

nicht nur Öle aus Kohle hergestellt werden, sondern daß, auch, auf dem Wege über das Wassergas oder das Gichtgas und den Formaldehyd, wenn auch keine Nahrungsmittel — diese wird die Landwirtschaft wohl für immer besser und schmackhafter produzieren —, so doch Rohmaterialien für die Textilindustrie und die Kautschukindustrie erzeugt werden. Angesichts der Unübersehbarkeit der Möglichkeiten scheint es dringend nötig, daß

von seiten des Kohlenbergbaus und von seiten der Chemie alles getan wird, um die Ausnutzung der Kohlen zu chemischen Zwecken für die Zukunft vorzubereiten.

Möge man dereinst sagen, daß die 40. Hauptversammlung, die der Verein Deutscher Chemiker in Deutschlands größtem Kohlengraben im Jahre 1927 abhielt, in diesem Sinne einen Markstein bedeutet auf dem Wege der Chemie zur Kohle. [A. 72.]

## Untersuchungen über das Verhalten von Fluoridzusätzen zu Gläsern und Emails. II. Mitteilung.

### Röntgenographische Bestimmung der Trübungskörper in fluorgetrübten Emails.

Von G. AGDE, H. F. KRAUSE und W. M. LEHMANN.

Chem. techn. und elektrochem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt und Privatlaboratorium Hamburg.

Eingeg. am 29. Okt. 1926.

### 3. Röntgenographische Untersuchungen.

Im vorhergehenden Abschnitt war auf Grund mikroskopischer Untersuchungen gezeigt worden, mit größter Wahrscheinlichkeit sei anzunehmen, daß beim Zusatz von Natriumfluorid als Trübungsmittel zu Gläsern und Emails sich beim Abkühlen wieder Natriumfluorid ausscheidet und als solches trübend wirkt. Bei Schmelzen, denen Calciumfluorid als Trübungsmittel zugesetzt worden war,

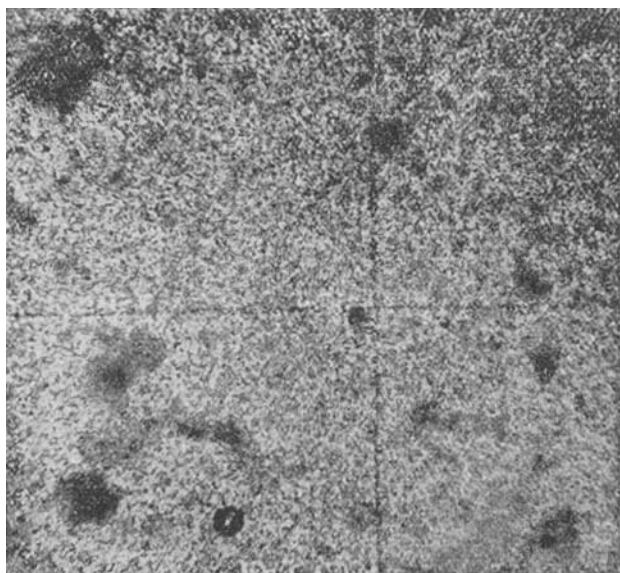


Fig. 1.  
Technisches Email\*).

wurde außer Natriumfluorid auch die Ausscheidung von Calciumfluorid vermutet. Dagegen konnte kein Anhalt gewonnen werden über die Frage, welche Zusammensetzung die sehr kleinen, als Globulite bezeichneten Körper hatten, die ebenfalls als Träger der Trübung angesprochen wurden.

Die im folgenden beschriebenen röntgenographischen Untersuchungen, zu denen das Hessische Landesamt für das Bildungswesen in dankenswerter Weise die Geldmittel zur Verfügung gestellt hat, bestätigten obige Schlüsse und beantworteten die noch offene Frage nach der Natur der Globulite. Die Untersuchungen wurden unter der Anleitung von Herrn Dr. Lehmann, Hamburg, in dessen Laboratorium ausgeführt.

Zur Untersuchung gelangte eine Auswahl von Proben typischer Schmelzen, deren mikroskopische Untersuchung im ersten Abschnitt beschrieben ist.

Zu den Untersuchungen wurde teilweise eine Radio-Silex-Einrichtung von Koch und Sterzel, teilweise eine Diaphragma-Apparatur benutzt. Die Aufnahmen wurden sämtlich mit einer „Media“-Elektronenröhre von C. H. M. Müller, die mit Lindemann-Fenster versehen war, ausgeführt. Als Kamera wurde die von Lehmann beschriebene Ausführung benutzt<sup>1)</sup>. Der Filmträgerdurchmesser war bei dieser Kamera 57,2 mm. Die Filme wurden durch einen in halbe Millimeter eingeteilten Celluloidmaßstab von A. W. Faber ausgemessen, der vorher unter dem Mikroskop auf seine Genauigkeit geprüft worden war. Es wurden im ganzen 20 Aufnahmen hergestellt.

Es folgt hierunter eine Zusammenstellung der bei den auswertbaren Filmen angewendeten Aufnahmebedingungen:

Film Nr.	Substanz	Film-material	Blende mm	Apparatur	Spannung K. V. eff.	Stromstärke M. A.	Belichtungs-dauer Min.
1	NaF	Doneo	1,6×4	Diaphragma	38/40	12	60
9	II. 6.	Agfa	2	Diaphragma	38	12	60
10	II. 23.	Doneo	1,6×4	Radio-Silex	42	10	60
11	III. 4.	Doneo	1,6×4	Diaphragma	38/40	12	90
14	III. 5.	Agfa	2	Diaphragma	38	12	60
15	III. 5.	Agfa	2	Diaphragma	38	12	120
19	III. 9.	Doneo	1,6×4	Diaphragma	38	12	90
20	III. 10.	Doneo	1,6×4	Radio-Silex	42	10	60

In Spalte 1 der Tabellen 1—7 auf Seite 17 sind die ermittelten Abstände der Interferenzstreifen vom Primärstrahldurchstich aus in Millimetern angegeben. Die Zahlen sind Mittelwerte aus verschiedenen Messungen.

In Spalte 2 ist die beobachtete Filmschwärzung als Maß der Intensität in der üblichen Abkürzungsform vermerkt.

Aus den Werten von Spalte 1 wurden die Winkel  $\frac{\theta}{2}$  berechnet, die in Spalte 3 aufgeführt sind. Die Korrektur auf Streuung wurde nach Pauli<sup>2)</sup>, diejenige auf Stäbchendicke nach Hadding<sup>3)</sup> vorgenommen. Aus den Winkeln wurden die Werte von  $\sin$ - und  $\sin^2 \frac{\theta}{2}$  errechnet und erstere, in einigen Tabellen auch letztere, eingetragen.

Da die  $\text{Cu}_{K\beta}$ -Strahlung nicht abgefiltert war, mußten zunächst die durch die  $K\alpha$ - und  $K\beta$ -Strahlen hervorgerufenen Linien auseinandergezogen werden. Als Wellenlänge von  $\text{Cu}_{K\alpha}$  wurde das Mittel aus  $K\alpha$  und  $K\alpha'$  angenommen, da in den Aufnahmen diese Dublette nicht aufgelöst war.

\*) Zu den Abbildungen im Heft 19, S. 532.

Aus dem Verhältnis der Wellenlängen

$$\frac{K\alpha}{K\beta} = \frac{1,539}{1,389} = 1,108$$

konnten die von den beiden Wellenlängen hervorgerufenen Interferenzen unterschieden werden.

Da, wie aus der Linienanordnung ersichtlich, es sich bei den hier angegebenen Aufnahmen durchweg um kubische Substanz handelt, so ließen sich aus dem Verhältnis der  $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ -Werte die Indices der reflektierenden Flächen feststellen. Die Indices mit Angabe der Wellenlängen, von denen die betreffenden Linien stammen, sind in Spalte 5 bzw. in Spalte 6 eingetragen.

Die letzte Spalte enthält die berechneten Werte des Ausdrucks

$$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{h^2 + k^2 + l^2},$$

die beim regulären System innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen müssen.

Aus dem Mittel der Werte der letzten Spalte ist nach der Gleichung

$$a = 2d = \frac{\lambda}{\sin^2 \frac{\theta}{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

die Gitterkonstante  $a$  der betreffenden Substanz berechnet und getrennt nach den erzeugenden Wellenlängen angegeben worden.

Die Anordnung der Interferenzen der von den getrühten Gläsern gemachten Aufnahmen zeigt mit derjenigen von Natriumfluorid Übereinstimmung.

Das Gitter dieser Verbindung hat wie die meisten Alkalihalogenide Steinsalztypus.

Die Gitterkonstante von Natriumfluorid ist mehrfach bestimmt worden: Von W. P. Davey <sup>4)</sup> zu 4,68 und später <sup>5)</sup> zu 4,620; von E. Posnyak und R. W. G. Wyckoff zu 4,615 <sup>6)</sup>. Der Wert von 5) kann als der zur Zeit wahrscheinlichste angesehen werden.

Da es bei den vorliegenden Untersuchungen im wesentlichen darauf ankam, die Identität der kristallisierten Substanz in den getrühten Gläsern mit Natriumfluorid nachzuweisen, so sind die beobachteten korrigierten Werte von  $\frac{\theta}{2}$  in dem auf Seite 16 befindlichen Schaubild untereinander aufgetragen. Es ist so möglich, die Anordnung der Interferenzen der Gläser mit denen von Natriumfluorid unmittelbar zu vergleichen. Auf der Abszisse sind die Werte von  $\frac{\theta}{2}$  im Winkelmaß eingezeichnet. Die Intensität der einzelnen Interferenzen ist durch acht Höhenstufen der die Winkel darstellenden Geraden angedeutet.

Die Identität in der Anordnung der Interferenzen ist deutlich zu erkennen. Nur in Schmelze III 5 kommen Linien vor, die mit dem Natriumfluoridgitter nicht in Einklang gebracht werden können. Alle anderen untersuchten Schmelzen enthalten als kristallisierte Substanz Natriumfluorid.

Die Aufnahme von Natriumfluorid, Tabelle 1, läßt eine Gitterkonstante berechnen, die mit dem letzten Wert von Davey ausgezeichnet übereinstimmt: als Mittelwert aus den gleichberechtigten  $K\alpha$ - und  $K\beta$ -Werten wurde eine Gitterkonstante von 4,619 gegenüber einer solchen von 4,620 bei Davey erhalten.

Außer den dem Natriumfluorid zuzurechnenden Reflexen treten hier und auch bei anderen Aufnahmen einige Linien auf, die teils von dem Papier der Präparathülse, teils von dem Blei der Blende stammen. Diese

Linien sind in die Tabellen und in das Schaubild nicht mit aufgenommen worden.

Die Aufnahme von Schmelze II 6 und II 23 (Tabelle 2 und 3) ergibt eine etwas größere Gitterkonstante als die von Natriumfluorid. Die Präparate III 4, 9, 10 zeigen Werte der Gitterkonstante, die mit der von Natriumfluorid annähernd übereinstimmen. In III 5 treten außer einigen Natriumfluoridlinien auch solche auf, die einem anderen Gitter angehören. Es wird diese Aufnahme im folgenden besonders besprochen.

Anzahl und Intensität der bei den Aufnahmen der getrühten Gläser auftretenden Reflexe ist geringer als bei reinem Natriumfluorid. Es ist dies erklärlich aus der verhältnismäßig geringen Menge kristallisierter Substanz, die in dem Grundglase eingebettet ist. Die dadurch begründete erhebliche Flauheit der auszumessenden Filme bewirkt eine unerwünschte Unsicherheit der Messungen. Aus diesem Grunde sind anscheinend auch teilweise Interferenzen ausgefallen, die nach der Theorie zu erwarten waren, auf den schwachen Filmen aber nicht zu erkennen bzw. nicht ausmeßbar waren.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, zeigen die Gitterkonstanten der kristallisierten Substanz der Schmelzen verschieden große Abweichungen von dem für Natriumfluorid bestimmten Wert. In der Mehrzahl der Fälle erscheint das Gitter gegenüber Natriumfluorid etwas erweitert. Diese Unterschiede rühren zwar teilweise von der erwähnten Ungenauigkeit der Filmausmessung infolge deren Flauheit her; wie aus dem Schaubild hervorgeht, müssen sie aber auch zum Teil auf einer Störung des Gitters beruhen.

Eine Gittererweiterung erscheint nicht überraschend angesichts der kompliziert zusammengesetzten Masse, in der die Ausscheidung des gemessenen Natriumfluorids vor sich gegangen ist. Diese Einwirkung, z. B. von Lösungsgenossen, scheint besonders stark hervorzutreten bei denjenigen Schmelzen, bei denen das Trübungsmittel in sehr fein verteilter Form als Globulite ausgeschieden war. Die Schmelzen II 6 und 23, bei denen diese Trübungsmittelstruktur vorliegt, die als beginnende Kristallisation bezeichnet werden kann, zeigen in ihren Gitterkonstanten den größten Unterschied von dem Werte 4,62. Bei den anderen Schmelzen, deren Trübungsmittel in der kristallographischen Ausbildung wesentlich weiter fortgeschritten ist, stimmt der Wert der betreffenden Gitterkonstanten wesentlich besser mit dem von Natriumfluorid überein.

Bei den Aufnahmen II 6 und 23 war die Schärfe der auftretenden Linien bemerkenswert. Es ist dies ein Zeichen, daß die Größe der Einzelindividuen — die mikroskopisch nicht meßbar war — auch bei diesen Schmelzen beträchtlich über der von Kolloiden liegt, da mit abnehmender Teilchengröße die Breite der Interferenzlinien zunimmt <sup>7)</sup>.

Bei der Mehrzahl der röntgenographisch untersuchten Schmelzen war Natriumfluorid als Trübungsmittel zugesetzt. Bei Schmelze II 23 war Aluminiumfluorid, bei III 5 Calciumfluorid der Fluorträger.

Schmelze II 23 konnte im Dünnschliff angesichts der Feinheit der Ausscheidung nicht näher untersucht werden; dies war jedoch möglich bei einem anderen aluminiumfluoridhaltigen Präparat, bei III 2. Es zeigte die Ausbildungsform und der Brechungsindex des Trübungsmittels in diesem Präparat vollkommene Übereinstimmung mit den ursprünglich natriumfluoridhaltigen anderen Schmelzen ähnlicher Zusammensetzung. Die röntgenographische Untersuchung hat demnach ergeben, daß die ausgeschiedene Substanz

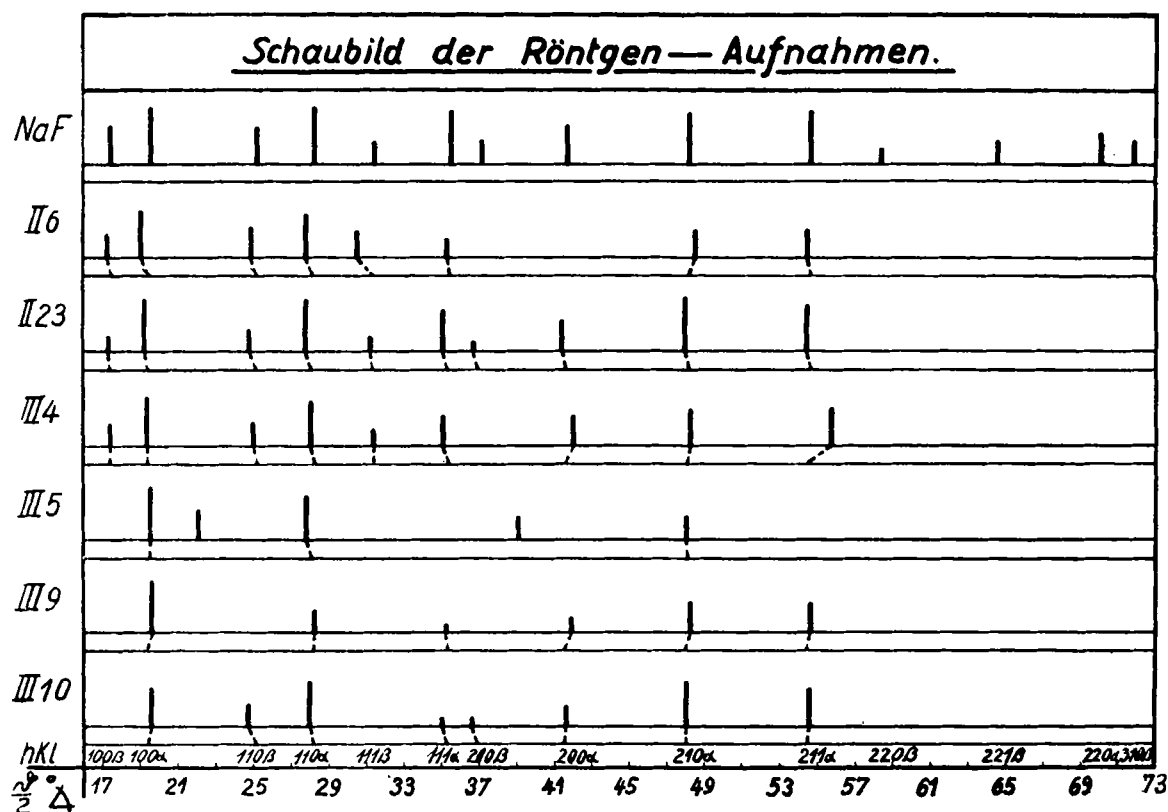
mit Natriumfluorid identisch ist (siehe Tabelle 3). Das Aluminiumfluorid wird also bei genügendem Alkaligehalt der Schmelze restlos zu Natriumfluorid umgesetzt und übt in dieser Form seine trübende Wirkung aus. Das stimmt mit dem sonstigen Verhalten von wasserfreiem Aluminiumfluorid überein; die Verbindung wird durch Schmelzen mit Soda aufgeschlossen, während sie im Gegensatz zu anderen Fluoriden durch konzentrierte Schwefelsäure nicht zersetzt wird<sup>8)</sup>.

Von der calciumfluoridhaltigen Schmelze III 5 sind die Auswertungen von zwei Filmen (Nr. 14 und 15) in Tabellen 5a und b aufgeführt.

Film Nr. 14 (Belichtungsdauer 1 Stunde) zeigte ausmeßbar nur die Reflexe 100, 110, 210, deren Berechnung

Die Deutung soll in Verbindung mit den Ergebnissen der betreffenden mikroskopischen Untersuchungen versucht werden.

Die allgemeine Ausbildungsform der Kristallskelette der mit Calciumfluorid getrühten Schmelzen war etwas verschieden von derjenigen der mit Natriumfluorid getrühten Gläser; es traten hier besonders häufig Oktaederflächen auf, und es konnte eine Anzahl von Individuen beobachtet werden, deren Brechungsindex höher als der von Natriumfluorid war und in der Nähe desjenigen von Calciumfluorid lag. Es ergab sich aus diesen Beobachtungen, daß sich hier nebeneinander zwei verschiedene kristallisierte Substanzen ausgeschieden hatten, von denen die eine identisch war mit derjenigen der natriumfluoridhaltigen Schmelzen. Die Eigenschaften der anderen ließen auf Calciumfluorid schließen.



eine Gitterkonstante ergibt, die von der für Natriumfluorid nur wenig abweicht; die Übereinstimmung der Werte

$$\frac{\sin^2 \theta}{h^2 + k^2 + l^2}$$

ist aber sehr viel weniger befriedigend als bei den meisten anderen Aufnahmen.

Bei Film Nr. 15 (Belichtungsdauer 2 Stunden) traten mehr Linien auf als bei Nr. 14, von denen aber nur zwei von dem Natriumfluoridgitter abgeleitet werden können und dann eine sehr erhöhte Gitterkonstante ergeben.

Die anderen Linien zeigen eine Anordnung, die dem Calciumfluoridgitter entspricht, und lassen eine Gitterkonstante von 5,420 errechnen.

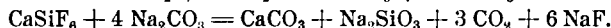
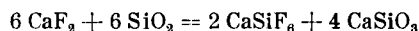
Auch auf diesem Film waren die Linien nur äußerst schwach zu erkennen und dementsprechend nicht mit großer Genauigkeit ausmeßbar. Eine eingehendere Diskussion des Films, besonders hinsichtlich der Intensitäten, war bei der Schwäche und teilweisen Verwaschenheit der meisten Linien nicht möglich.

Die Röntgenaufnahme bestätigte zunächst das Vorhandensein zweier kristallisierter Verbindungen durch das Auftreten von zwei sich überlagernden Gittern, von denen das eine mit dem von Natriumfluorid identisch war. Die Gitterkonstante des anderen mit dem Werte 5,42 ist ähnlich der von Calciumfluorid mit 5,455<sup>9)</sup>. Da die Anordnung der Linien ebenfalls dem Calciumfluoridgitter entspricht, muß angenommen werden, das sich in den besprochenen Schmelzen neben Natriumfluorid auch Calciumfluorid ausgeschieden hat. Da dieser Schluß auf nur wenigen schwachen Linien gegründet ist, darf er nicht zu hoch bewertet werden; als Bestätigung des Ergebnisses der mikroskopischen Untersuchung der betreffenden Substanzen genügt er jedoch.

Nach dem mikroskopischen Befund schienen die Ausscheidungen der Schmelzen II 25 und 26 überwiegend aus Calciumfluorid, bei III 5 stellenweise überwiegend aus Natriumfluorid zu bestehen. Es muß hier erwähnt werden, daß die Schmelzen II 25–26 nach dem Abschrecken klar erstarrt waren, daß also das Calciumfluorid tatsächlich in Lösung gegangen war; die Trübung

schied sich erst bei dem nachfolgenden Erhitzen aus. Ob nun das verschiedene Verhältnis von Calciumfluorid zu Natriumfluorid in den Schmelzen II 25—26 einerseits, in III 5 andererseits zurückzuführen war auf die verschiedene Temperaturbehandlung oder in erster Linie auf die verschiedene Zusammensetzung der betreffenden Grundgläser, ließ sich aus den bisher vorhandenen Unterlagen nicht ohne weiteres entscheiden.

Die Umwandlung des Calciumfluorides in Natriumfluorid wird man sich in erster Linie so vorstellen müssen, wie dieser Umsatz auch in der analytischen Chemie beim Aufschluß von Calciumfluorid angenommen wird:



Daß dieser Umsatz nicht schnell und leicht vor sich geht, ist eben von dort bekannt. Bei den Gläsern II 25—26 lag nun das Verhältnis  $\frac{(\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O})}{\text{CaF}_2}$  für den Ablauf der Reaktion günstiger als bei Schmelze III 5.

Trotzdem ist bei letzterer der Umsatz anscheinend weitergehend eingetreten als bei ersteren. Im Gegensatz zu II 25—26 ist III 5 aluminiumoxydhaltig. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in diesem Umstand mit eine Begründung für das Mengenverhältnis der Ausscheidungskomponenten zu suchen ist. Außerdem spielt naturgemäß die bedeutend längere Temperaturbehandlung eine Rolle, der III 5 im Gegensatz zu II 25—26 ausgesetzt war.

Schmelze III 5 zeichnete sich dadurch aus, daß an einzelnen Stellen ausgeschiedenes Calciumfluorid, an anderen Natriumfluorid vorzuherrschen schien.

Die Trübung der klar erstarrten Schmelzen II 25—26 begann sich bei verhältnismäßig sehr niedriger Temperatur auszuschcheiden, und zwar zwischen 510° und 575°. Es deutet das darauf hin, daß die Kristallisationstemperatur des Calciumfluorids tiefer zu liegen scheint als diejenige von Natriumfluorid. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß gerade in Schmelze II 26 eine so große Menge Calciumfluorid eingeführt war, daß vermutet werden konnte, das Glas würde infolge Übersättigung sofort getrübt erstarren, ähnlich wie das bei entsprechend stark natriumfluoridhaltigen Schmelzen der Fall war.

Man kann die Erscheinungen nun so deuten, daß durch den Zusatz von Aluminiumoxyd zu Schmelze III 5 die Kristallisationstemperatur des Calciumfluorids so weit herabgesetzt worden ist, daß diese Verbindung infolge der dann zu hohen Viskosität der Schmelze sich nur zum geringsten Teil ausscheiden konnte, während das teilweise entstandene Natriumfluorid infolge seiner höheren Ausscheidungstemperatur größtenteils auskristallisierte.

Für die Wahrscheinlichkeit dieses Deutungsversuches liefern die Beobachtungen bei Schmelze III 5 einige Anhaltspunkte. Diese Masse wurde bei einer Höchsttemperatur von 1070° innerhalb 4 Stunden erschmolzen und darauf erkalten gelassen. Sie erstarrte zu einem stark getrühten Glase: es ist anzunehmen, daß in diesem Stadium der Umsatz zu Natriumfluorid erst in sehr geringem Maße eingetreten war, in Analogie zu den Schmelzen II 25—26.

Das mikroskopische Bild des später thermisch nachbehandelten Glases zeigte ganz besonders stark die a. a. O. erwähnte Bänderung der Ausscheidung. Diese Bänderung ging so weit, daß teilweise ausscheidungsführende mit gänzlich ausscheidungsfreien Zonen abwechselten. Es kann diese Erscheinung so erklärt werden, daß zunächst nur geringe Mengen

Natriumfluorid gebildet waren und diese auszukristallisieren begannen. Durch das so gestörte Gleichgewicht zwischen den beiden Fluoriden setzte sich neues Calciumfluorid um; durch die schon erhebliche Viskosität der Schmelze während dieses Vorganges verlief die Umsetzung jedoch nicht zu Ende; neues Calciumfluorid konnte nur aus der nächsten Umgebung herbeigeführt werden, die sich bei der erstarrten Schmelze als ausscheidungsfreie Zone darstellte. Aus diesen Zonen hatten also zwei ausscheidungserfüllte Bezirke ihre Substanz bezogen, bis der Vorgang durch die Viskositätssteigerung, die eine Diffusion auf größere Entfernungen verbot, zum Stillstand kam. Wir hätten es hier also mit einer Art von rhythmischen Fällungen zu tun.

#### Natriumfluorid.

Kupferstrahlung. Film Nr. 1.

Korrektion auf Streuung 24' bei 95 mm Blendlänge, 1,64 mm Blendöffnung und 1 mm Präparatdurchmesser.

Linien- abstand mm	Beobachtete Schwärzung	$\frac{\theta}{2}$ auf Präpa- ratdurchm. u. Streuung Korr.	$\sin \frac{\theta}{2}$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$h k l$	$\frac{1}{h^2 + k^2 + l^2}$	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ aus K $\alpha$ - Werten	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ aus K $\beta$ - Werten
18,2	m. st.	17° 28'	0,3001	0,0901	100 $\beta$	1		0,1501
20,3	s. s. st.	19° 34'	0,3349	0,112	100 $\alpha$	1	0,1675	
25,95	m.	25° 12'	0,4258	0,1813	110 $\beta$	2		0,1505
28,95	s. s. st.	28° 12'	0,4726	0,2233	110 $\alpha$	2	0,1671	
32,15	sch.	31° 23'	0,5208	0,2712	111 $\beta$	3		0,1503
36,10	s. st.	35° 20'	0,5783	0,3345	111 $\alpha$	3	0,1669	
37,85	s. sch.	37° 5'	0,6030	0,3636	200 $\beta$	4		0,1507
42,50	m. st.	41° 43'	0,6654	0,4428	200 $\alpha$	4	0,1660	
48,90	s. st.	48° 7'	0,7445	0,5543	210 $\alpha$	5	0,1665	
55,35	s. st.	54° 33'	0,8146	0,6636	211 $\alpha$	6	0,1663	
59,00	s. sch.	58° 11'	0,8497	0,7221	220 $\beta$	8		0,1502
65,20	sch.	64° 23'	0,9017	0,8131	221 $\beta$	9		0,1503
70,90	m.	70° 4'	0,9401	0,8838	220 $\alpha$	8	0,1662	
72,55	sch.	71° 43'	0,9495	0,9016	310 $\beta$	10		0,1501

Gitterkonstante:

$$a = 4,61_8 \pm 0,007 \text{ \AA} \text{ aus den K}\alpha\text{-Werten,}$$

$$= 4,62_0 \pm 0,005 \text{ \AA} \text{ aus den K}\beta\text{-Werten.}$$

Bei calciumfluoridhaltigen Schmelzen, die eine normale Schmelzdauer von 2—3 Stunden durchmachen, ist eine nur zum geringeren Teil erfolgte Umsetzung zu Natriumfluorid anzunehmen. Bei längerer Schmelzdauer jedoch sowie bei langsamem Kühlprozeß werden sich wachsende Mengen von Calciumfluorid in Natriumfluorid umwandeln. Es wird in diesem Fall zu mehr oder weniger ungleichmäßiger Trübung kommen, die durch Auskristallisation von gelöstem und unzersetztem Calciumfluorid beim Wiedererhitzen gelegentlich der Bearbeitung teilweise ausgeglichen werden kann.

Die röntgenographische Untersuchung bestätigt also die Richtigkeit der auf Grund der mikroskopischen Untersuchung gezogenen Schlüsse:

1. Bei Verwendung von Natriumfluorid als Trübungsmittel scheidet sich dieses aus der erkaltenden Schmelze wieder aus und ruft dadurch die Trübung hervor.

2. Bei Verwendung von Aluminiumfluorid besteht die ausgeschiedene Trübung nur aus Natriumfluorid, es wird also alles Aluminiumfluorid umgesetzt.

3. Bei calciumfluoridhaltigen Gläsern besteht die Trübung je nach Zusammensetzung und Herstellungsbedingungen aus Calciumfluorid und Natriumfluorid in wechselnden Mengen.

Schmelze II, 6. Kupferstrahlung. Film Nr. 9.  
Korrektion auf Streuung 27' bei 95 mm Blendenlänge,  
2 mm Blendenöffnung und 1 mm Präparatdurchmesser.

Linien- abstand mm	Beobachtete Schwärzung	$\frac{\theta}{2}$ auf Präpa- ratdurchm. u. Streuung Korr.	$\sin \frac{\theta}{2}$	h k l	$\sin \frac{\theta}{2}$ $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	
					aus K $\alpha$ - Werten	aus K $\beta$ - Werten
15,25	m.	14° 29'				
17,9	sch.	17° 8'	0,2946	100 $\beta$		0,1473
19,9	st.	19° 8'	0,3278	100 $\alpha$	0,1639	
25,7	sch.	24° 55'	0,4213	110 $\beta$		0,1489
28,6	st.	27° 49'	0,4666	110 $\alpha$	0,1650	
31,95	sch.	31° 10'	0,5175	111 $\beta$		0,1494
36,0	s. sch.	35° 12'	0,5764	111 $\alpha$	0,1664	
49,3	sch.	48° 28'	0,7486	210 $\alpha$	0,1674	
55,3	sch.	54° 28'	0,8138	211 $\alpha$	0,1661	

Gitterkonstante:  $a = 4,64_2 \pm 0,016 \text{ \AA}$  aus den K $\alpha$ -Werten,  
 $= 4,67_6 \pm 0,02 \text{ \AA}$  aus den K $\beta$ -Werten.

Schmelze II, 23. Kupferstrahlung. Film Nr. 10.  
Korrektion auf Streuung 24' bei 95 mm Blendenlänge,  
1,6-4 mm Blendenöffnung und 1 mm Präparatdurchmesser.

Linien- abstand mm	Beobachtete Schwärzung	$\frac{\theta}{2}$ auf Präpa- ratdurchm. u. Streuung Korr.	$\sin \frac{\theta}{2}$	h k l	$\sin \frac{\theta}{2}$ $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	
					aus K $\alpha$ - Werten	aus K $\beta$ - Werten
18,05	s. sch.	17° 19'	0,2977	100 $\beta$		0,1488
20,05	s. st.	19° 19'	0,3308	100 $\alpha$	0,1654	
25,65	sch.	24° 54'	0,4210	110 $\beta$		0,1489
28,6	s. st.	27° 51'	0,4672	110 $\alpha$	0,1652	
32,0	s. sch.	31° 14'	0,5185	111 $\beta$		0,1497
35,7	st.	34° 56'	0,5726	111 $\alpha$	0,1653	
37,5	s. s. sch.	36° 44'	0,5981	200 $\beta$		0,1495
42,4	m.	41° 37'	0,6641	210 $\beta$	0,1660	0,1485
48,65	s. st.	47° 52'	0,7416	210 $\alpha$	0,1658	
55,1	st.	54° 18'	0,8121	211 $\alpha$	0,1658	

Gitterkonstante:  $a = 4,64_2 \pm 0,004 \text{ \AA}$  aus den K $\alpha$ -Werten,  
 $= 4,65_8 \pm 0,006 \text{ \AA}$  aus den K $\beta$ -Werten.

Schmelze III, 4. Kupferstrahlung. Film Nr. 11.  
Korrektion auf Streuung 24' bei 95 mm Blendenlänge,  
1,6-4 mm Blendenöffnung und 1 mm Präparatdurchmesser.

Linien- abstand mm	Beobachtete Schwärzung	$\frac{\theta}{2}$ auf Präpa- ratdurchm. u. Streuung Korr.	$\sin \frac{\theta}{2}$	h k l	$\sin \frac{\theta}{2}$ $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	
					aus K $\alpha$ - Werten	aus K $\beta$ - Werten
18,15	sch.	17° 25'	0,2993	100 $\beta$		0,1497
20,2	s. st.	19° 28'	0,3333	100 $\alpha$	0,1666	
25,8	sch.	25° 3'	0,4235	110 $\beta$		0,1497
28,9	st.	28° 9'	0,4718	110 $\alpha$	0,1668	
32,2	s. sch.	31° 27'	0,5218	111 $\beta$		0,1506
35,9	m.	35° 8'	0,5755	111 $\alpha$	0,1661	
42,7	m.	41° 55'	0,6681	210 $\beta$	0,1670	0,1494
49,05	m. st.	48° 16'	0,7462	210 $\alpha$	0,1669	
55,6	m. st.	54° 48'	0,8172	211 $\alpha$	0,1668	

Gitterkonstante:  $a = 4,61_8 \pm 0,004 \text{ \AA}$  aus den K $\alpha$ -Werten,  
 $= 4,63_5 \pm 0,002 \text{ \AA}$  aus den K $\beta$ -Werten.

Schmelze III, 5.  
Kupferstrahlung. Film Nr. 14.  
Korrektion auf Streuung 27' bei 95 mm Blendenlänge,  
2 mm Blendenöffnung und 1 mm Präparatdurchmesser.

Linien- abstand mm	Beobachtete Schwärzung	$\frac{\theta}{2}$ auf Präpa- ratdurchm. u. Streuung Korr.	$\sin \frac{\theta}{2}$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	h k l	$\sin \frac{\theta}{2}$ $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	
						aus K $\alpha$ - Werten	aus K $\beta$ - Werten
20,3	st.	19° 32'	0,3344	0,1118	100 $\alpha$	0,1672	
28,7	st.	27° 55'	0,4682	0,2192	110 $\alpha$	0,1655	
48,8	sch.	47° 59'	0,7429	0,5520	210 $\alpha$	0,1661	

Gitterkonstante:  $a = 4,62_8 \pm 0,013 \text{ \AA}$  aus den K $\alpha$ -Werten.

Schmelze III, 5.  
Kupferstrahlung. Film Nr. 15.  
Korrektion auf Streuung 27' bei 95 mm Blendenlänge,  
2 mm Blendenöffnung und 1 mm Präparatdurchmesser.

Linien- abstand mm	Beobachtete Schwärzung	$\frac{\theta}{2}$ auf Präpa- ratdurchm. u. Streuung Korr.	$\sin \frac{\theta}{2}$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	h k l	$\sin \frac{\theta}{2}$ $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	
						aus K $\alpha$ - Werten	aus K $\beta$ - Werten
17,4	s. s. sch.	16° 38'	0,2862	0,0919	200 $\alpha$	0,1481	
19,9	st.	19° 8'	0,3278	0,1074	100 $\alpha$		0,1639
28,8	m.	27° 43'	0,4651	0,2163	110 $\alpha$		0,1644
30,25	s. sch.	29° 31'	0,4927	0,2427	111 $\alpha$	0,1422	
39,25	s. s. sch.	38° 27'	0,6218	0,3867	201 $\alpha$	0,1391	
45,00	s. sch.	44° 11'	0,6970	0,4858	211 $\alpha$	0,1423	
55,1	verwasch.	54° 16'	0,8117	0,6589	220 $\alpha$	0,1435	
60,25	verwasch.	59° 18'	0,8598	0,7393	300 $\alpha$	0,1432	
63,6	verwasch.	62° 44'	0,8889	0,7901	310 $\alpha$	0,1406	

Gitterkonstante:  $a_{\text{CaF}_2} = 5,42_0 \pm 0,023 \text{ \AA}$  aus den K $\alpha$ -Werten,  
 $a_{\text{NaF}} = 4,68_7 \pm 0,008 \text{ \AA}$  aus den K $\alpha$ -Werten.

Schmelze III, 9.  
Kupferstrahlung. Film Nr. 19.  
Korrektion auf Streuung 24' bei 95 mm Blendenlänge,  
1,6-4 mm Blendenöffnung und 1 mm Präparatdurchmesser.

Linien- abstand mm	Beobachtete Schwärzung	$\frac{\theta}{2}$ auf Präpa- ratdurchm. u. Streuung Korr.	$\sin \frac{\theta}{2}$	h k l	$\sin \frac{\theta}{2}$ $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	
					aus K $\alpha$ - Werten	aus K $\beta$ - Werten
20,3	s. st.	19° 34'	0,3349	100 $\alpha$	0,1675	
29,05	sch.	28° 18'	0,4741	110 $\alpha$	0,1676	
35,95	s. s. sch.	35° 11'	0,5762	111 $\alpha$	0,1663	
42,65	s. sch.	41° 52'	0,6674	200 $\alpha$	0,1668	
49,02	m.	48° 14'	0,7459	210 $\alpha$	0,1668	
55,43	m.	54° 38'	0,8155	211 $\alpha$	0,1665	

Gitterkonstante:  $a = 4,61_5 \pm 0,006 \text{ \AA}$  aus den K $\alpha$ -Werten.

Schmelze III, 10. Kupferstrahlung. Film Nr. 20.  
Blende und Präparatdurchm. wie vor.

Linien- abstand mm	Beobachtete Schwärzung	$\frac{\theta}{2}$ auf Präpa- ratdurchm. u. Streuung Korr.	$\sin \frac{\theta}{2}$	h k l	$\sin \frac{\theta}{2}$ $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	
					aus K $\alpha$ - Werten	aus K $\beta$ - Werten
20,25	m. st.	19° 31'	0,3341	100 $\alpha$	0,1670	
25,6	sch.	24° 51'	0,4202	110 $\beta$		0,1486
28,75	st.	28° 0'	0,4695	110 $\alpha$	0,1660	
35,75	s. s. sch.	34° 59'	0,5733	111 $\alpha$	0,1655	
37,5	s. s. sch.	36° 44'	0,5981	200 $\beta$		0,1495
44,4	sch.	41° 37'	0,6641	210 $\beta$	0,1660	0,1485
48,7	st.	47° 55'	0,7422	210 $\alpha$	0,1660	
55,3	m. st.	54° 30'	0,8141	211 $\alpha$	0,1662	

Gitterkonstante:  $a = 4,63_4 \pm 0,005 \text{ \AA}$  aus den K $\alpha$ -Werten,  
 $= 4,66_5 \pm 0,009 \text{ \AA}$  aus den K $\beta$ -Werten.

[A. 302.]

## Literaturnachweis.

- 1) Lehmann, Ztschr. Krystallogr. Mineral 1924, 455.
- 2) Pauli, ebenda 1922, 591.
- 3) Hadding, Ztbl. Mineral., Geol. Paläont. 1921, 631.
- 4) Davey, Physical Rev. 1921, 102.
- 5) Davey, ebenda 1923, 143.
- 6) Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen. Berlin 1923, S. 299, 300.
- 7) Scherrer in: Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig 1921, Anhang.
- 8) Treadwell, Lehrbuch der Analytischen Chemie, Leipzig 1919, I, S. 412 Anm.