

Differentialthermoanalyse von Vesuvian

Autor(en): **Peters, Tjerk**

Objektyp: **Article**

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

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

Heft 2

PDF erstellt am: **24.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-31906>

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.

Differentialthermoanalyse von Vesuvian

Von *Tjerk Peters* (Bern¹⁾)

Mit 5 Textfiguren

Abstract

The thermal disintegration of some specimens of idocrase were studied by differential thermal analyses, thermobalance and X-ray diffraction. The disintegration and rekristallisation into grossularite, melilite and an anorthite-like substance take place in two steps and are strongly influenced by particle size. In addition the effect of moistening the freshly ground idocrase was studied. Interpretations are given for both phenomena.

Bei Untersuchungen an Mineralien aus der Totalp-Serpentinmasse bei Davos zeigte Vesuvian ein ganz anderes thermisches Verhalten als bisher in der Literatur angegeben wurde, so dass sich eine genauere Analyse aufdrängte. Es wurden gleichzeitig auch Vesuviane anderer Vorkommen, nämlich vom Vesuv und aus dem Oberhalbstein untersucht.

Optische und makroskopische Beschreibung der Proben

Vesuvian I, aus der Totalp-Serpentinmasse (Koord.: 780.245/189.505). Er ist makroskopisch grün und wächst auf feinsten Klüften von linsenartig im Serpentin liegendem Granat-Pyroxenit. Es wurden folgende Lichtbrechungen gemessen:

$$n_x = 1,715 \pm 0,002 \quad n_z = 1,720 \pm 0,002 \quad \Delta = 0,005 \pm 0,002$$

Seine Interferenzfarben sind stark anomal, und er ist schwach zweiachsig positiv. Es handelt sich nach WINCHEL (1951) um die Varietät Wiluit.

¹⁾ Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Bern, Tonlabor.

Vesuvian II, aus der Umgebung von Stalvader im Oberhalbstein (Koord.: 769.400/150.010). Man findet dort am Kontakt von Serpentin mit Kalkschiefern, noch im Serpentin, Granat, Klinochlor, Zoisit und makroskopisch gelben Vesuvian. Am letzteren wurden folgende Lichtbrechungen gemessen:

$$n_x = 1,726 \pm 0,002 \quad n_z = 1,731 \pm 0,002 \quad \Delta = 0,005 \pm 0,002$$

Er zeigt ebenfalls stark anomale Interferenzfarben und ist schwach zweiachsig negativ.

Vesuvian III, vom Vesuv, aus der Sammlung des Mineralogisch-petrographischen Institutes der Universität Bern. Er ist makroskopisch rotbraun und hat die folgenden Lichtbrechungen:

$$n_x = 1,714 \pm 0,002 \quad n_z = 1,720 \pm 0,002 \quad \Delta = 0,006 \pm 0,002$$

Er ist optisch einachsig negativ, und es wurden keine anomalen Interferenzfarben beobachtet.

Die Röntgenaufnahmen aller drei Proben sind praktisch identisch.

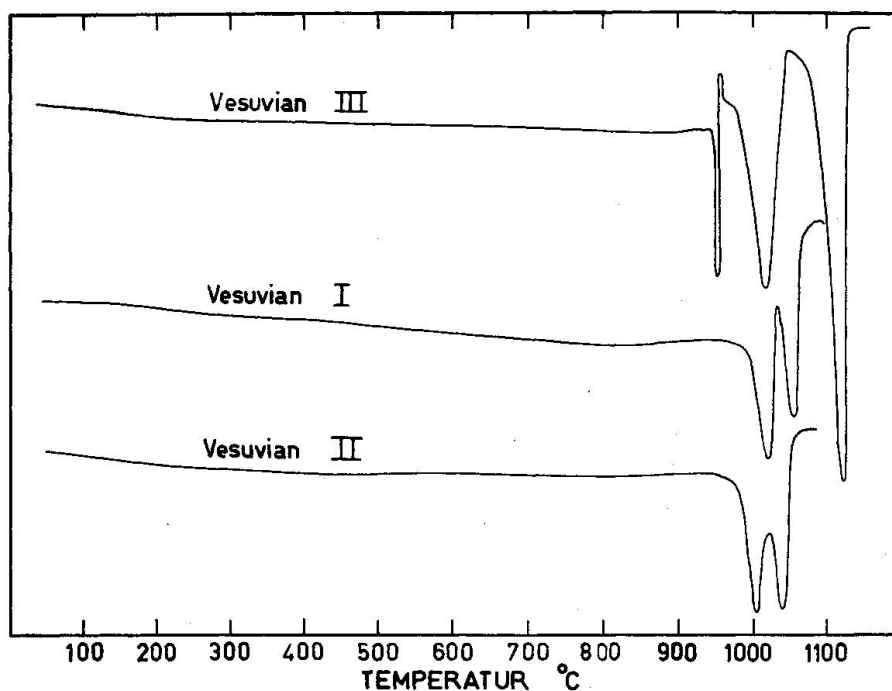


Fig. 1. DTA-Kurven von drei verschiedenen Vesuvianen: Vesuvian I aus der Totalp-Serpentinmasse, Vesuvian II aus dem Oberhalbstein, Vesuvian III vom Vesuv. (Nur die Probe Vesuvian III wurde über den Schmelzpunkt erhitzt.)

Methodisches

1. Differentielle Thermoanalyse

Ca. 250 mg Probe werden in die eine Bohrung des runden Ni-Probebehälters eingefüllt (Durchmesser des ganzen Probebehälters 1,75 cm). In eine zweite Bohrung wird Al_2O_3 als Vergleichssubstanz gebracht; die Differenz der Temperatur dieser beiden Substanzen wird mit Chromel-Alumel-Thermoelementen gemessen. Ein drittes Loch im Probebehälter dient zu dessen Temperaturmessung mit einem Pt-PtRh-Thermoelement. Die Registrierung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Vergleichssubstanz geschieht photographisch (JÄGER und SCHILLING, 1956). Im allgemeinen wird mit 9°C pro Minute linear aufgeheizt. Eine besondere Einrichtung ermöglicht in kontrollierter Atmosphäre zu arbeiten. Alle hier beschriebenen Aufnahmen wurden in Stickstoff gemacht. Vergleichsaufnahmen in Luft und in Sauerstoff ergaben aber dieselben Effekte.

2. Thermogravimetrie

Von Vesuvian I und III wurden mit einer Thermowaage nach Chevenard die Gewichtsverlustkurven in Stickstoff bis 1060°C aufgenommen. Da bis zu dieser Temperatur nur 1,3% Gewichtsverlust aufgetreten war und Vesuvian nach seiner theoretischen Formel und den meisten chemischen Analysen etwa 3% Wasser als OH-Gruppen enthalten sollte, wurden die Proben, wiederum in Stickstoff, während 5 Stunden im Tiegelofen auf einer Temperatur von 1150°C gehalten. Das allerletzte OH-Wasser wurde endlich beim Erhitzen in einem Knallgasgebläse abgegeben. Die Gewichtsverlustkurve der Thermowaage konnte so einigermaßen ergänzt werden (Fig. 3).

3. Röntgenographische Untersuchung

Pulveraufnahmen wurden mit FeK_α -Strahlung in einer Debye-Scherrer-Kamera (Durchmesser 9 cm) und in einer Guinier-Kamera nach de Wolff gemacht. Die Intensitäten der Linien wurden photometrisch bestimmt. Einkristallaufnahmen mit einem Rinsky-Retigraphen und einer Drehkamera ermöglichten die Indizierung der wichtigsten Linien der Pulveraufnahmen. Der Versuch, von einem bis 970°C erhitzten Einkristall eine Drehaufnahme herzustellen scheiterte, da der Kristall durchs Erhitzen offensichtlich in zahllose kleinste Bereiche aufgeteilt wurde, also eine Mosaikstruktur bildete und so ein Debye-Scherrer-Diagramm erzeugte.

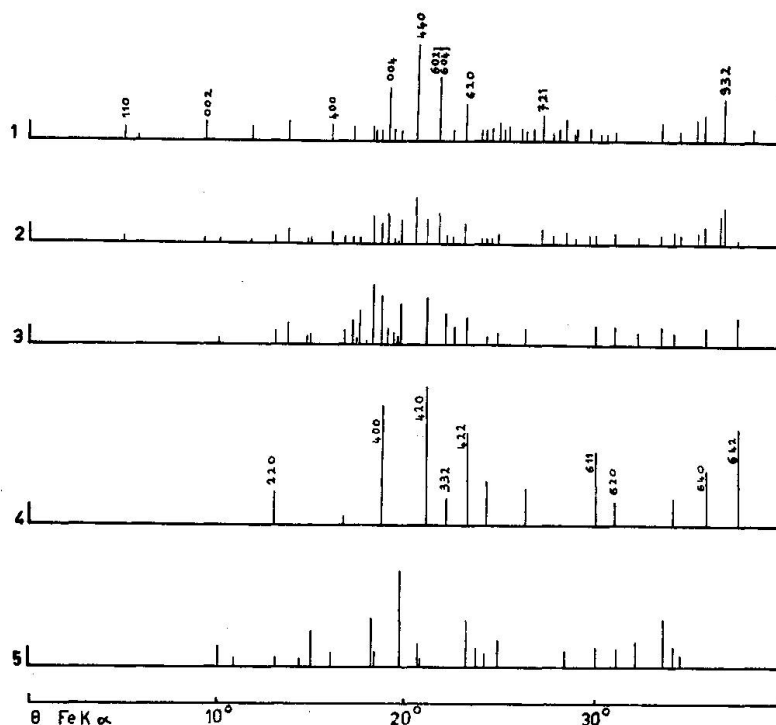


Fig. 2. Strichdiagramme aus Pulveraufnahmen mit einer Guinier-Kamera nach de Wolff. Nr. 1: Vesuvian III; Nr. 2: Vesuvian III, erhitzt bis 970° C; Nr. 3: Vesuvian III erhitzt bis 1060° C; Nr. 4: Grossular (Zermatt) zum Vergleich; Nr. 5: Gehlenit (Tirol) zum Vergleich.

Ergebnisse

Im folgenden sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen an Vesuvian aufgeführt. Zuerst wird das allgemeine thermische Verhalten dargestellt, dann folgen die Ergebnisse von Untersuchungen über den Einfluss der Korngrösse auf die DTA-Kurven. Zum Schluss ist ein Effekt angeführt, der auftritt, wenn eine frisch gemahlene Probe benetzt wird.

1. Allgemeines thermisches Verhalten

In Fig. 1 sind die drei DTA-Kurven der drei untersuchten Vesuvian-typen zusammengestellt. Um vergleichbare Kurven zu erhalten, wurden die Proben gleich lang (20 Min.) in einem automatischen Mörser pulverisiert. In dem so erhaltenen Pulver überwiegt, wie wir durch Sieben und mit einer Sedimentationswaage feststellten, die Korngrösse um 40 μ . Der Vesuvian III wurde bis über das Schmelzen der Masse erhitzt; das Aufgeschmolzene setzte sich aber nach dem Erkalten so stark an Probebehälter und Probeträger fest, dass beide unbrauchbar wurden. Bei den übrigen Aufnahmen vermied man deshalb eine Aufschmelzung und er-

hitzte nur bis 1100°C . Da im Prinzip die Kurven für die verschiedenen Vesuviane gleich aussehen, beschränken wir uns für die allgemeine Betrachtung auf die Kurve des Vesuvians III. Bis etwa 950°C zeigt die Kurve keine Reaktionen. Erst nach 950°C tritt eine starke, scharfe endotherme Reaktion auf, mit einem Minimum bei etwa 960°C , der direkt ein exothermer Peak anschliesst. Diesem folgt wiederum sofort ein endothermer und ein exothermer Effekt; des ersteren Minimum liegt auf etwa 1020°C , des letzteren Maximum um 1050°C . Den Abschluss bildet ein dritter, sehr starker endothermer Peak mit einem Minimum bei etwa 1125°C . Um die einzelnen Reaktionen erklären zu können, wurden weitere Proben des Vesuvians III stufenweise in der DTA-Apparatur erhitzt. Nach jedem Kurvenausschlag wurde das Ganze wieder abgekühlt und eine Probe zum Röntgen entnommen (vgl. Fig. 2). Zum Abkühlen wurde der Probehälter einfach aus dem Ofen gezogen.

Das Röntgendiagramm der bis 920°C erhitzten Probe ist dem des Ausgangsmaterials vollkommen gleich. Im Pulverdiagramm der bis 970°C erhitzten Probe, das erste Minimum und Maximum ist also knapp durchlaufen, erscheinen zwischen den bedeutend schwächer gewordenen Vesuvianlinien eine Anzahl weiterer Reflexe: Die meisten gehören zu Granat und Melilith, einige wenige übrigbleibende Linien könnten von Anorthit herrühren (siehe hierfür Nr. 2, Nr. 4 und Nr. 5 von Fig. 2). Die aus den Granatlinien berechnete Gitterkonstante ist diejenige des Grossulars, was auch einleuchtend ist, sind doch Vesuvian und Grossular chemisch und strukturell eng verwandt (WARREN and MODELL, 1935). Die erste endotherme und exotherme Reaktion gibt also an, dass *ein Teil* des Vesuviangitters zerstört wird (endotherme Reaktion) und rekristallisiert (exotherme Reaktion). Nach der zweiten endothermen und exothermen Reaktion, also bei 1060°C war der gesamte Vesuvian zerfallen und rekristallisiert: Auf dem Röntgenfilm (Nr. 3 von Fig. 2) sind die Vesuvianlinien (Nr. 1) verschwunden, die Linien von Granat, Melilith und dem nicht ganz sicheren Anorthit dagegen verstärkt.

Gleichzeitig mit dem totalen Zerfall des Vesuvians müssen auch sämtliche OH-Gruppen aus dem Gitter ausgeschlossen werden. Wie man auf der thermogravimetrischen Kurve sieht (Fig. 3), nimmt der Gewichtsverlust bei dieser Temperatur auch stufenartig zu, da das freigewordene OH als Wasser abgegeben wird. Natürlich werden schon vor dieser Reaktion immer etwas OH-Gruppen aus den Randpartien der Körner abgegeben, die dann auch einen gewissen steten Gewichtsverlust schon vor 1010°C erzeugen.

Die letzte, sehr grosse endotherme Reaktion wird durch das Schmel-

zerf der Probe verursacht: Röntgenaufnahmen der sehr rasch abgekühlten Schmelze zeigen nur einige breite Bänder; es handelt sich demnach um eine glasartige Substanz. Kühlt man aber langsamer ab, dann findet man im Pulverdiagramm Linien von Quarz und Melilith; diese zwei Mineralien werden ja auch häufig in künstlichen Schlacken gefunden.

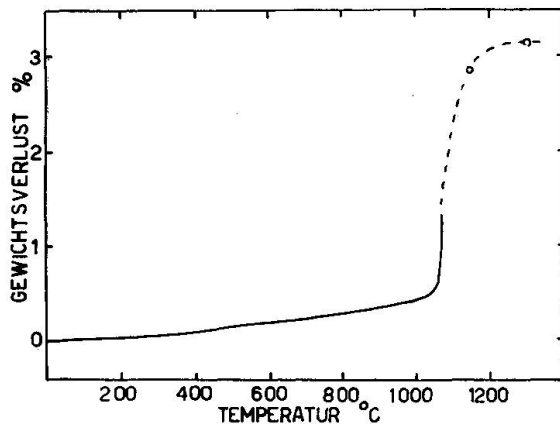


Fig. 3. Gewichtsverlustkurve von Vesuvian III: Die Kurve der Thermo- waage bis 1060° C wurde durch zwei weitere Punkte einigermaßen ergänzt (gestrichelte Linie).

Die hier erhaltenen Resultate seien im folgenden noch kurz mit denjenigen von McLAUGHLIN (in MacKENZIE, 1957) verglichen: McLAUGHLIN nimmt an, dass die Abgabe des OH-Wassers zwischen 572° C und 845° C erfolgt, was in seiner Kurve durch einige schwache endotherme Reaktionen zum Ausdruck kommen soll. Unsere thermogravimetrische Aufnahme zeigt aber eindeutig, dass der Hauptteil von OH-Wasser erst nach 1030° C abgegeben wird, so dass seine Annahme nicht stimmen kann. Ferner findet er oft bei etwa 850° C einen scharfen exothermen Ausschlag, den er als Rekristallisation einer amorphen Substanz deutet. Vielleicht wäre dieser Effekt mit unserer exothermen Reaktion auf etwa 970° C zu vergleichen, wo wir, wie beschrieben, im wesentlichen eine Granat- und Melilithbildung feststellen konnten. Eine grosse endotherme Reaktion, die in seiner Kurve bei etwa 1020° C anfängt, interpretiert er als den Beginn der Aufschmelzung. Nach unseren Untersuchungen fängt das Schmelzen bedeutend später an; das Minimum des hierdurch erzeugten Ausschlages scheint aber fast auf derselben Temperatur zu liegen: Die zwei Reaktionen, der totale Gitterzerfall unter Granat- und Melilithbildung einerseits und das Aufschmelzen andererseits, die wir klar getrennt fanden, scheinen bei McLAUGHLIN zusammenzufallen.

Die Kurven des Vesuvians I und II zeigen geringfügige Abweichungen, die durch einen etwas verschiedenen Chemismus bedingt sein können, was ja auch in den verschiedenen optischen Eigenschaften zum Ausdruck kommt.

2. Einfluss der Korngrösse

Verschiedene Anzeichen deuteten nun auf einen beträchtlichen Einfluss der Korngrösse der Vesuvianprobe auf seine DTA-Kurve; deshalb wurde ein grosser Einkristall mechanisch in verschiedene Korngrössen-

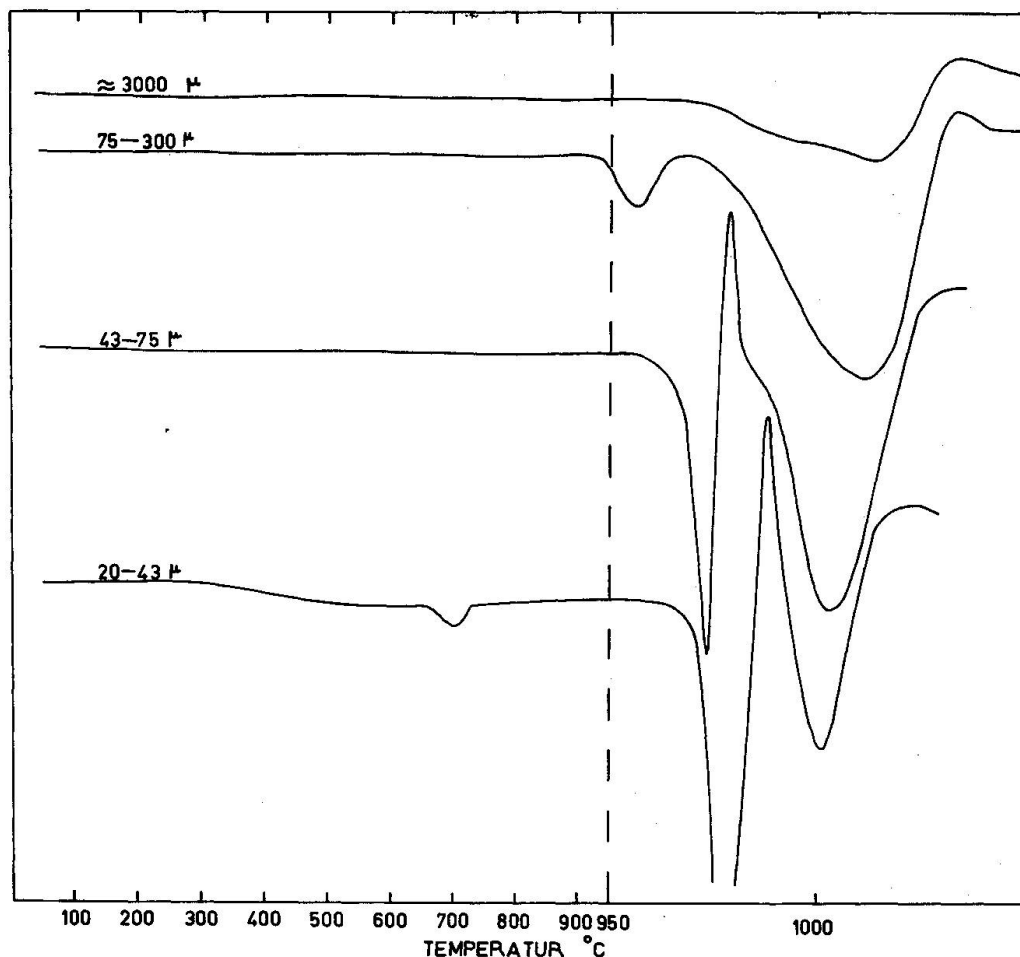


Fig. 4. DTA-Kurven verschiedener Korngrössen von Vesuvian III in N₂-Atmosphäre.

klassen zerkleinert. Die Aufnahme der Korngrösse von $\approx 3000 \mu$ wurde mit einem einzelnen Stück verwirklicht, das oben auf das Thermoelement gelegt wurde. Es wog gegenüber der normalen Einfüllmenge von 200–250 mg allerdings nur etwa 30 mg; seine Ausschläge auf der DTA-Kurve waren gleichwohl aber recht gross, was übrigens auch gut mit Untersuchungen von SCHEDLING (mündliche Mitteilung²⁾) übereinstimmt. Die Korngrössenklassen 75–300 μ und 43–75 μ wurden durch

²⁾ Vortrag SASTE, 25. Nov. 1960 in Bern.

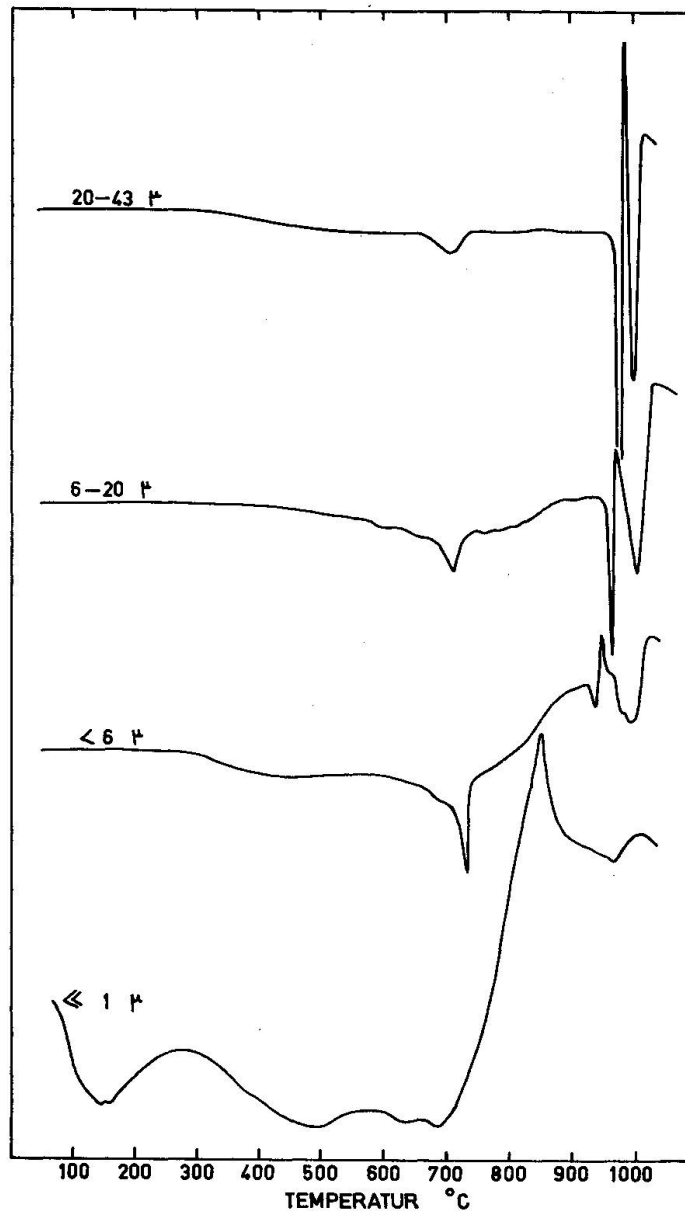


Fig. 5. DTA-Kurven verschiedener Korngrößen von Vesuvian III in N_2 -Atmosphäre.

Sieben, die Fraktionen 20—43 μ , 6—20 μ und < 6 μ durch Schlämmen erhalten. Eine weitere allerfeinste Fraktion wurde hergestellt, indem man einen Teil der Fraktion < 6 μ in einem automatischen Achatmörser 12 Stunden lang mahlte. Die DTA-Kurven der verschiedenen Korngrößenklassen des Vesuvians III sind in Fig. 4 und Fig. 5 zusammengestellt. Die Unterschiede sind augenfällig: deutlich sieht man, wie bei abnehmender Korngröße der endotherme Peak bei etwa 950° C gegenüber dem endothermen Peak bei etwa 1020° C zunimmt (Fig. 4); bei

der obersten Kurve, der des einzelnen Stückes, fehlt ersterer überhaupt. In der Korngrösse 75—300 μ ist er vorhanden, aber sehr klein im Verhältnis zum zweiten bei 1020° C. In der nächstkleineren Korngrössenklasse wird die erste Reaktion dann sehr beträchtlich.

Bei den ganz kleinen Korngrössen endlich fehlt eine deutliche endotherme Reaktion überhaupt; auch die erste Reaktion ist kaum mehr zu erkennen, obschon sie eigentlich hier am grössten sein sollte. Wir können aber annehmen, dass bei so feinen Körnchen das Mahlen im Mörser die Struktur so stark zerstört hat, dass kaum mehr ein deutlicher endothermer Zerfallspunkt des Gitters festzustellen ist. Röntgenaufnahmen dieser feinsten Fraktionen zeigen auch eine erhebliche Verbreiterung der Linien. Dass die erste exotherme Reaktion, die ja eine Rekristallisation verkörpert, noch immer deutlich ist und sogar etwas früher auftritt, versteht sich von selber. Der schon vor 100° C beginnende endotherme Peak der allerfeinsten Fraktion gibt eine normale Abgabe von hygroskopischem Wasser an: Ein so feines Pulver ist immer hygroskopisch und saugt auch an Luft unvermeidlich etwas Wasser auf. Gibt man anstelle einer Probe sehr fein pulverisierte Vergleichssubstanz, in unserem Falle feinstes Al_2O_3 , in den DTA-Ofen, so findet man jenen endothermen Peak ebenfalls, obschon eigentlich überhaupt keine Ausschläge auftreten sollten. Auch hier hat das feine Pulver Wasser aus der Luft aufgesogen.

Nachdem wir gesehen haben, was die Reaktionen im höheren Temperaturbereich bedeuten und wie sie korngrössenabhängig sind, sei im folgenden versucht, hierfür eine Erklärung zu geben: Ein Kristall wird durch Mahlen etc. in seinem Äusseren stark zerrüttet, so dass um einen verhältnismässig gesunden Kern eine gestörte „Schale“ liegt. Erhitzen wir nun einen solchen Kristall, in unserem Falle also einen Vesuvian, so werden die nicht allzu stark gebundenen OH-Gruppen aus dem schon sehr zerrütteten Gitter der „Schale“ früher abgegeben als aus dem intakten Inneren. Der Zerfall und die Neugruppierung der „Schale“ wird bei einer etwas niedrigeren Temperatur stattfinden, als der Zerfall und die Neugruppierung des Inneren: Zwei Paare von je einem endothermen und einem exothermen Peak folgen sich kurz aufeinander, überschneiden sich zum Teil, und so entstehen die im höheren Temperaturbereich etwas komplizierten und stark verschiedenen Kurven. Die äussere mechanisch gestörte „Schale“ hat bei jedem Vesuviankorn ungefähr dieselbe Dicke, sind doch die Beanspruchungen, die an sie gestellt werden, immer etwa dieselben. Mit der Korngrösse ändert demnach der Inhalt der „Schale“ im Verhältnis zum Inhalt des Kerns. In einem gros-

sen Korn werden die Reaktionen der „Schale“ von denjenigen des Kernes übertönt, in einem ganz kleinen dagegen liegen die Verhältnisse umgekehrt.

Die Dicke der „Schale“ könnte übrigens, falls die hier angegebene Erklärung stimmt, ganz grob aus der thermogravimetrischen Kurve (Fig. 3) berechnet werden. Wir nehmen an, dass der anhaltende geringe Gewichtsverlust bis 1010° C durch die Abgabe der OH-Gruppen aus der „Schale“ bedingt wird; der stufenartige Anstieg der Kurve nach dieser Temperatur gibt die Abgabe der OH-Gruppen aus dem bisher noch intakten „Kern“. Die hieraus berechnete Dicke der „Schale“ würde etwa 2 μ betragen.

3. Einfluss des Benetzens

In den Kurven der Fraktionen unter 43 μ (Fig. 5) erscheint bei etwa 710° C ein deutlicher endothermer Peak, der bei feinerer Körnung grösser wird. Da nur die Fraktionen unter 43 μ durch Schlämmen, in Wasser, voneinander getrennt wurden, lag die Vermutung nahe, dass die Reaktion hiermit im Zusammenhang sei. Um dies zu prüfen, wurden weitere DTA-Aufnahmen von Proben feiner 43 μ gemacht, wobei die einen nach dem Mahlen nicht, die anderen wohl mit Wasser in Berührung gebracht wurden. Erstere zeigten nie eine Reaktion bei 710° C, bei den letzteren dagegen fehlte sie nie. Wir nehmen an, dass die durch das Zerreiben freigewordenen Bindungen in Wasser sofort OH-Gruppen anziehen, welche dann bei etwa 710° C wieder als Wasser abgegeben werden. Je feiner die Körnung ist, desto grösser ist auch die Menge des aufgenommenen OH und damit der Peak bei 710° C.

Zum Schluss danke ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Niggli, für sein förderndes Interesse und die Überprüfung dieser Arbeit.

Literatur

- JÄGER, E. und SCHILLING, S. (1956): Zum Selbstbau einer Apparatur zur differentiellen Thermoanalyse. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 36/2.
- MACKENZIE, R. C. and MILNE, A. A. (1953): The Effect of Grinding on dry Micas. Min. Mag. 30.
- MCLAUGHLIN, R. J. W. (1957): In Differential Thermal Investigation of Clays. R. C. MacKenzie editor. Mineralog. Soc. London.
- WINCHELL, A. N. and H. (1951): Elements of optical Mineralogy. J. Wiley and Sons. New York.
- WARREN, B. E. and MODELL, D. I. (1931): The structure of Vesuvianite. Z. f. Krist. 78, 5/6.

Manuskript eingegangen am 15. Mai 1961.