

Untersuchungen an feinstkristallinem Quarz

Autor(en): **Flörke, Otto Wilhelm**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **41 (1961)**

Heft 2

PDF erstellt am: **26.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-31905>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Untersuchungen an feinstkristallinem Quarz¹⁾

Von *Otto Wilhelm Flörke* (Zürich)²⁾

Mit 3 Textfiguren

Zusammenfassung

Quantitative Bestimmungen von Quarz mit der DTA oder der Röntgenmethode ergeben gelegentlich sehr auffällige Unterschiede, die zeigen, dass beide Verfahren verschieden auf strukturelle Störungen im Präparat ansprechen. Die Diskrepanzen treten nur bei der Untersuchung von feinstkristallinem Quarz auf. Es wurde deshalb untersucht, in welchem Masse sich die Kristallitgrösse auf die Bestimmungsverfahren auswirkt. Dabei zeigte sich, dass bei einer mittleren Kristallitgrösse $< 1 \mu\text{m}$ der Anteil an gestörter Oberfläche berücksichtigt werden muss, wenn man Fehlbestimmungen vermeiden will.

Abstract

Quantitative determinations of quartz using x-ray or DTA methods are sometimes very noticeably different, which shows that both methods depend differently on structural disturbances in the crystal grains of the specimen. The discrepancies only appear in the examination of finely crystalline quartz. The influence of crystallite size was studied using the two methods; it was found that the proportion of disturbed surface has to be allowed for when the mean crystallite size is $< 1 \mu\text{m}$, to avoid false results.

1. Ältere Literatur

Neben dem Polarisationsmikroskop werden zur qualitativen und quantitativen Analyse von Mineralgemischen bevorzugt die Differentialthermoanalyse (DTA) und die Röntgenmethode herangezogen. Die mit den verschiedenen Verfahren gewonnenen Ergebnisse stimmen im all-

¹⁾ Referat, gehalten an der Herbsttagung vom 25. 11. 60 in Bern der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Steine und Erden mit dem Thema „Differentialthermoanalyse und ihre Anwendungen“.

²⁾ Eidg. Technische Hochschule, Institut für Kristallographie und Petrographie, Zürich.

gemeinen gut überein (Dtsch. Keram. Ges., 1958), obwohl das nicht selbstverständlich ist. Vor kurzem haben zum Beispiel BECKER und SCHRÄMLI (1960) darauf hingewiesen, dass DTA und Röntgenanalyse auf der Messung ganz verschiedener Eigenschaften beruhen und dass diese Eigenschaften auf strukturelle Störungen ganz verschieden ansprechen können. Tatsächlich ergeben sich teilweise sehr starke Abweichungen zwischen DTA- und Röntgenergebnis, die im Falle von Tridymit und Cristobalit auf das Vorliegen eindimensionaler Fehlordnung zurückgeführt (FLÖRKE, 1955) und durch Berücksichtigung des Störungsgrades behoben werden konnten (FLÖRKE, 1957). Bei Quarz sind aber derartig schwerwiegende Strukturfehler nicht bekannt, die auftretenden Diskrepanzen erscheinen daher zunächst unverständlich.

Beim Studium der einschlägigen Literatur fällt auf, dass die Anomalien immer dann beobachtet wurden, wenn der untersuchte Quarz sehr feinkristallin war. BECKER und SCHRÄMLI (1960) geben an, dass verschiedene Zementrohstoffe mit der DTA teilweise viel weniger Quarz ergaben als röntgenographisch, es wurden Differenzen von 30% und mehr ermittelt. FIELDS (1952) stellte röntgenographisch in Böden Quarz fest, den er mit der DTA nicht nachweisen konnte. Wohl als erste haben KEITH und TUTTLE (1952) darauf hingewiesen, dass auch Kieselschiefer und Hornsteine, die ja zum überwiegenden Teil aus Quarz bestehen, unter Umständen keinen DTA-Effekt zeigen³⁾, und Hoss (1957) konnte das bestätigen. FOLK und WEAVER (1952) geben an, dass Hornsteine und Chalzedone einen gegenüber normalem Quarz abgeschwächten DTA-Effekt zeigten, ohne aber Einzelheiten mitzuteilen. Auch ZIMMERMANN (1955) fand, dass ein Chalzedon mit gut ausgebildetem Quarz-Röntgendiagramm keinen DTA-Effekt zeigte. DEMPSTER und RITCHIE (1952) beobachteten, dass beim Feinmahlen von Quarz der DTA-Effekt mit der Korngrösse abnahm. Wurde der Quarz anschliessend mit Flusssäure behandelt, dann zeigte er wieder einen normal starken Effekt. Aus diesem Verhalten schliessen sie, dass beim Mahlen auf den Quarzkörnern gestörte Oberflächenschichten entstehen, wobei sie die mögliche Entstehung eines Feinstanteils nicht in Betracht ziehen, der sich ja prinzipiell gleichartig verhalten müsste. MCDOWALL und VOSE (1952) fanden, dass die feinen Fraktionen einiger Tone verschmierte DTA-Effekte zeigten (550 bis 560° C), während die gröberen Fraktionen scharfe Effekte zeigten. Sie nehmen zur Erklärung die Existenz einer neuen, bisher un-

³⁾ Wenn im folgenden Text von „DTA-Effekt“ gesprochen wird, dann ist immer der endotherme Effekt gemeint, der sich bei Quarz während des Aufheizens infolge der displaziven Tief-Hoch-Umwandlung bei rund 570° C einstellt.

bekanntes Quarzmodifikation in den feinen Fraktionen an, was indessen unnötig und nicht richtig ist, wie weiter unten noch gezeigt werden wird. Auch GRIMSHAW (1953) stellte fest, dass die Übereinstimmung zwischen DTA- und Röntgenergebnis nur bei grobkristallinem Quarz gut ist, während bei feinkristallinem Material mit der DTA stets weniger erfasst wird als röntgenographisch. Dies führt er auf die Anwesenheit von amorphem SiO_2 oder von kryptokristallinem Quarz zurück, er stellt aber keine Überlegungen an, wie das unterschiedliche Verhalten von kryptokristallinem und grobkristallinem Quarz zu erklären sei. In der Diskussion zu dieser Arbeit weist NAGELSCHMIDT darauf hin, dass zwischen Teilchengröße und Nachweisbarkeit ein enger Zusammenhang besteht. Zusammen mit GORDON und GRIFFIN zeigt er (NAGELSCHMIDT et al., 1952), dass auch die Röntgeninterferenzen beim Feinmahlen von Quarz geschwächt werden. Weil die Halbwertsbreite der Interferenzen nach dem Mahlen kaum vergrößert war, nehmen sie an, dass kein wesentlicher Feinstanteil $< 1 \mu\text{m}$ entstanden war und dass die Intensitätsverminderung beim Mahlen im wesentlichen auf die Bildung strukturell gestörter Oberflächenschichten von etwa 300 \AA Dicke zurückgeht. BRINDLEY und UDAGAWA (1959) wiederholten vor kurzem diese Experimente und fanden sie bestätigt. Dagegen beobachtete KONOPICKY (1960, persönliche Mitteilung), dass die Halbwertsbreite der Röntgenpulverinterferenzen beim Feinmahlen von Quarz deutlich zunimmt und dass das Produkt aus Halbwertsbreite mal Interferenzhöhe etwa konstant bleibt. Dieser Befund deutet auf die Entstehung eines Feinstanteils beim Mahlen hin, er erscheint natürlicher als der von NAGELSCHMIDT, GORDON und GRIFFIN (1952) und von BRINDLEY und UDAGAWA (1959). ALEXANIAN (1956) nimmt anhand von Elektronenbeugungsaufnahmen auf gealterten Quarzoberflächen eine etwa 100 \AA dicke gestörte Oberflächenschicht an, während HEAVENS (1953), der ebenfalls mit Elektronenbeugung arbeitete, die Existenz gestörter Oberflächenschichten von mehr als 10 bis 20 \AA Dicke verneint. WADDAMS (1958) fordert das Vorhandensein von gestörten Oberflächenschichten auf Quarz anhand von Löslichkeitsbestimmungen.

2. Eigenschaften kleinster Kristalle — Randschichten

Dass Quarzkristalle ebenso wie alle anderen Kristalle in den Randschichten der Gitter koordinativ gestört sein müssen, ist trivial, und diese Störung muss mit abnehmender Kristallitgröße relativ zum Kristallvolumen zunehmen. Je nach Bindungsart und Koordinationsstreben

der das Gitter aufbauenden Ionen oder Atome wird diese Störung der Randschichten mehr oder weniger tief in das Kristallinnere hineingreifen (z. B. WEYL, 1952), und der Übergang von den gestörten Randbereichen zum ungestörten Innern wird verschieden steil, aber immer kontinuierlich sein. Da über die Dicke der gestörten Randzonen bei Quarz nichts Zuverlässiges bekannt ist, soll hier vorsichtigerweise angenommen werden, dass sie nur eine Elementarzelle (rund 10 \AA) beträgt. Denkt man sich der Einfachheit halber den Kristall würfelig, was in Hinblick auf die angestellten Überlegungen durchaus zulässig ist, dann machen bei einem Kristallit von $1 \mu\text{m}$ Kantenlänge die gestörten Randschichten $0,6\%$ des Kristallvolumens aus, sie sind also vernachlässigbar. Bei einer Kristallkantenlänge von $0,1 \mu\text{m}$ erfassen die gestörten Volumenanteile aber bereits 6% des Gesamtvolumens und bei $0,01 \mu\text{m}$ Kantenlänge sind es rund 50% . Im zuletzt genannten Fall ist es kaum mehr sinnvoll, von „Kristallen“ zu sprechen, Kristalle sollen definitionsgemäss ein gegenüber ihrer Oberfläche unendlich grosses Volumen haben. Von derartigen Gebilden (im allgemeinen als „Kryptokristallite“ bezeichnet, weil sie mikroskopisch nicht mehr erkennbar und separierbar sind) darf man auch nicht mehr erwarten, dass sie die unverfälschten charakteristischen Eigenschaften des kristallinen Zustandes zeigen, zum Beispiel scharfe Schmelz- oder Umwandlungstemperaturen.

Von dieser Vorstellung aus kann man das anomale Verhalten kryptokristallinen Quarzes (Brechungsindex, Dichte, Wasseradsorption), wie er etwa im Chalzedon vorliegt, diskutieren, das soll aber an anderer Stelle geschehen. Hier sei nur darauf hingewiesen, dass Untersuchungsverfahren, die auf die Ermittlung normal ausgebildeter Kristalle ausgerichtet sind, mit kryptokristallinem Material solange fehlerhafte Ergebnisse liefern müssen, wie die Besonderheiten dieses Materials nicht berücksichtigt werden. Es lassen sich in diesem Grössenbereich keine scharfen Grenzen zwischen „kristallin“ und „amorph“ ziehen (z. B. JAGODZINSKI, 1958 und 1959). Verschiedene Eigenschaften werden verschieden stark auf die mit abnehmender Grösse zunehmende Unordnung des gesamten Kristallgitters reagieren.

3. Beschreibung der verwendeten Apparaturen

DTA

Ofen mit Kanthaldrahtwicklung, 20 cm langes Heizrohr, $1,5 \text{ cm}$ \varnothing , temperaturkonstante Zone etwa 3 cm , einseitig geschlossen, vertikal auf-

gestellt. Der Probehälter trägt am oberen Ende eines Pythagorasröhrchens zwei übereinander angeordnete zylindrische Platinbecher für Bezugs- und Probesubstanz, beide Becher sind durch eine gut wärmeisolierende keramische Masse getrennt. In jeden Becher führt von unten je ein Thermoelement. Das Thermoelement zur Steuerung des Ofens ist nahe der Heizwicklung fest eingebaut. Probe und Bezugssubstanz sind entlang der Ofenachse übereinander angeordnet, die Ofenwärme kann dadurch ungehindert und homogen in die Becher eindringen. Der Probehälter wird zum besseren Temperatenausgleich noch von einem zylindrischen Nickelblock umschlossen. Als Bezugssubstanz diente geglähtes Al_2O_3 , die Probenmenge war jeweils 1 g. Der Ofen wird über einen Programmregler mit $5^\circ \text{C}/\text{min}$ aufgeheizt. Die Thermospannungen werden mit Hilfe eines Kompensationsverstärkers und eines Schreibers gemessen und registriert. Mit einem automatischen Umschalter werden wechselweise Thermospannung und Differenzthermospannung geschrieben. Raumtemperaturschwankungen werden durch eine Kompensationsdose im Thermomesskreis ausgeschlossen.

Röntgen

Verwendet wurde eine Guinierkamera nach JAGODZINSKI (1955). Die Filme wurden anhand von Schwärzungskeilen fotometriert. Zur quantitativen Quarzbestimmung wurden Eichkurven mit Testmischungen aus Dörentruper Sand (10 bis $30 \mu\text{m}$) und Kieselglas aufgestellt. Für kryptokristallinen Quarz wurden Testmischungen aus Kieselglas und Dörentruper Sand mit einer Korngrösse $< 10 \mu\text{m}$ verwendet. Röntgenographisch wurde für dieses feine Quarzmehl eine mittlere Kristallitgrösse von 0,5 bis $0,7 \mu\text{m}$ ermittelt (Tab. 2), das heisst dieses Material entspricht dem kryptokristallinen Quarz wesentlich besser als das grobe Quarzmehl mit 10 bis $30 \mu\text{m}$. Anhand der für gröberen Quarz aufgestellten Eichkurve wurde dementsprechend auch stets weniger Quarz ermittelt als mit der dem feineren Quarz entsprechenden Kurve, wenn es sich bei den untersuchten Proben um kryptokristallines Material handelte. Ideal wären die Verhältnisse dann, wenn der Quarz des Eichmaterials die gleiche Kristallitgrösse hätte wie der des zu untersuchenden Materials, es ist aber sehr schwer, Quarzfraktionen mit einer mittleren Kristallitgrösse $< 0,1 \mu\text{m}$ abzutrennen. Zur Untersuchung der Quarzumwandlung wurde das von DIETZEL und TOBER (1953) beschriebene Zählrohrgoniometer mit Heizaufsatz verwendet.

Tabelle 2.
Röntgenographische und differentialthermoanalytische Ergebnisse an verschiedenen Proben von feinkristallinem Quarz

Probe Nr.	Korngrösse [μm]	Mittlere Kristallitgrösse [μm]	Röntgendiagramm		DTA-Effekt
			20° C	600° C	
Ia	60—30	60—30	Tief-Quarz	Hoch-Quarz	stark, scharf, Maximum bei 570° C
Ib	< 10	0,5 — 0,7	Tief-Quarz, Izn. ¹⁾ mässig verbreitert	Hoch-Quarz	scharf, schwächer als bei Ia, Maximum bei 570° C
IIa	60—30	0,10—0,25	Tief-Quarz, Izn. mässig verbreitert	Hoch-Quarz	flach, schwach, Maximum bei etwa 560° C
IIb	< 10	0,10—0,25	Tief-Quarz, wie IIa	Hoch-Quarz	wie bei IIa
IIIa	60—30	0,05—0,08	Tief-Quarz, Izn. verbreitert	Hoch-Quarz	sehr schwach, sehr flach, Maximum bei etwa 550° C
IIIb	< 10	0,05—0,08	Tief-Quarz, wie IIIa	Hoch-Quarz	wie IIIa
IVa	60—30	0,04—0,08	Tief-Quarz, Izn. verbreitert	Hoch-Quarz	kaum merklicher Effekt
IVb	< 10	0,04—0,08	Tief-Quarz, wie IVa	Hoch-Quarz	wie IVa
Va	60—30	0,03—0,05	Tief-Quarz ²⁾ , stark verbreiterte Izn.	Hoch-Quarz ³⁾	kein merklicher Effekt
Vb	< 10	0,03—0,05	Tief-Quarz ²⁾ wie Va	Hoch-Quarz ³⁾	wie Va

1) Izn. = Interferenzen.

2) Daneben noch Tieftemperatur-Cristobalinit in der Tief-Form.

3) Daneben noch Tieftemperatur-Cristobalinit in der Hoch-Form.

Die Kristallgrösse wurde röntgenographisch ermittelt.

Mahlen und Trennen

Gemahlen wurde in einer Achatkugelmühle nach Vorzerkleinerung im Diamantmörser, dem Mahlgut wurde etwas Äthylalkohol zugesetzt. Kornfraktionen bis herab zu $30\ \mu\text{m}$ wurden durch Sieben und Abschlämmen der Feinstanteile gewonnen, feinere Fraktionen durch Sedimentationsanalyse nach ANDREASEN.

4. DT- und Röntgenanalyse von feinstkristallinem Quarz

Die Annahme, dass die gestörten Randschichten beim Quarz nicht dicker als etwa $10\ \text{Å}$ sind, lässt einen deutlich wahrnehmbaren Einfluss erst bei Kristallitgrößen $< 1\ \mu\text{m}$ erwarten, was sich auch experimentell bestätigt fand. In Tabelle II sind die Ergebnisse einiger röntgenographischer Kristallitgrößenbestimmungen aus der Halbwertsbreite der Röntgeninterferenzen zusammengestellt. Die Werte wurden aus einem umfangreichen Untersuchungsmaterial herausgegriffen, das demnächst in einer anderen Zeitschrift veröffentlicht werden soll. In Tabelle 1 sind die ausgewählten Vorkommen beschrieben. Es ergab sich im Verlauf der Untersuchungen, dass der Quarz sehr vieler Hornsteine, Kieselschiefer, Feuersteine, Tone und Böden mittlere Kristallitgrößen von weniger als $0,1\ \mu\text{m}$ zeigt, dass man also bei diesen Vorkommen den Besonderheiten des kryptokristallinen Zustandes Rechnung tragen muss. Bei Vernachlässigung der Kristallitgrößenbestimmung begibt man sich in diesen Fällen sowohl der Möglichkeit, genaue quantitative Bestimmungen durchzuführen, als auch der Möglichkeit, Auskunft über das voraussichtliche Verhalten des untersuchten Stoffes, zum Beispiel dessen Reaktionsgeschwindigkeit zu gewinnen.

Die Kristallitgrößenbestimmung erfolgt in diesem Größenbereich am sichersten röntgenographisch. Da die Röntgenverfahren heute sehr weit entwickelt und sehr empfindlich sind, erweisen sie sich auch hinsichtlich der Nachweisbarkeit für feinstkristallinen Quarz der DTA als eindeutig überlegen.

Die Röntgenstrahlen werden an den ungestörten Innenpartien der Kristallite, dem Braggschen Gesetz folgend, gestreut, und sie erzeugen Interferenzen, die mit abnehmender Kristallitgröße zunehmend stark verbreitert sind. Die strukturell gestörten Randschichten beteiligen sich nicht an diesem Beugungsvorgang, sie verursachen eine diffuse Streuung und — ebenso wie die intakten Innenpartien — eine Schwächung der Röntgenstrahlen durch Absorption. Diese Schwächung spielt beim geringen

Absorptionsvermögen von SiO_2 kaum eine Rolle. Die diffuse Untergrundstreuung ist ebenfalls nicht stark, so dass die von den strukturell geordneten Bereichen herrührenden Interferenzen kaum verschleiert oder geschwächt werden. Dies bedeutet, dass im Röntgendiagramm die kristallinen Anteile gegenüber den ungeordneten Randschichten in der Nachweisbarkeit stark bevorzugt sind, solange das Röntgenbild nicht sehr sorgfältig durchfotometriert wird.

Die DTA erfasst Wärmetönungen in der Probe, und die Empfindlichkeit ist stark von Wärmeleitungsvorgängen abhängig (zum Beispiel DEEG, 1956). Die strukturell gestörten Volumenanteile von Quarz ergeben nur verschmierte oder — wie der Extremfall des Kieselglases zeigt — gar keine displaziven Umwandlungseffekte und damit auch keine Wärmetönungen. Auch in den Übergangsbereichen zwischen den Randschichten und dem geordneten Inneren sind die Umwandlungseffekte verschmiert. Wenn diese gestörten Volumenanteile gross sind, dann wird der DTA-Effekt derart stark verschleiert, dass er ohne besondere Massnahmen überhaupt nicht mehr wahrgenommen wird, obwohl ohne Zweifel im Material noch displazive Umwandlungen ablaufen (siehe weiter unten) und demzufolge auch Wärmetönungen auftreten.

Nach KEITH und TUTTLE (1952) ergeben Kieselschiefer und Hornsteine, die in gröberer Fraktion keinen DTA-Effekt zeigen, manchmal nach dem Feinstmahlen einen schwachen Effekt. Dies wird mit der Annahme erklärt, dass im weniger fein zerkleinerten Material ein kompliziertes System gegenläufiger Spannungen in den Quarzaggregaten die Umwandlungseffekte der einzelnen Kristallite verzerrt und zu verschiedenen Temperaturen verschiebt und dadurch den gesamten DTA-Effekt breit ausschmiert. Erst wenn beim Mahlen die einzelnen Kristallindividuen freigelegt werden, kann der DTA-Effekt wieder auftreten. Auf Grund mikroskopischer und elektronenmikroskopischer Untersuchungen wird als Grösse der einzelnen Kristallite 1 bis $17 \mu\text{m}$ angegeben. Diese Geräte sind aber in solch kleinen Dimensionen für sichere Kristallitgrössenbestimmungen wenig geeignet. Mit dem Lichtmikroskop befindet man sich an der Grenze des Auflösungsvermögens und die oft sehr gute Regelung lässt kryptokristalline Aggregate sogar als grobe „Kristallite“ erscheinen. Mit dem Elektronenmikroskop ist es unmöglich, zu entscheiden, ob die gemessene Grösse die Kristallit- oder die Korngrösse darstellt, solange man von dem gemessenen Teilchen nicht auch eine Beugungsaufnahme macht.

Bei eigenen Versuchen zeigte sich stets ein deutlicher DTA-Effekt, wenn die röntgenographisch ermittelte Kristallitgrösse etwa 0,5 bis $1 \mu\text{m}$

überstieg, während darunter nur noch schwache und breit ausgeschmierte Effekte auftraten. Zeigte ein bestimmtes Vorkommen in der Kornfraktion zwischen 60 und 30 μm keinen DTA-Effekt, dann änderte auch Feinmahlen (alle Teilchen $< 10 \mu\text{m}$) nichts an diesem Verhalten. In Tabelle 2 sind einige charakteristische Versuchsergebnisse zusammengestellt. Dörentruher Quarzmehl wurde in den Kornfraktionen zwischen 60 und 30 μm und $< 10 \mu\text{m}$ untersucht. Die feinere Fraktion ergab etwas vergrößerte Halbwertsbreite der Röntgeninterferenzen, woraus eine mittlere Kristallitgröße von 0,5 bis 0,7 μm berechnet wurde. Diese Fraktion ergibt mit der DTA (Fig. 1, Kurve Ib) einen etwas schwächeren Effekt

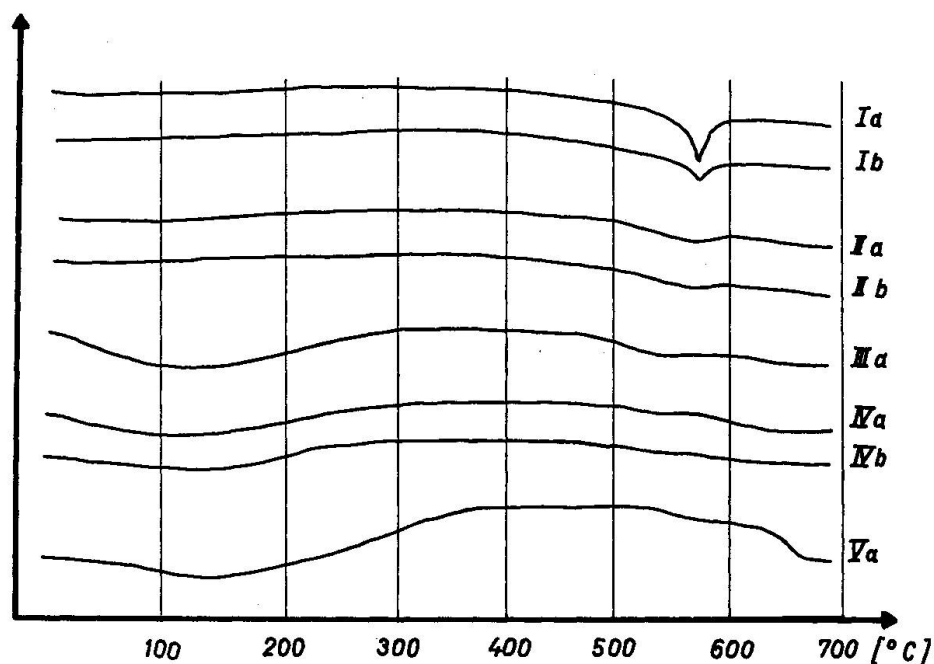


Fig. 1. DTA-Kurven von Quarzproben verschiedener Korn- und Kristallitgröße (nach Tabelle I und II).

bei 570° C als die grobe Fraktion (Kurve Ia). Chaledon von Grönland ergab in beiden Fraktionen eine mittlere Kristallitgröße von 0,1 bis 0,25 μm und in beiden Fällen einen breit verschmierten schwachen DTA-Effekt mit dem Maximum bei etwa 560° C (Kurven IIa und IIb). Feuerstein von der Insel Amrum hatte eine mittlere Kristallitgröße von 0,05 bis 0,08 μm und zeigte einen nur schwach erkennbaren DTA-Effekt mit dem Maximum bei etwa 550° C (Kurve IIIa). Zwischen der gemessenen mittleren Kristallitgröße und der Verschiebung des Maximums des DTA-Effektes lässt sich aber auf Grund der bisherigen Ergebnisse keine eindeutige Beziehung herstellen; denn in anderen Fällen lagen die Ma-

xima, deren Festlegung keineswegs frei von Willkür ist, bei höheren Temperaturen. Ähnlich wie der Feuerstein verhielt sich ein Kulmkiesel-schiefer aus dem hessischen Hinterland, dessen mittlere Kristallitgröße zu 0,04 bis 0,08 μm bestimmt wurde (Kurven IVa und IVb). Durchkieselte Weichbraunkohle von Wackersdorf (ERNST, FORKEL, v. GEHLEN 1958) bestand im untersuchten Stück zum überwiegenden Teil aus stark fehlgeordnetem und kryptokristallinem Tieftemperatur-Cristobalit und aus kryptokristallinem Quarz (mittlere Kristallitgröße 0,03 bis 0,05 μm). In der DTA zeigte sich in weit stärkerem Masse als bei den anderen feinstkristallinen Proben das Abweichen der Basislinie, wodurch sich ein eventuell vorhandener schwacher Quarzeffekt der Beobachtung ganz entzieht. Alle Proben zeigten, soweit das bei den teilweise stark verbreiterten Interferenzen mit Sicherheit festzustellen war, gegenüber dem Röntgendiagramm von grobem Dörentruper Quarzmehl weder in der

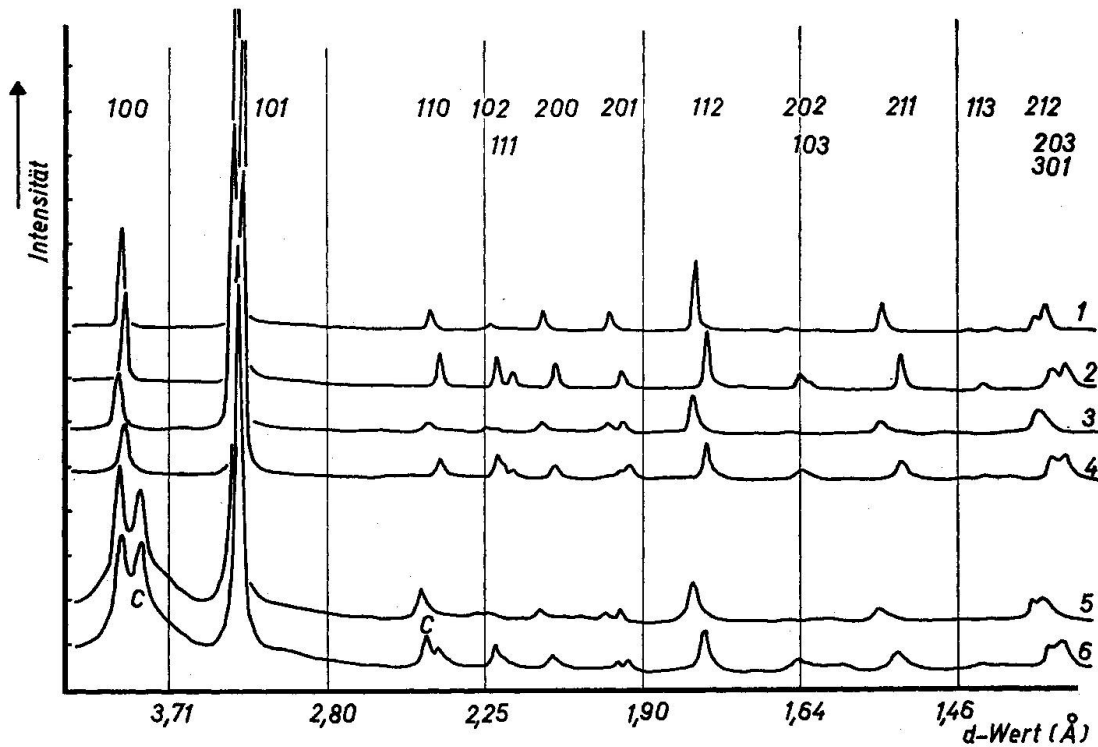


Fig. 2. Röntgenaufnahmen von Quarz (Zählrohrgoniometer), bei 20 und 600° C.

- 1 = Dörentruper Quarzmehl bei 600° C
- 2 = Dörentruper Quarzmehl bei 20° C
- 3 = Feuerstein, Amrum bei 600° C
- 4 = Feuerstein, Amrum bei 20° C
- 5 = durchkieselte Weichbraunkohle von Wackersdorf bei 600° C
- 6 = durchkieselte Weichbraunkohle von Wackersdorf bei 20° C
- C = Interferenzen von Tieftemperatur-Cristobalit

Lage noch im Intensitätsverhältnis der Interferenzen Abweichungen, woraus sich ergibt, dass der Quarz, bis auf die Störungen in den Randschichten, auch in den feinstkörnigen Fraktionen strukturell unverändert ist.

Hoss (1959) hatte schon gezeigt, dass man selbst dann, wenn die DTA keinen Effekt mehr zeigt, röntgenographisch die Quarzumwandlung nachweisen kann. Durch eigene Untersuchungen mit einer Heizkamera konnte dieser Befund bestätigt werden, und selbst extrem feinkörniges Material wie das von Wackersdorf zeigte noch deutlich die Umwandlung (Fig. 2). — Nach Hoss (1959) sollte man zur Beurteilung des Umwandlungsverhaltens feinstkristalliner Quarzvorkommen die $(10\bar{1}1)$ -Interferenz bei $d = 4,25 \text{ \AA}$ heranziehen. Bei „schlecht kristallinem“ (d. h. nach der in dieser Arbeit vertretenen Auffassung: bei kryptokristallinem Quarz) soll diese Interferenz nach kleineren Beugungswinkeln hin einen diffusen Schwärzungshof zeigen. Dieser Befund konnte durch eigene Untersuchungen aber nicht bestätigt werden. Für eine erste grobe Beurteilung kryptokristalliner Quarzvorkommen ist dagegen das Interferenzdublett $(20\bar{2}3)$ und $(30\bar{3}1)$ bei $d = 1,375$ und $1,372 \text{ \AA}$ geeignet. Ist dieses Dublett in einer Guinierkamera mit 114,6 mm Kammerdurchmesser sauber getrennt, dann liegt grobkristalliner Quarz vor (Typ Dörentruper Quarzmehl), der einen deutlichen und scharfen DTA-Effekt ergibt. Sind beide Interferenzen so diffus, dass sie sich überlappen, dann liegt kryptokristalliner Quarz vor (Typ Feuerstein von Amrum), dessen DTA-Effekt nur schwach und breit ausgeschmiert oder gar nicht mehr erkennbar ist.

* * *

Die Versuche wurden im Max-Planck-Institut für Silikatforschung in Würzburg durchgeführt. Fräulein Margot Herrfeldt danke ich für die Mithilfe bei den Röntgenuntersuchungen, Herrn G. Griesshammer für die DTA-Untersuchungen.

* * *

Nach Abschluss des Manuskriptes wurden auf Anregung von Herrn Dr. J. WEBER, Eidgenössische Materialprüfungsanstalt, Zürich, noch folgende Versuche durchgeführt:

Bergkristall vom St.-Gotthardgebiet wurde einmal in der Kornfraktion zwischen 60 bis 100 μm gegen Al_2O_3 als Bezugssubstanz differentialthermoanalytisch untersucht, zum andern wurde das gleiche Material gegen eine gleiche Menge Bergkristall gefahren, dessen Korngrösse $< 5 \mu\text{m}$ war. Das Ergebnis zeigt Fig. 3. Quarz gegen Al_2O_3 ergibt, wie

zu erwarten, einen gut ausgeprägten, scharfen Effekt bei 570° C. Aber auch die Kurve „grober Quarz gegen feinen Quarz“ zeigt einen deutlichen Effekt, was unter der Voraussetzung gleicher Wärmeleitungsverhältnisse nicht der Fall sein sollte, wenn die Wärmetönungen in beiden Proben gleich wären. Fig. 3 zeigt auch, dass beim ersten Lauf „Quarz gegen Quarz“ (Kurve 2) die Basislinie stark von der Horizontalen abwich, während sich beim zweiten Lauf (Kurve 3) ein wesentlich gestreckterer Kurvenzug ergab, was auf einen Ausgleich der Packungsverhältnisse in Probe und Bezugssubstanz hindeutet. Diese Experimente zeigen, dass im Zeitpunkt der displaziven Umwandlung von Quarz die Wärmetönung in der groben Kornfraktion grösser ist als in der feinen, was mit den Untersuchungsergebnissen gut übereinstimmt, die im vorhergehenden Text mitgeteilt wurden.

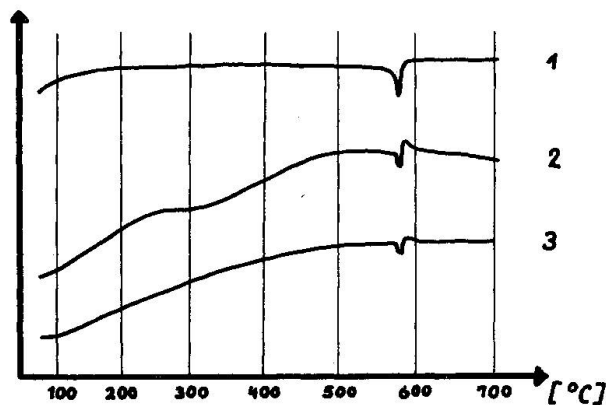


Fig. 3. DTA-Kurven von Bergkristall aus dem St. Gotthardgebiet.

- 1 = Fraktion 60 bis 100 μm gegen Al_2O_3 ,
- 2 = Fraktion 60 bis 100 μm gegen Fraktion $< 5 \mu\text{m}$,
- 3 = wie 2, zweite Fahrt.

Literatur

- ALEXANIAN, C. (1956): Mesure de l'épaisseur de la couche dite „amorphe“ du quartz par la diffraction des électrons. *C. R. Acad. Sc.* 242, 2154—2157.
- BECKER, F. und SCHRÄMLI, W. (1960): Portlandzement im Lichte neuerer Anschauungen der Festkörperchemie. *Zement-Kalk-Gips* 13, 222—226.
- BRINDLEY, G. W. and UDAGAWA, S. (1959): Sources of error in x-ray determination of quartz. *J. Amer. Ceram. Soc.* 42, 643—644.
- DEEG, E. (1956): Grundlagen zur theoretischen Behandlung der Differentialthermoanalyse. Folgerungen für die Praxis. *Ber. dtsh. keram. Ges.* 33, 321—329.
- DEMPSTER, D. B. and RITCHIE, P. D. (1952): Surface layers on quartz. *Nature* 169, 538—539.

- Dtsch. Keram. Ges. Fachausschuss-Ber. Nr. 12 (1958): Vergleichende Prüfung der Verfahren zur quantitativen Mineralanalyse bei Tonen und Kaolinen.
- DIETZEL, A. und TOBER, H. (1953): Über Zirkonoxyd und Zweistoffsysteme mit Zirkonoxyd. Ber. dtsh. keram. Ges. 30, 47—61.
- MCDOWALL, J. and VOSE, W. (1952): Anomalous properties of quartz. *Nature* 170, 366.
- ERNST, TH., FORKEL, W. und v. GEHLEN, K. (1958): Zur Entstehung der Braunkohlenquarzite von Wackersdorf (Oberpfalz). *Geol. Bl. N.-O.-Bayern* 8, 24—33.
- FIELDS, M. (1952): Abnormal thermal behaviour of α -quartz from some New Zealand soils. *Nature* 170, 366—367.
- FLÖRKE, O. W. (1955): Strukturanomalien bei Tridymit und Cristobalit. *Ber. dtsh. keram. Ges.* 32, 369—381.
- (1957): Über die Röntgen-Mineralanalyse und die thermische Ausdehnung von Cristobalit und Tridymit und über die Zusammensetzung von Silikamassen. *Ber. dtsh. keram. Ges.* 34, 343—353.
- FOLK, R. L. and WEAVER, O. E. (1952): A study of the texture and composition of chert. *Amer. J. Sc.* 250, 498—510.
- GRIMSHAW, R. W. (1953): The quantitative estimation of silica minerals. *Clay Mineral Bull.* 2, 2—7.
- HEAVENS, O. S. (1953): Surface layer on crystalline quartz. *Acta Cryst.* 6, 571—572.
- HOSS, H. (1957): Untersuchungen über die Petrographie kulmischer Kieselschiefer. *Beitr. Mineral. Petrogr.* 6, 59—88.
- (1959): Nachtrag zu den Untersuchungen über die Petrographie kulmischer Kieselschiefer. *Beitr. Mineral. Petr.* 6, 248—260.
- JAGODZINSKI, H. (1958): Phasenbegriff und Kristallstruktur bei Phasenumwandlungen. *Fortschr. Mineral.* 36, 89—91.
- (1959): Struktur und Phasenbegriff in Mischkristallen. *Beitr. Phys. Chem.* 20. Jahrdht. 188—209.
- JAGODZINSKI, H. und HOFMANN, E. G. (1955): Eine neue, hochauflösende Röntgenfeinstrukturanlage mit verbessertem, fokussierendem Monochromator und Feinfokusröhre. *Z. Metallkde.* 46, 601—610.
- KEITH, M. L. and TUTTLE, O. F. (1952): Significance of variation of the high-low-inversion of quartz. *Amer. J. Sc., Bowen Vol.*, 203—280.
- NAGELSMIDT, G., GORDON, R. L. and GRIFFIN, O. G. (1952): *Nature* 169, 539—540.
- WADDAMS, A. (1958): The dependence of dissolution on the presence of vacancies in the quartz lattice. *Research* 11, 370—372.
- WEYL, W. A. (1952): Atomistic interpretation of the mechanism of solid state reactions and of sintering. *Ceramic Age* 60, No. 5, 28—38.
- ZIMMERMANN, R. A. (1955): Studien über das unterschiedliche DTA-Verhalten charakteristischer Quarzite. Vergleich zwischen mineralogischem Bild und Umwandlungsverhalten. *Diplomarb. Bergakad. Clausthal.*

Manuskript eingegangen am 14 April 1961.