaue Gewichtskontrolle Aufschluß; bei der Herstellung der Proben konnte keinerlei merkliche Verdampfung festgestellt werden.

Die Verbindung 3 PbO · GeO₂

Man findet nun auf Grund der röntgenographischen Daten, daß es sich beim bleireichsten Germanat nach den früheren Ergebnissen^{2, 3, 6} stets um die gleiche Kristallart handelt, so daß auch hier lediglich die Frage nach der Formel (3 PbO · GeO₂ oder 4 PbO · GeO₂ oder ein ähnliches PbO : GeO₂-Verhältnis) offen ist. Die neuen Proben im Bereich von 16,6 bis 28,5 Mol% GeO₂ lassen wieder eindeutig diese PbO-reichste Verbindung erkennen, wobei deren Schwerpunkt (maximale Homogenität) mehr einem Verhältnis PbO : GeO₂ = 3 : 1 zukommt als 4 : 1. Das Röntgenmuster zeigt eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit rotem PbO, das mit dem PbO-reichsten Germanat im Gleichgewicht steht. Es gelang, Einkristalle dieses Germanats zu isolieren; aus DK- und Weissenbergauf-

* Sofern die jeweilige Zusammensetzung unsicher ist, wird eine Formulierung gemäß $x\text{PbO} \cdot y\text{GeO}_2 \cdot (z\text{SiO}_2)$ gewählt.

⁴ *L. Merker* und *H. Wondratschek*, *Glastechn. Ber.* **43** (11), 471 (1957).

⁵ *E. I. Speranskaja*, *Isvest. Akad. Nauk SSSR* **1959**, 162.

⁶ *A. Lange* und *H. F. Hadamovsky*, *Freiberger Forschungsh.* **B 58**, 47 (1961).

nahmen um [010] ergibt sich eine monokline Zelle mit den Gitterparametern:

$$\begin{aligned} a &= 5,47, \\ b &= 10,42, \quad \beta = 92^\circ \\ c &= 5,25 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Diese Werte weisen unmittelbar auf eine nahe strukturelle Beziehung zu PbO (rot) hin. Mit der gemessenen Pulverdichte von $\rho = 8,50 \text{ g/cm}^3$ ergeben sich unter Zugrundelegung von $3 \text{ PbO} \cdot \text{GeO}_2$ zwei Formelgewichte in relativ guter Übereinstimmung mit $\rho_{\text{röntg.}} = 8,60 \text{ g/cm}^3$, während sich für $4 \text{ PbO} \cdot \text{GeO}_2$ die Zahl der Formelgewichte zu 1,5 berechnet. Wegen des Fehlens systematischer Auslöschungen ist die wahrscheinlichste Raumgruppe $C_{2h}^1 - P2/m$. Die starken Reflexe für ($h00$) mit $h = 2n$, ($00l$) mit $l = 2n$ und ($h0l$) mit $h + l = 2n$ weisen auf das Bestehen einer pseudokubischen Unterzelle mit $a \approx b/2 \approx c \approx 5,2 \text{ \AA}$ hin, wobei die Ähnlichkeit mit der Elementarzelle von PbO (rot) noch deutlicher zum Ausdruck kommt, wenn man die tetragonale Zelle von PbO gemäß $a/\sqrt{2}$ verdoppelt. In der Unterzelle ($b/2$) wäre dann von den vier Pb-Ionen, die eine tetraedrische Anordnung aufweisen, eines durch ein Ge-Ion zu ersetzen. Zwischen den quadratischen Schichten des PbO-Gitters (Schichtebene senkrecht zur c -Achse) ist genügend Platz für ein weiteres Sauerstoffanion. Mit einer derartigen Anordnung der Pb- und Ge-Atome steht eine Fourier-Projektion auf (xz) in Einklang.

Die Verbindung $3 \text{ PbO} \cdot 2 \text{ GeO}_2$ ($2 \text{ PbO} \cdot \text{GeO}_2$)

Ansätze im Verhältnis $\text{PbO} : \text{GeO}_2$ zwischen 1,5 und 2,5 zeigen röntgenographisch ein charakteristisches Muster, dessen d -Werte mit jenen von *Wondratschek* und *Merker*⁴ für eine Verbindung „ $2 \text{ PbO} \cdot \text{GeO}_2$ “ übereinstimmen. Das gleiche Muster wird, wie schon erwähnt, auch von *Lange* und *Hadamovsky*⁶ angegeben, allerdings für eine Verbindung $3 \text{ PbO} \cdot 2 \text{ GeO}_2$. Obwohl keine Röntgendaten vorliegen, kann man annehmen, daß die von *Speranskaja*⁵ formulierte Verbindung $5 \text{ PbO} \cdot 3 \text{ GeO}_2$ ebenfalls mit der obigen Kristallart identisch ist. Dagegen wird die in Rede stehende Verbindung von *Argylen* und *Hummel*⁷ als $2 \text{ PbO} \cdot \text{GeO}_2$ formuliert, während *Phillips* und *Scroger*³ wiederum ein Verhältnis $\text{PbO} : \text{GeO}_2 = 3 : 2$ finden. Danach ist einem Verhältnis $\text{PbO} : \text{GeO}_2$ kleiner als 2 der Vorzug zu geben, obwohl in diesem Bereich Glasbildung und damit auch eine eventuelle Konzentrationsverschiebung in den entstehenden Kristallen nicht auszuschließen sind.

Durch sehr langsames Abkühlen der Schmelze und Tempern bei 600°C (200 Stdn.) gelang es, einen Zwilling zu isolieren, der eine Bestim-

⁷ *J. F. Argylen* und *F. A. Hummel*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **46**, 10 (1963).

mung der Elementarzelle erlaubte. Aus einer DK-Aufnahme um [0001] findet man eine hexagonale Zelle mit den Parametern:

$$a = 10,23, \\ c = 10,61 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 1,037.$$

Das Auftreten sehr starker Schichtlinien (Äquator, 3. und 6. Schichtlinie) weist auf eine Unterzelle gemäß $c/3$ hin. Für $Z = 6$ ergibt sich bei Annahme der Formel $3 \text{ PbO} \cdot 2 \text{ GeO}_2$ eine relativ hohe Röntgendichte von $9,1 \text{ g/cm}^3$, die auch merklich über der experimentell gemessenen (8,5) liegt. Dagegen berechnet sich für 9 Formelgewichte von $2 \text{ PbO} \cdot \text{GeO}_2$ eine Dichte von $8,55 \text{ g/cm}^3$. Dieser Wert ist jedenfalls nicht höher als die Dichte der PbO-reicheren Phase. Andere PbO : GeO₂-Verhältnisse (z. B. 5 : 3 oder 8 : 5) sind auf Grund der Dichte noch weniger wahrscheinlich. Die möglichen Raumgruppen sind D_{6h}^1 — C6/m und C_{6h}^1 — C6/m.

Die Verbindungen PbGeO₃ und PbGe₂O₅

Das Metagermanat wurde durch langsames Abkühlen der Schmelze im Tiegelofen (bis 200 Stdn. bei 650° C) erhalten. Die d -Werte der Pulveraufnahme stimmen mit den früher angegebenen Werten für die Phase PbGeO₃ (h)² völlig überein. Eine Partikel, die eine Verwachsung von wenigen Kristallen bildete, lieferte aus DK-Aufnahmen eine Identitätsperiode von 11,1 Å.

Schmelzproben und gesinterte Proben der Zusammensetzung PbO : GeO₂ = 1 : 2 geben mit der Literatur übereinstimmende Röntgenogramme. Keinerlei Hinweis für die Anwesenheit von Nachbarphasen besteht. Beim Tempern (4 Stdn. bei 700° C) des Bleitetragermanats bildet sich ebenfalls PbO · 2 GeO₂ und GeO₂ in Rutilform. Das Röntgenmuster von PbO · 2 GeO₂ zeigt eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit jenem von CaO · 2 GeO₂.

Das Bleitetragermanat PbGe(Ge₃O₉)

Robbins und *Levin*¹ erhielten, wie schon erwähnt, diese Verbindung durch Sintern bei 1000° C. In der Folge wurde das Tetragermanat auch nach Sintern der Komponentenoxide bei 700° C beobachtet und der rasche Zerfall in GeO₂ (Rutilform) und PbO · 2 GeO₂ festgestellt². Nach 24stdg. Tempern bei 800° C ließ sich nur mehr GeO₂ (Rutilform) als Kristallart nachweisen. Ferner wird die Herstellung des Tetragermanats durch thermischen Abbau des Blei-Zeoliths Pb₂Ge₇O₁₆ · x H₂O bei 650° C beschrieben. Aus Pulveraufnahmen wurde Isotypie mit den Tetragermanaten von Calcium, Strontium und Barium hergeleitet, deren Struktur Benitoit-ähnlich ist. Ein Vergleich der Gitterparameter

der Erdalkali- bzw. Blei- mit den Alkalitetragermanaten⁸ spricht wieder für eine enge strukturelle Verwandtschaft zwischen beiden isotypen Reihen: die c -Parameter der Alkalitetragermanate sind ungefähr doppelt so groß wie jene der Erdalkalitetragermanate, doch sind die Gitterparameter bei etwa gleichem Ionenradius wegen der doppelten Anzahl an Alkaliionen pro Formeleinheit in der Alkalireihe etwas größer. Da in beiden isotypen Reihen hexagonale Symmetrie vorliegt und zwischen den Gitterparametern des Benitoits sowie jenen der Erdalkalitetragermanate die einfache Beziehung $a_T \sim a_B \cdot \sqrt{3}$ und $a_T \sim c_B/2$ besteht, wird wieder eine Struktur mit (Ge_3O_9) -Ringen angenommen. Dieses Bauprinzip ändert sich jedoch, wenn Li-Ionen beteiligt sind*.

Auf die Tatsache, daß Germanium in $\text{PbGe}(\text{Ge}_3\text{O}_9)$ sowohl mit der Sauerstoffumgebung gemäß K. Z. = 4 wie auch mit K. Z. = 6 auftritt, wurde bereits hingewiesen. Dies ergibt sich unmittelbar aus dem Ersatz von Silicium und Titan durch Germanium im Benitoit.

Einkristalle von Bleitetragermanat, mit $\text{PbGe}(\text{Ge}_3\text{O}_9)$ (t) bezeichnet**, ließen sich hexagonal indizieren:

$$\begin{aligned} a &= 11,45, \\ c &= 9,52 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 0,831. \end{aligned}$$

Doch zeigt sich hier die Verdoppelung der c -Achse gegenüber dem früheren Befund ($a = 11,40$; $c = 4,757 \text{ \AA}$) in Form sehr schwacher Schmierlinien ohne Auflösung der Reflexe an.

Bei einem weiteren Bleitetragermanat, mit $\text{PbGe}(\text{Ge}_3\text{O}_9)$ (h) bezeichnet**, konnte mit Hilfe von Einkristallaufnahmen eine geringe orthorhombische Aufspaltung festgestellt werden:

$$\begin{aligned} a &= 19,90, \\ b &= 11,38, \\ c &= 4,64 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Die Aufspaltung entspricht einer Deformation des hexagonalen Winkels auf $60^\circ 12'$, wobei die Punktlagen der für hexagonale Symmetrie angenommenen Raumgruppe $D_3^2 - P 321$ in jene der monoklinen Raumgruppe $C_2^3 - C 2$ mit $a \neq b \neq c$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ übergehen***.

* H. Völlenkne, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem., **100**, 79 (1969).

** $\text{PbGe}(\text{Ge}_3\text{O}_9)$ (t) bzw. (h) sollen auf eine Tief- bzw. Hochtemperaturform hinweisen. Allerdings sind die genauen Stabilitätsbedingungen nicht bekannt.

*** In einer eben referierten Arbeit von D. Gouju, J. Fournier und R. Kohlmüller, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. Paris **266**, 1063 (1968) wird ein neues Zustandsdiagramm mit den Verbindungen: $3 \text{ PbO} \cdot \text{GeO}_2$, $3 \text{ PbO} \cdot 2 \text{ GeO}_2$, $\text{PbO} \cdot \text{GeO}_2$ und $\text{PbO} \cdot 4 \text{ GeO}_2$ angegeben.

⁸ A. Wittmann und P. Papamantellos, Mh. Chem. **91**, 855 (1960); **93**, 582 (1962).

Der Zweistoff PbO—SiO₂

Geller, Creamer und Bunting⁹ stellten ein vollständiges Zustandsdiagramm (Abb. 2) des Zweistoffes PbO—SiO₂ auf. Die Existenz der

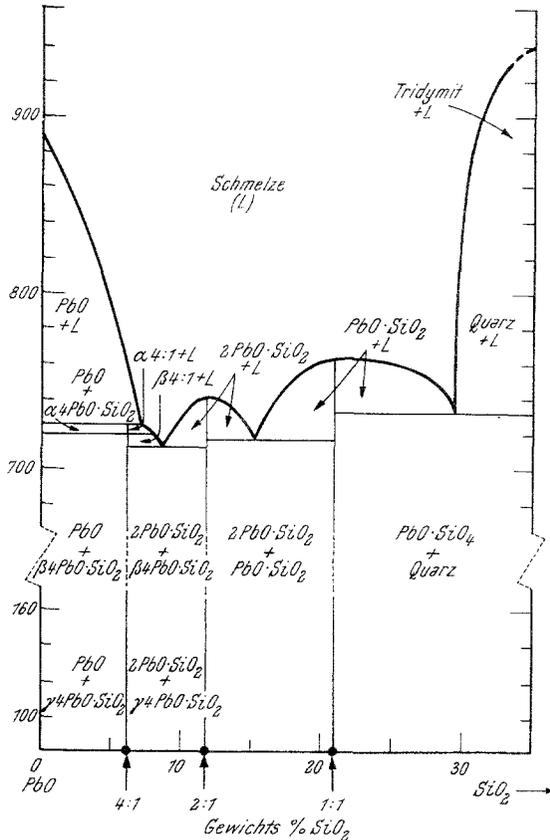


Abb. 2

beobachteten Phasen wurde in der Folge durch McMurdie und Bunting¹⁰ auf Grund von Röntgendaten bestätigt, doch sollen nach Paetsch und Dietzel¹¹ zwei Bleiortho- und zwei Bleimetasilikat-Modifikationen existie-

⁹ R. F. Geller, A. S. Creamer und E. N. Bunting, J. Research Natl. Bur. Stand. **13** (2), 237 (1934).

¹⁰ H. F. McMurdie und E. N. Bunting, J. Res. Natl. Bur. Stand. **23** (4), 543 (1939).

¹¹ H. H. Paetsch und A. Dietzel, Glastechn. Ber. **29**, 345 (1956).

ren. *Milent'eva* und *Solov'eva*¹² finden mit Hilfe einer Thermoanalyse im System PbO—SiO₂ ein Metasilikat und ein Orthosilikat. Neuerdings haben auch *Argylen* und *Hummel*¹³ durch röntgenographische Untersuchungen und Messungen der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten die von *Geller* et al. angegebenen Verbindungen nachgewiesen, finden aber nur eine Modifikation von 4 PbO · SiO₂. *Berezkina* und *Chizhikow*¹⁴ führen folgende Verbindungen mit ihren *d*-Werten an: 4 PbO · SiO₂, 2 PbO · SiO₂ (zwei Modifikationen), 3 PbO · 2 SiO₂ und PbO · SiO₂. Gitterparameter des Minerals Alamosit PbSiO₃ wurden bereits von *Mackay*¹⁵ ermittelt, eine vollständige Strukturbestimmung erfolgte kürzlich durch *Boucher* und *Peacor*¹⁶.

Eigene Untersuchungen

Folgende Verbindungen konnten in diesem Zweistoff bestätigt werden: α - und β -4 PbO · SiO₂; die beiden Kristallarten unterscheiden sich im Röntgenogramm nur durch eine geringe Inversion der Intensitäten voneinander. Die Pulveraufnahmen zeigen überdies eine Ähnlichkeit mit jener des bleireichsten Germanats. Eine von *Geller* et al. beschriebene γ -Modifikation konnte nach 800stdg. Tempern bei 130° C nicht gefunden werden. Ferner wurden die Verbindungen 2 PbO · SiO₂ und PbO · SiO₂ aufgefunden. Die Röntgendaten für PbO · SiO₂ stimmen mit den Literaturangaben^{10, 13} überein.

Das Bleiorthosilikat Pb₂SiO₄

Die Verbindung 2 PbO · SiO₂ ließ sich mit Hilfe von Einkristallen genauer charakterisieren. DK-Aufnahmen um [010] zeichnen sich durch das Auftreten von starken und schwachen Schichtlinien aus, entsprechend einer Unterzelle von $b = 3,84 \text{ \AA}$. Außerdem sehen die Schichtlinien (1. Art) wie Schmierlinien aus; sie waren auch trotz langer Belichtungszeiten nicht auflösbar. Nach kontrolliertem Tempern der Bleiorthosilikat-Proben wurden dagegen Einkristalle isoliert, deren DK-Aufnahmen deutliche Reflexpunkte auf den Schmierlinien lieferten. Dabei ergab sich eine Abhängigkeit der *b*-Achse und damit der Überstrukturzelle von der Wärmebehandlung. So tritt einmal eine Kristallart mit 4facher, zum anderen mit 6facher *b*-Achse auf. Diese werden mit 4 *S* ($b = 15,36 \text{ \AA}$) und mit 6 *S* ($b = 23,04 \text{ \AA}$) bezeichnet. Der Befund

¹² *V. I. Milent'eva* und *V. D. Solov'eva*: Vestnik Akad. Nauk Kazakh. SSR **12** (Nr. 7), 98 (1956).

¹³ *J. F. Argylen* und *F. A. Hummel*, J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 452 (1960).

¹⁴ *L. G. Berezkina* und *D. M. Chizhikow*, Zh. Neorgan. Khim. **7**, 856 (1962).

¹⁵ *A. L. Mackay*, Amer. Min. **37**, 1064 (1952).

¹⁶ *M. L. Boucher* und *D. R. Peacor*, Z. Kristallogr. **120**, 98 (1968).

steht demnach mit der Beobachtung von *Paetsch* und *Dietzel*¹¹ über die Existenz von zwei Orthosilikat-Formen im Einklang. Für die 4 *S*-Form findet man aus DK- und Weissenbergaufnahmen folgende Gitterparameter:

$$\begin{aligned} a &= 22,20, \\ b &= 15,36, & \beta &= 93^\circ \\ c &= 6,42 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Mit der experimentell bestimmten Pulverdichte von 7,60 g/cm³ ergeben sich 20 Formeleinheiten je Elementarzelle. Es sei noch bemerkt, daß die Reflexe *h*00 mit *h* = 7*n*, *h*0*l* mit *h* = 7*n* + 1 und *h*02 mit *h* = 7*n* + 2 sehr hohe Intensitäten besitzen, während die übrigen merklich schwächer sind. Es zeigen sich keine systematischen Auslöschungen. Somit stehen folgende Raumgruppen zur Auswahl: C_{2h}¹ — P 2/m, C₂¹ — P 2 und C_s¹ — Pm.

Der Zweistoff GeO₂—SiO₂

Über die Mischkristallbildung im Zweistoff GeO₂—SiO₂ (Quarztyp) berichteten erstmals *Wittmann*, *Nowotny* und *Münster*¹⁷. Die Proben wurden aus den Oxiden erschmolzen und das erhaltene Glas getempert. Wegen der trägen Gleichgewichtseinstellung wurde auch die thermische Zersetzung eines Silicium-haltigen Ammonium-Germaniumzeoliths versucht. Durch Glühen solcher Zeolithe bei 800° C (1 Stde.) bilden sich glatt (Si, Ge)O₂-Mischkristalle. Die Grenze der Mischphasenbildung liegt bei ungefähr 60—70 Mol% SiO₂, was durch den maximalen Austausch Si/Ge ~ 5/2 im Zeolith bedingt ist.

Die Druck—Temperatur Diagramme von GeO₂ und SiO₂ haben viel gemeinsam, wie *Sarver* und *Hummel*¹⁸ feststellen. *Miller*, *Dachille*, *Shafer* und *Roy*¹⁹ finden zwar keine Löslichkeit von GeO₂ in der Coesit- oder Rutilphase, doch vermuten sie einen vollständigen Übergang in den Quarzmodifikationen.

In den eigenen Untersuchungen konnte nunmehr das noch offene Gebiet aufgeklärt werden, und zwar durch Herstellung der Proben mittels Heißpressens. Die Pulvergemische wurden in Graphitmatrizen unter schwachem Druck mittels eines Graphitwiderstands-Heizkörpers rasch erhitzt, die erhaltenen Gläser von der Randzone befreit und im Muffelofen zur Kristallisation gebracht (400 Stdn. bei 750° C). Daraus

¹⁷ *A. Wittmann, H. Nowotny und N. Münster*, Mh. Chem. **90**, 700 (1959).

¹⁸ *J. F. Sarver und F. A. Hummel*, J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 336 (1960).

¹⁹ *W. S. Miller, F. Dachille, E. C. Shafer und R. Roy*, Amer. Min. **48**, 1024 (1963).

ergaben sich weitgehend homogene Proben, obgleich die Bildung der Mischkristalle sowohl aus der Schmelze wie auch im festen Zustand außerordentlich langsam verläuft. Dies hängt einerseits mit der geringen

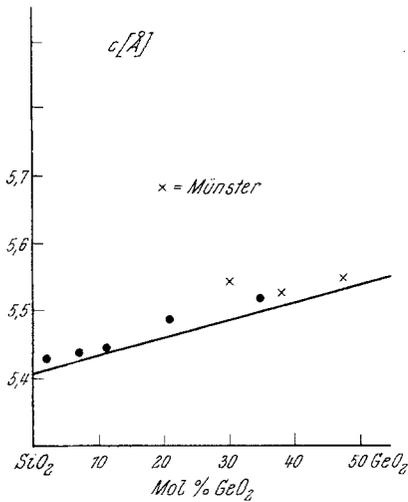
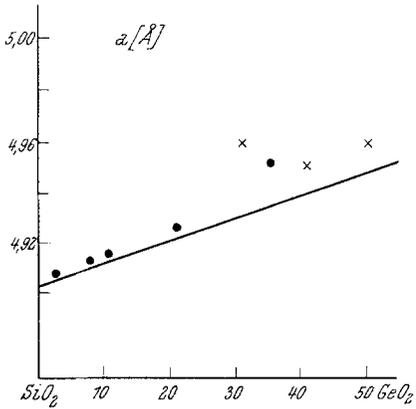


Abb. 3

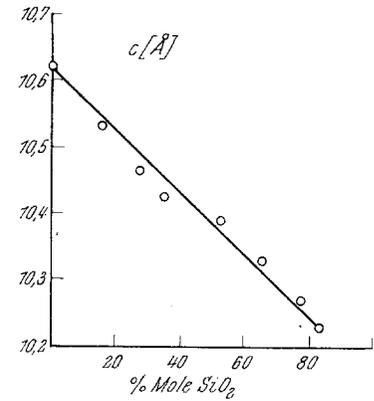
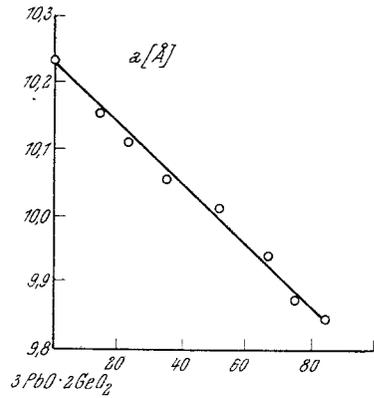


Abb. 4

Koordinationszahl (merklich homöopolare Bindung) zusammen, andererseits wirken auch die Umwandlungstendenzen bei SiO_2 sowie die Glasbildung dem Lösungsvorgang offensichtlich entgegen. Auf Grund der Gitterparameter der so erhaltenen Proben ergibt sich einwandfrei die schon vermutete vollständige Mischkristallbildung SiO_2 - GeO_2 in der Quarzform. Abb. 3 zeigt den Verlauf der Gitterparameter a und c bis

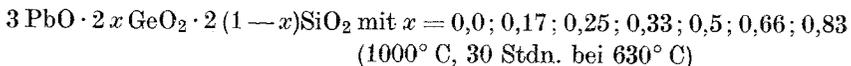
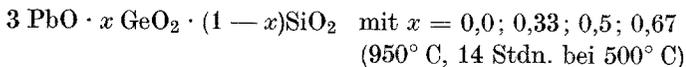
etwa 55 Mol% GeO₂. Die weiteren Meßpunkte fallen mit den früher ermittelten Werten¹⁷ praktisch zusammen.

Die Mischphasen im Dreistoff PbO—SiO₂—GeO₂

Der teilweise bzw. vollständige Austausch von Silicium durch Germanium ist bereits in zahlreichen Silikatverbindungen diskutiert worden. So entwickelten *Strunz*²⁰ und später *Wittmann*²¹ eine systematische Einteilung der Germanatstrukturen basierend auf ihrer Beziehung zu den Silikaten. *Strunz* und *Jacob*²² beschreiben Germanate mit Phenakitstrukturen (Be₂GeO₄ und Zn₂GeO₄), Olivinstrukturen (Hochtemperaturmodifikationen von Mg₂GeO₄, Mn₂GeO₄, Ca₂GeO₄, Sr₂GeO₄ und Ba₂GeO₄), Monticellitstruktur und ein dem Eulytin isotypes Germanat Bi₄(GeO₄)₃. Untersucht wurden auch die Mischreihen der erwähnten Orthoverbindungen. Besonders interessant sind dabei die Übergänge Spinell—Phenakit und Spinell—Olivin in den Systemen Co_xZn_(2-x)GeO₄ bzw. Co_xMg_(2-x)GeO₄ und Ni_xMg_(2-x)GeO₄. Lückenlos mischbar sind: Zn₂GeO₄—Zn₂SiO₄ (Phenakit-Typ²³) und Mg₂GeO₄—Mg₂SiO₄ (Olivin-Typ²⁴).

Auch in zeolithischen Silikaten läßt sich Silicium gegen Germanium ersetzen und ebenso gelang es, ausgehend von zeolithischen Germanaten des Pharmakosiderit-Typs, Germanium in oktaedrischer Sauerstoffumgebung zu einem beachtlichen Teil durch Silicium auszutauschen²⁵.

Aus einer röntgenographischen Untersuchung von Proben im Dreistoff PbO—SiO₂—GeO₂, deren Herstellungsbedingungen nachstehend angegeben sind, folgt nunmehr, daß Germanium in den Germanaten weitgehend durch Silicium substituiert werden kann. Dagegen wird kein merklicher Silicium/Germanium-Austausch in den Silikaten beobachtet. Auch konnte bisher kein Anzeichen einer Substitution Ge/Si in den GeO₂-reichen Kristallarten, PbO · 2 GeO₂ und PbGe(Ge₃O₉) gefunden werden. Homogene Mischphasen wurden für folgende Zusammensetzungen gefunden:



²⁰ *H. Strunz*, Naturwiss. **47**, 1954 (1960); Silikat-Techn. **11**, 397 (1960); Neues Jb. Mineral. Mh. **1961**, 22.

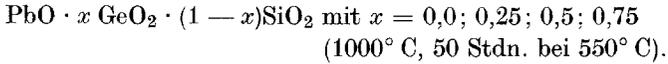
²¹ *A. Wittmann*, Fortschr. Miner. **43**, 230 (1966).

²² *H. Strunz* und *P. Jacob*, Neues Jb. Mineral. Mh. **1960**, 78.

²³ *E. Ingerson*, *G. W. Morey* und *C. F. Tuttle*, Amer. J. Sci. **246**, 31 (1946).

²⁴ *A. E. Ringwood*, Amer. J. Sci. **254**, 707 (1956).

²⁵ *N. Münster*, *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **90**, 7 (1959).



In Abb. 4 ist als Beispiel der Verlauf der Gitterparameter für die Mischphase $3 \text{PbO} \cdot 2 x \text{GeO}_2 \cdot 2 (1 - x)\text{SiO}_2$ dargestellt. Der weite Bereich deutet darauf hin, daß ein zu $3 \text{PbO} \cdot 2 \text{GeO}_2$ analoges Silikat bereits durch einen geringen GeO₂-Anteil stabil wird.

Der Firma Owens-Illinois danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.