Das Ausdehnungsverhalten von Quarziten und Sandsteinen unter dem Einfluß von Wärme

Von K. Kohler, Berlin

(Die Ursachen für erhöhte Dilatation und Kontraktion bei Wärmezufuhr am Einkristall und polykristallinen Aggregat; Diskussion der mechanisch registrierbaren Volumeffekte im Hinblick auf die Kornverbandseinflüsse; thermische Untersuchungen an dilatometrisch ungeregelten Quarziten und Sandsteinen; Einflüsse der Dimensionierung des Prüfkörpers; der funktionelle Zusammenhang von Ausdehnungskoeffizient mit Korngröße und Bindemittel.)

(Causes of increased dilation and contraction at continuous heat supply to a single crystal and a polycrystalline aggregate; discussion on the effects of the volume which can be mechanically registered with regard to the influence of the bonding of the grains; thermal investigations on dilatometrically not regulated quartities and sandstones; influence of the dimensioning of the test piece; functional connexion between dilation coefficient with grain size and bonding medium.)

(Les causes des dilatations et des contractions plus élevées à l'admission de chaleur au monocristal et à l'agrégat polycristallin; discussion des effets de volume que l'on peut enregistrer mécaniquement par rapport aux influences de liaison de grains; des examens thermiques sur des quartzites et des grès qui ne sont pas réglés dilamétriquement; les influences du dimensionnement des échantillons; la relation de la fonction du coefficient de dilatation avec la grandeur de grains et des liants.)

Allgemeines

Der Ausdehnungskoeffizient eines Einkristalles kann für die gleiche Gitterrichtung unterschiedlich groß gemessen werden, je nach der angewandten Methode. Die aus Röntgenerhitzungskammern (Lonsdale 1959 u. a.) berechneten Daten decken sich selten mit den mechanisch ermittelten Werten. Beide Methoden messen die thermisch bedingte Gitteraufweitung (Debye, Grüneisen, Röntgen, Born, Mie u. a.), die mechanischen Dilatometer (Bollenrath 1933/34, Beats u. Lauchner 1958, u. a.) jedoch noch zusätzliche Faktoren, wie sie für den Realkristall charakteristisch sind. Es können dies z. B. sein:

- f ür erhöhte Dilatation: Der Beginn polymorpher Umwandlungen von der Tief- in die Hochtemperaturmodifikation (le Chatelier 1889, Day, Sosman und Hohstetter 1914), Fremdbeimengungen, Gitterdeformationen, rasche Abgabe leichtflüchtiger Komponenten (Klemm, Tilk u. v. Müllenheim 1928).
- für Kontraktion (trotz steigender Wärme): Platzwechsel- und Diffusionsvorgänge, Beginn von Sinter- und Schmelzprozessen, Gittereinregelung einer neu gebildeten Hochtemperaturmodifikation (Kohler 1953).

Dehnt man die Untersuchungen auf polykristallines und monomineralisches Material aus (Austin 1952), so werden die Abweichungen vom Dehnungswert des idealen Raumgitters (Rö.-Erhitzungsmethode) noch größer, sofern man regulinische Metalle (Kohler 1956) davon ausnimmt. Derartige Abweichungen der Meßwerte voneinander können auf strenger Einregelung der ausdehnungsanisotropen Einzelkörner beruhen. Weitere Ursachen sind noch: eingeschlossene leichtflüchtige Komponenten, adsorbierte Gase in Poren- und Kapillarräumen, unterschiedliche Korngrößen und -formen, Art und Zustand des Bindemittels.

Auswahl des Untersuchungsgutes

Zur Klärung des spezifischen Einflusses der zuletzt genannten Faktoren auf das thermisch bedingte Ausdehnungsverhalten wurde eine größere Zahl von Quarziten und Sandsteinen nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt (siehe Tabelle 1).

Von sämtlichen Ursachen, die das Ausdehnungsverhalten noch zusätzlich beeinflussen können, kommen bei quarzitischem Gesteinsmaterial vor allem Korngröße, Bindemittel und Einregelung in Frage. Um nun den Einfluß der Regelung auszuschließen, wurden nur solche Gesteine zum Vergleich der Ausdehnungskoeffizienten (AKeff) herangezogen, die in allen drei räumlichen Richtungen gleich großes Dilatationsverhalten zeigten. Somit blieben nur noch die Einflüsse von Korngröße und Bindemittel übrig, die naturgemäß dilatometrisch nicht getrennt untersucht werden können. Die Korngrößen wurden aus Dünnschliffen bestimmt (Tab. 1, Spalte 3) und mit ihrem jeweiligen Mittelwert angegeben. Die Werte haben eine Schwankungsbreite von 15-25 %. Art und Zustand des Bindemittels werden in Spalte 4 von Tab. 1 beschrieben und in Form mehrerer Abbildungen*) (Abb. 4-11) wiedergegeben. Der Einfluß des Bindemittels auf das Ausdehnungsverhalten ist recht komplex, da es selbst eine eigene Ausdehnungscharakteristik besitzt, andererseits die Ausdehnung der Einzelkörner überträgt und gleichzeitig für die Wärmeleitfähigkeit verantwortlich ist, wie Torkar und Paulitsch (1955) an Marmoren gezeigt haben.

Experimenteller Teil

Untersucht man das Ausdehnungsverhalten von einkristallinem Quarz bis nahe 1000 °C, so erhält man stets eine stufenförmige Ausdehnungsanomalie bei 573 °C, hervorgerufen durch die Umwandlung

^{*)} Verg. 70 x Nicols

von Tief- in Hochquarz (Kohler 1955). Die Größe der Gesamtausdehnung ist abhängig von der Richtung im Kristall, in der sie gemessen wird. Diese Ausdehnungsanisotropie liegt bei Quarz zwischen 1,0 %, gemessen in Richtung der c-Achse und 1,74 %, senkrecht zur c-Achse, ermittelt jeweils im Temperaturintervall von 20 °C bis 700 °C (siehe Abb. 1).

Betrachtet man nun die Ausdehnungskurven von Gesteinen mit Quarz als Hauptgemengteil, so sind sie gleichfalls durch den Umwandlungssprung bei 573 °C charakterisiert. Ihre Ausdehnungsextremwerte müßten theoretisch zwischen 1 °/0 und 1,74 °/0 liegen, insbesondere bei Quarziten und Sandsteinen mit einem Quarzgehalt \geq 90 °/0.

Tabelle 1

Sandsteine

Nr.	Bezeichnung mit Fundort	mittlere Korngröße in mm	Makroskopischer und mikroskopischer Befund	Aus- dehnung bei 700 ºC in Prozent
2	Kieseliger Sandstein, Meeressandstein, Miozän, Lonheim/Hessen	0,25	feinkörniges Bindemittel, kein unmittelbarer Korn- kontakt	1.28
27	Stubensandstein, ob. Abt. Keuper, Tübingen	0,125	sehr poröses Agg., viel glimmerartiges Bindemittel, teilweise Kalk und Feldspat als Beimengungen, geringe undulöse Auslöschung	1,03
37	Glaukonitischer Sandstein, Gault, Langelsheim/Harz	0,25	poröses Agg., abgerundete Kornformen, geringer direkter Kornkontakt, dünnes Bindemittel, keine undulöse Auslöschung	1,62
44	Buntsandstein, Triersdorf	0,2	sehr homogene Korngrößenverteilung, z. T. direkter Kornkontakt, pflasterartig, feinkörniger Quarz- dedritus, wenig Glimmerreste	1,475
46	Quarzschiefer, Schlangenbad Nassau	0,35	alle Kornindividuen randlich kataklastisch bean- sprucht, z. T. ausgelenkt, Bindemittel feinkörniger Quarzdedritus, kein unmittelbarer Kornkontakt der größeren Quarzkörner	1,655
53	Keupersandstein, obst. Lage, Degernbach/Stuttgart	0,6	porös, einige Quarzkörner zerbrochen, teilweise undulöse Auslöschung, Bindemittel z. T. glimmer- haltig	1,585
54	Buntsandstein, Rohrbach b. Heidelberg	0,3	meist direkter Kornkontakt, zerbrochene Quarz- körner und Glimmer als Bindemittel	1,51
55	Quarzitischer Sandstein, Alstern b. Naumburg	0,5	heterogene Kornverteilung, etwas geschichtet, direkter Kornkontakt und Pflastergefüge	1,715
57	Buntsandstein, Heidelberg	0,4	guter Kornkontakt, quarzit. Bindemittel, dünnste Limonitfilme auf den ehemals klastischen Körnern, geringe undulöse Auslöschung	1,68
62	Toniger Sandstein, Rot- liegendes, Bleichenbach	0,06	viel Fremdbeimengungen, auch als Bindemittel, kein direkter Kornkontakt	1,11
64	Schilfsandstein, Mühlstein b. Eppingen	0,2	poröses Gefüge, geringe undulöse Auslöschung, dichtes Bindemittel aus Karbonaten und Glaukonit	1,335
65	Glaukonitischer Sandstein, Turon, Werl/Westfalen	0,1	wenig porös, kein direkter Kornkontakt, viel Glau- konit und Karbonat beigemengt, kaum undulöse Auslöschung	1,285
66	Kristallsandstein, Aukopf bei Heidelberg	0,7	sehr guter Kornkontakt, einige Körner in kleinere zerlegt, kaum Bindemittel, geringe undulöse Aus- löschung	1,71
71	Kristallsandstein, Lammerskopf bei Heidelberg	0,5	porös, urspr. abgerundet, später durch Auskristalli- sation zu polygonal. Pflastergefüge, kein Bindemittel, direkter Kornkontakt, einige Körner aus kleineren Körnern zusammengesetzt, geringe undulöse Aus- löschung	1,61
113	Eisenschüssiger Sandstein, Porta bei Minden, Westfalen	0,6	geringer Kornkontakt, Bindemittel stark karbonat-, glimmer- und erzhaltig, geringe undulöse Aus- löschung	1,67

Tabelle 1

Quarzite

Nr.	Bezeichnung mit Fundort	mittlere Korngröße in mm	Makroskopische und mikroskopischer Befund	Aus- dehnung bei 700º C in Prozent
63	Quarzitischer Sandstein, Tertiär, Fontainebleau, Frankreich	0,4	rel. porös, kaum Beimengungen, Pflastergefüge mit gutem Kornkontakt, kein Bindemittel, wenig undulöse Auslöschung	1,80
70	Sandsteinquarzit, Val de Louron, Hte Pyrenés	0,3	wenig porös, heterogene Korngrößenverteilung, klastische Formen noch völlig erhalten, undulöse Auslöschung, chlorit. Bindemittel	1,575
93	Taunusquarzit, Unterdevon, Schlangenbad/Taunus	0,07	klastische Quarzkörner durch quarzit. Bindemittel verbunden, starke undulöse Auslöschung durch Pressung, Spuren von Limonit und Serizit	1,27
95	Quarzit, Devon Rochusberg bei Bingen/Rheinland	0,15	stark verzahnte Quarzkörner, quarzit. Bindemittel, etwas Serizitzement	1,54
97	Quarzit, St. Prie b. Paris, Frankreich	0,3	dichtes Agg., geringe undulöse Auslöschung, kein Bindemittel	1,70
99	Quarzit, Schemnitz/Ungarn	0,5	dichtes Agg., direkter Kornkontakt, kaum Binde- mittel, geringe undulöse Auslöschung	1,72
104	Quarzit, Butznickel, Ehlhalten/Taunus	0,25	dichtes Agg., Pflastergefüge mit vorw. direktem Kornkontakt, feinkörnige klastische Beimengungen, geringe undulöse Auslöschung	1,595
105	Blauquarz, Tursasen-Land, Mittelnorwegen	0,35	teilweise verzahnter Kornverband, pflasterartige Struktur, stellenweise dünnes Bindemittel, starke undulöse Auslöschung	1,63
107	Quarzit, Silur, Eckertal/Harz	0,3	porenlos, heterogene Körnigkeit, vorw. direkter Korntontakt, geringe undulöse Auslöschung, ver- einzelte Erzeinsprenglinge	1,635
122	Quarzit, Unterdevon, Rotenstein/Olpe, Westfalen	0,15	sehr homogener Kornverband, überwiegend Pflaster- gefüge, direkter Kornkontakt, Hämatit u. teilweise Serizit als Bindemittel	1,57

In der letzten Spalte von Tabelle 1 sind die prozentualen Meßwerte der einzelnen Gesteine aufgetragen. Sie liegen zwar größenmäßig im gleichen Meßbereich, die Streuung ist aber nicht auf Einregelung



Schematische Ausdehnuigskurve von Quarz, bzw. quarz. Gestein

zurückzuführen, da ja nur dilatometrisch ungeregelte Gesteine zum Vergleich herangezogen wurden. Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten liegt demnach im Einfluß von Korngröße und Bindemittel.

Wärmeleitfähigkeit und Dimensionierung der Prüfkörper

Bevor die weiteren Ergebnisse besprochen werden, sollen noch einige Ausführungen über Abmessungen der Dilatometerprüfkörper eingefügt werden. Alle thermisch ausgelösten Dehnungs- und Umwandlungserscheinungen an quarzitischen Gesteinen gehen von der Oberfläche des Korns in das Korninnere vor sich. Das bedeutet, daß sich Aggregate mit geringerem Korndurchmesser rascher umwandeln als grobkörnige. Andererseits spielt aber das Wärmeleitvermögen für die im Verband innen liegenden Körper eine wesentliche Rolle. Hier erfolgt der Wärmetransport durch wenige große Einzelkörner besser und schneller als über viele kleine Körner mit der entsprechenden Zahl wärmedämmender Korngrenzen hinweg. Das heißt aber, daß beide Eigenschaften gegenläufig sind und einander in ihrer Wirkung eliminieren können.



Abb. 2 Lineare Ausdehnung bei 700 °C in %



Abb. 3 Lineare Ausdehnung bei 700 °C in %





Abb. 4

Schliff-Gestein Nr. 62 Beispiel für Sandstein mit dichtem, nichtquarzitischem Bindemittel ohne direkten Kornkontakt der großen Körner

Abb. 5 Schliff-Gestein Nr. 37 Beispiel für wenig Bindemittel, jedoch geringen direkten Kornkontakt





Abb. 6 Schliff-Gestein Nr. 53 Beispiel für wenig, z. T. glimmerhaltiges Bindemittel mit teilweise zerbrochenen Kornindividuen

Abb. 7 Schliff-Gestein Nr. 44 Beispiel für wenig nichtquarzitisches Bindemittel bei teilweise gutem Kornkontakt über feinkörnigen Quarzdedritus

Von größerem Einfluß auf das thermische Verhalten ten in einer Veröffentlichung von Ernst, Forkel und ist die Dimensionierung des Prüfkörpers. Dies geht v. Gehlen (1957) gut hervor. Trotz der von den aus den Dehnungskurven von ungebrannten Quarzi- Autoren eingesetzten geringen Aufheizgeschwindigkeit von 1 °C/min zeigen, die wohl aus technischen Analogiegründen sehr groß dimensionierten Prüfkörper (100x40x40 mm) in ihrem Dehnungsverhalten erst bei weit über 600 °C den Abschluß des Modifikationswechsels. Bei den eigenen Versuchen mit dem Leitz'chen Dilatometer, System Bollenrath (1933/34), wurden Prüfkörper verwendet, die einen quadratischen Querschnitt von 5 mm Kantenlänge und eine Gesamtlänge von 20—40 mm besaßen. Die Aufheizgeschwindigkeit lag bei 3 °C/min, die jeweilige Höchsttemperatur zwischen 980—1000 °C.

Darstellung und Erläuterung der Meßergebnisse

In den Abb. 2 und 3 sind die prozentualen Dehnungswerte der Tabelle 1 in Abhängigkeit vom Korndurchmesser dargestellt. Aus Gründen der besseren Übersicht wurde ein halblogarithmischer Maßstab gewählt.

Die Dehnungswerte der Quarzit- und Sandstein-

reihe zeigen, daß mit zunehmender Korngröße in

beiden Gruppen die Ausdehnung stärker wird, in der Quarzitreihe sogar etwas mehr als bei den Sandsteinen. Das Ansteigen der mittleren Ausdehnung

ist recht beträchtlich, wenn man berücksichtigt, daß den idealisierten Kurvengeraden folgende Funktion

 $lgK_{\oplus} = f(AK_{eff})$

 $lgK_{\Phi} = C \cdot AK_{eff} + B$

 $K_{\oplus} = B' \cdot e^{C' \cdot AK_{eff}}$

 $AK_{eff} = \frac{\lg K_{\odot}}{C} - B$

wobei K $_{\phi}$ = Korndurchmesser und AK_{eff} = me-

chanisch gemessener effektiver linearer Ausdehnungs-

zugrunde liegt:

und somit

und

Abb. 8

Schliff-Gestein Nr. 46 Beispiel für randlich kataklastisch beanspruchte Körner mit feinkörnigem Quarzdedritus ohne direkten Kornkontakt der großen Kornindividuen



Schliff-Gestein Nr. 66 Beispiel für einen Kristallsandstein mit sehr gutem Kornkontakt (kaum Bindemittel) und Sekundärwachstum der großen Körner



Abb. 10

Schliff-Gestein Nr. 71 Beispiel für einen Kristallsandstein mit polygonalem Pflastergefüge durch spätere Ankristallisation, kein Bindemittel, direkter Kornkontakt



Abb. 11 Schliff-Gestein Nr. 99 Beispiel für sehr engen Kornverband, guten Kornkontakt bei nur spurenhaftem Bindemittel

koeffizient in $\frac{0}{0}$ bedeuten. Für die Quarzitreihe berechnet sich C zu 1,73 und B zu 4,385 \cdot 10⁻⁴ und für die Sandsteinreihe C zu 1,375 und B zu 2,307 \cdot 10⁻³.

Es ist einleuchtend, daß die gefundenen Meßwerte um die Kurve verteilt liegen, da der Kurvenzug nur den mittleren Verlauf in Abhängigkeit von der unterschiedlichen Korngröße bei sonst gleichen Ausgangsbedingungen darstellt. Die Abweichungen beruhen im wesentlichen auf der petrogenetischen Heterogenität und dem noch erheblichen Einfluß des Bindemittels. Bei der Diskussion der Meßergebnisse darf nicht vergessen werden, daß b e i d e Faktoren, Korngröße und Bindemittel für das Ausdehnungsverhalten und somit für die Lage der Meßpunkte in den Diagrammen g e m e i n s a m verantwortlich sind.

Zieht man die mikroskopischen Beobachtungen (Tab. 1, Spalte 4) noch mit heran, dann läßt sich ganz allgemein sagen, daß ein stark ausgebildetes, nichtquarzitisches Bindemittel die Ausdehnung wesentlich herabsetzt. Dies beruht darauf, daß die einzelnen Quarzkörner während der Ausdehnung zwischen Zimmertemperatur und nahe 1000 °C infolge ihrer mechanischen Stabilität einen derart starken Ausdehnungsdruck auf das allmählich deformierbar gewordene Bindemittel ausüben, daß ein Teil des Ausdehnungseffektes verloren geht und makroskopisch nicht mehr voll in Erscheinung treten kann. Es zeigte sich weiterhin, daß maximale Ausdehnung nur bei sehr reinen und meist grobkörnigen Varietäten mit direktem Kornkontakt auftrat. Das Bindemittel fehlte hier entweder vollständig oder trat nur als Anwachsstreifen zwischen den Porenzwickeln in dünnster Lage auf. Dieser Bindemitteleffekt hat besonders in technischer Hinsicht (Kleg 1956) für die Verwendung von quarzitischen Gesteinen als Ausgangsmaterial zur Herstellung von hochfeuerfesten Ofengesteinen (Silikasteine) besondere Bedeutung (l. c. Ernst und Mitarbeiter 1957).

Aus dem Vergleich der beiden Kurvenzüge in Abb. 2 und 3 kann gefolgert werden, daß die grobkörnigen und bindemittelarmen, resp. sekundär verkieselten Sandsteine in ihrem thermisch bedingten Ausdehnungsverhalten von Zimmertemperatur bis 1000 °C eine starke Verwandtschaft zu Quarziten entsprechenden Reinheitsgrades aufweisen. Dies bedeutet, daß für das thermisch bedingte Dilatationsverhalten quarzreicher Gesteine $(SiO_2 > 95^{\circ}/0)$ die genetischen Bedingungen von geringerem Einfluß sind als vergleichsweise Korngröße, Kornverband und Bindemittel.

Für die freundliche Überlassung eines Dilatometers und die Gewährung von Sachmitteln möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft meinen herzlichen Dank aussprechen. Herrn Prof. Dr. K. R. Mehnert bin ich für wertvolle Hinweise und eingehende Diskussion sehr zu Dank verbunden.

Zusammenfassung

An dilatometrisch nicht eingeregelten Quarziten und Sandsteinen werden die Einflüsse von Bindemittel und Korngröße auf das Ausdehnungsverhalten gemessen. Es zeigt sich, daß feinkörnige Quarzite und Sandsteine mit reichlich nichtquarzitischem Bindemittel einen kleinen Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Grobkörnige und bindemittelarme Varietäten dehnen sich bedeutend stärker aus.

Die Abhängigkeit des resultierenden AK_{eff} vom Korndurchmesser wird durch die Näherungsgleichung

$$AK_{eff} = \frac{\lg K_{\odot}}{C} - B$$
 beschrieben.

Die gemessenen Extremwerte der Sandsteinreihe liegen bei 1,03 % und 1,715 %. In der Quarzitreihe betragen die Werte 1,27 % und 1,80 %. Die Angaben gelten für den Temperaturbereich von 20 °C bis 700 °C.

Summary

The influence of the bonding medium and the grain size upon their way of acting regarding dilation is investigated for not regulated quartzites and sandstones. It was found that fine-grained quartzites and sandstones with plenty of not quartzified bonding have a low coefficient of dilation. Coarse grained specimen, as well as those poor in bonding dilate considerably stronger.

The interdependence of the resulting AK_{eff} upon the diameter of the grain can be expressed by the approximate equation

$$AK_{eff} = \frac{\lg K_{\oplus}}{C} - B.$$

The extreme values measured for the series of sandstone are close to $1,03 \, {}^{0}/_{0}$ and $1,715 \, {}^{0}/_{0}$. In the series of quartzite the values vary from $1,27 \, {}^{0}/_{0}$ and $1,80 \, {}^{0}/_{0}$. These figures are valid for the entire range of temperature from 20 °C to 700 °C.

Résumé

Les influences des liants et des grandeurs de grain sur le comportement de dilatation des quartzites et des grès non réglés dilatométriquement sont mesurées. L'auteur montre que les quartzites et les grès à grain fin aux liants contenant très peu de quartz possèdent un petit coefficient de dilatation. Les variétés à grain gros et pauvres en liants se dilatent considérablement plus fort.

La fonction du AK_{eff} (coefficient de dilatation) qui en résulte du diamètre de grain est décrite par l'équation d'approximation:

$$AK_{eff} = \frac{\lg K_{\Phi}}{C} - B.$$

Les valeurs extrêmes mesurées de la série des grès se situent à $1,03^{0}/_{0}$ et $1,715^{0}/_{0}$. Dans la série de quartzites les valeurs se montent à $1,27^{0}/_{0}$ et $1,80^{0}/_{0}$. Ces indications valent pour un domaine de température de 20 à 700 °C.

Literaturverzeichnis

- Austin, J. B., Journ. Am. Ceram. Soc. 35 (1952), S. 243.
- Beals, R. J., und J. H. Lauchner, Ceram. Bull. 37 (1958), S. 486. Beals, R. J., und R. L. Cook, Journ. Am. Ceram. Soc. 40 (1957), S. 279.
- Bollenrath, F., Metallkunde (1933/34).
- Born, M., Atomtheorie des festen Zustandes. B. G. Teubner. Leipzig/Berlin (1923).
- Chatelier, H. le, Compt, rend. 108 (1889), S. 1046.
- Day, A. L., Sosman, R. B. und H. F. Hostetter, Am. Journ. Sci. 37 (1914), S. 1.
- Debye, P., Ann. d. Phys. 39 (1912), S. 789.
- Ernst, Th., Forkel, W. und Gehlen, K. v., Ber. Dtsch. Keram. Ges. 34 (1957), S. 321.
- Forkel, W., Keram. Ztschr. 7 (1955), S. 331.
- Forkel, W., Hdlbg. Beitr. Min. u. Petr. 5 (1955), S. 1.

- Grüneisen, E., Ann. d. Phys. 39 (1912), S. 257.
- Grüneisen, E., Ann. d. Phys. 55 (1918), S. 371.
- Grüneisen, E., Ann. d. Phys. 58 (1919), S. 754.
- Kleg, H., Silikattechnik 10 (1956), S. 419.
- Klemm, W., Tilk, W. u. Müllenheim, S. v., Z. Elektrochemie 34 (1928), S. 523.
- Kohler, K., Diss. Heidelberg (1953).
- Kohler, K., N. Jahrb. Mineral., Mh. (1955), S. 54.
- Kohler, K., Metall 10 (1956), S. 21.
- Lonsdale, Kathleen, Z. Krist. 112 (1959), S. 188.
- Mie, G., Ann. d. Phys. 11 (1903).
- Röntgen, W. C., Münch. Ber. (1912), S. 381.
- Steinwehr, H. E. v., Z. Krist. A 99 (1938), 5. 292.
- Torkar, K., und Paulitsch, P., Z. f. phys. Chemie, n. F. 3 (1955), S. 34.