

DK 536.413.2 : 549.514.51
DEC A 5256/D 61

Untersuchungen über die thermische Ausdehnung des Quarzes im Hoch-Tief-Umwandlungsbereich

Von K. Kohler † und G. Schneider, Berlin

(Übersicht über Literatur zur Quarzumwandlung; Beschreibung der Apparatur zur Messung der Ausdehnung in Abhängigkeit von der Zeit bei konstant gehaltenen Temperaturen; Bestimmung der Ausdehnung von Quarz zwischen 20 und 1000 °C; Einfluß der Geschwindigkeit der Temperaturänderung auf Umwandlungsbereich und Hysterese; genaue Untersuchung der Ausdehnungskurve im Umwandlungsbereich bei extrem langsamer, stufenweiser Erhöhung und Erniedrigung der Temperatur; Röntgenbeugungs-Pulverdiagramme bei drei verschiedenen Temperaturen.)

(Review on literature concerning quartz transformation; description of the apparatus for measuring the expansion in dependence on time at constant temperatures; determination of the expansion of quartz between 20 et 1000 °C; influence of speed of change in temperature on transformation range and hysteresis; precise investigation of the expansion curve in the transformation range at extremely slow, gradual elevation and reduction of temperature; x-ray diffraction powder diagram at three different temperatures.)

(Revue de la littérature sur la transformation du quartz; description d'un appareillage pour la mesure de la dilatation en fonction du temps à des températures maintenues constantes; détermination de la dilatation du quartz entre 20 et 1.000 °C; influence de la vitesse de variation de température sur le domaine de transformation et l'hystérésis; étude précise de la courbe de dilatation dans le domaine de transformation pour des élévations et abaissements de température échelonnés extrêmement lents; diagramme de diffraction de rayons X de poudres pour trois températures différentes.)

Literaturübersicht

Über das Umwandlungsverhalten des Quarzes wie über die Polymorphieerscheinungen im Einstoffsystem SiO_2 allgemein besteht eine umfangreiche Literatur, die im folgenden kurz zusammengefaßt werden soll.

Die Quarzumwandlung wurde 1889 durch Le Chatelier bei der Untersuchung des Ausdehnungsverhaltens von keramischen Materialien entdeckt. Aus einer reproduzierbaren Änderung der Ausdehnung, der optischen Aktivität und der Doppelbrechung mit der Temperatur bei 570 °C (Abb. 1) schloß er auf eine reversible Zustandsänderung des Quarzes bei dieser Temperatur.

1910 untersuchten Wright und Larsen die optischen Eigenschaften einer Reihe von Quarzen im Erhitzungsmikroskop. Sie fanden, daß die Umwandlung von trigonalem Tiefquarz zu hexagonalem Hochquarz bei 575 ± 2 °C nicht plötzlich stattfindet, sondern langsam durch den Kristall fortschreitet, was sie durch ein Temperaturgefälle im Kristall erklärten. Der Umwandlungspunkt beim Abkühlen war von der Abkühlgeschwindigkeit abhängig. Wright und Larsen wiesen auf die Anwendung der reversiblen Umwandlung von Quarz als geologisches Thermometer hin. Als Hochquarz gebildeter Quarz läßt sich infolge Umwandlung in Kristallform, durch Zwillingbildung und Auftreten zahlreicher Sprünge von bei tieferen Temperaturen gebildetem Quarz unterscheiden.

Eine grundlegende Zusammenfassung über die Stabilitätsbeziehungen der Kieselsäureminerale gab 1914 Fennner, wobei er mit Hilfe der Differentialthermoanalyse die Umwandlungstemperaturen von verschiedenen Quarzen beim Aufheizen zu 573 °C bis 577,5 °C und beim Abkühlen zu 567 °C bis 571 °C bestimmt hatte. Er fand als Ausnahme bei

einem Quarz, der aus Basalt mit Zeoliten stammte, reproduzierbar eine etwa 10^0 tiefere Umwandlungstemperatur (vgl. dazu Keith und Tuttle 1952).

Wietzel untersuchte 1921 u. a. die spezifische Wärme c_p von Quarz und folgerte aus dem anomalen Anstieg unterhalb der Umwandlungstemperatur, daß die Umwandlung vorbereitet wird. Daß die spezifische Wärme des Hochquarzes kleiner als die des Quarzglas bei derselben Temperatur ist, deutete er als eine Nachwirkung der Umwandlung. Ähnliche Vor- und Nachwirkungen zeigt bei Metallen das Weichwerden und die Abweichung von der Dulong-Petit'schen Regel unterhalb des Schmelzpunktes und der oft negative Temperaturkoeffizient oberhalb des Schmelzpunktes. Perrier untersuchte die Piezoelektrizität und zusammen mit Roux die spezifische Wärme c_p sowie mit Demandrot die Elastizität von Quarzkristallen in Abhängigkeit von der Temperatur. Aus der langsamen Abnahme des Piezoeffekts bis zu dem vollständigen Verschwinden bei 575 °C folgerte Perrier, daß der Übergang von der Tief- in die Hochtemperaturmodifikation als Ende einer stetigen Änderung anzusehen ist, die sich über das ganze Tiefquarzgebiet erstreckt. Dem entsprechen auch die Temperaturabhängigkeiten der spezifischen Wärme und der Elastizitätsmoduln parallel und senkrecht zur Hauptachse (Abb. 1). Perrier und Demandrot zeigten, daß Quarz nach einer stetigen Änderung der trigonalen Symmetrie mit steigender Temperatur oberhalb 576 °C hexagonal ist, d. h. die zweizähligen Achsen sind nicht mehr polar, wodurch sich auch das Verschwinden der Piezoelektrizität erklären läßt.

Die Intensitätsänderung verschiedener Reflexe der Röntgenbeugung von Quarz mit der Temperatur untersuchte 1925 Gibbs, um Informationen über die Umwandlung zu erhalten. Die Unterschiede der d-Werte für Hoch- und Tiefquarz waren nicht groß

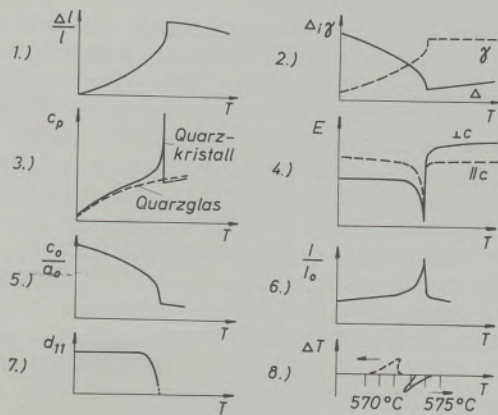


Abb. 1

Temperaturabhängigkeit einiger Eigenschaften von Quarz:

1. Thermische Ausdehnung (LE CHATELIER; JAY und BEYER; KOHLER)
2. Doppelbrechung und Zirkularpolarisation (LE CHATELIER und MALLARD; WRIGHT und LARSEN; VON STEINWEHR)
3. Spezifische Wärme c_p (WIETZEL; PERRIER und ROUX; MOSER)
4. Elastizität (PERRIER und DE MANDROT; CHAKLADER)
5. Achsenverhältnis (JAY und BEYER)
6. Intensität des Reflexes (222) (GIBBS 1925)
7. Piezoelektrischer Effekt (PERRIER; FREEDERICKSZ und MICHAÏLOW)
8. Differentialthermoanalyse (BATES und PHELPS; KEITH und TUTTLE; SABATIER)

und nur der thermischen Ausdehnung des Gitters zuschreiben. Dagegen traten im Umwandlungsbereich starke Intensitätsänderungen mancher Reflexe auf (Abb. 1), die allerdings für verschiedene Netzebenen und Ordnungen unterschiedlich groß und außerdem von der Abkühlgeschwindigkeit abhängig waren.

Die Struktur von Quarz wurde 1925 von Bragg und Gibbs sowie von Wyckoff aus Pulver-, Drehkristall- und Laueaufnahmen bestimmt. Sie fanden im wesentlichen übereinstimmend als wahrscheinliche Raumgruppe für Hochquarz D_6^4 oder D_6^3 mit $Z = 3$ und $a_0 = 5,013$ kX; $c_0 = 5,47$ kX zwischen 575°C und 750°C (Wyckoff). Spätere Untersuchungen anderer Forscher ergaben bei 625°C $a_0 = 5,002$ Å; $c_0 = 5,454$ Å (Bassett und Lapham); $a_0 = 4,999$ Å, $c_0 = 5,457$ Å (Bradley und Grim). Die Struktur von Tiefquarz ist davon nur wenig verschieden, wie Röntgenbeugung und geringe Änderung der Eigenschaften zeigen. Sie läßt sich mit der Raumgruppe D_3^6 oder D_3^5 mit $Z = 3$ und $a_0 = 4,89$ kX; $c_0 = 5,375$ kX (Bragg und Gibbs; Gibbs 1926); $a_0 = 4,903$ kX; $c_0 = 5,393$ kX (Wyckoff) beschreiben. Swanson und Fuyat gaben 1953 $a_0 = 4,913$ Å; $c_0 = 5,405$ Å an. Die Gitterparameter können durch Verunreinigungen des Quarzes etwas schwanken ($a_0 = 4,913 - 4,917$ Å; $c_0 = 5,4036 - 5,4069$ Å nach Keith und Tuttle; $a_0 = 4,9025 - 4,9040$ kX; $c_0 = 5,3932$ kX nach Sabatier). Mit der beschriebenen Struktur erklärten Bragg und Gibbs alle Möglichkeiten der Zwillingsbildung von

Quarz sowie die piezoelektrischen Eigenschaften von Tiefquarz und die bei der Umwandlung auftretenden Änderungen der verschiedenen Eigenschaften.

1927 machten Bates und Phelps den Vorschlag, die Umwandlungstemperatur von Quarz als Fixpunkt der thermometrischen Skala zu verwenden. Sie bestimmten mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (Abb. 1) die Umwandlungstemperaturen von mehreren Quarzkristallen beim Aufheizen zu $573,3 \pm 0,1^\circ\text{C}$ und beim Abkühlen zu $572,4 \pm 0,3^\circ\text{C}$. Die Aufheizgeschwindigkeit hatte keinen Einfluß auf die Umwandlungstemperatur, wogegen die schlechte Reproduzierbarkeit dieses Temperaturpunktes beim Abkühlen, neben dem unterschiedlichen Verhalten verschiedener Quarze, durch die Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit bedingt war. Versuche, die Umwandlung nach ihrem Beginn zu unterbrechen, waren trotz der sehr genauen Temperaturkontrolle nicht gelungen. Aus diesen Untersuchungen und Überlegungen über den Umwandlungsmechanismus nach der von Bragg und Gibbs bestimmten Struktur schlossen Bates und Phelps, daß innerhalb einer definierten Hysterese durch Überhitzung und Unterkühlung eine von der Herkunft des Quarzes unabhängige Gleichgewichtstemperatur zwischen der Hoch- und der Tiefdruckmodifikation existiert. Die Umwandlung findet also nach Bates und Phelps wie nach Bragg und Gibbs plötzlich und bei einer genau definierten Temperatur statt.

1932 fanden Fredericksz und Michailow wie schon früher Perrier, daß die Piezoelektrizität ab etwa 450°C langsam abnimmt, aber bis dicht an die Umwandlungstemperatur einen endlichen Wert besitzt und erst in einem sehr kleinen Temperaturintervall (nach Perrier 1°C) vollends verschwindet.

Jay und Beyer untersuchten 1933 die Ausdehnung von Quarz mit Hilfe der Röntgenbeugungsmethode. Zur Erklärung der anomalen Ausdehnung und der Änderung des Achsenverhältnisses (Abb. 1) nahmen sie an, daß die Struktur des Tiefquarzes sich bei steigender Temperatur stetig ändert, bis sie bei einem definierten Temperaturpunkt, wahrscheinlich durch ein thermisches Ungleichgewicht, in die des Hochquarzes übergeht, da der Hochquarz mit steigender Temperatur nur noch geringe Strukturänderungen zeigt.

Aus genauen Messungen der spezifischen Wärme von Quarz und Quarzglas entwickelte Moser eine ähnliche Vorstellung über die Umwandlung des Quarzes. Den anomalen Anstieg von c_p bei Quarz gegenüber Quarzglas ab etwa 400°C mit einem ausgeprägten Maximum bei $574 \pm 1^\circ\text{C}$ erklärte er durch die Vorbereitung der Umwandlung durch eine anomale Volumenausdehnung und ihre Beendigung bei einem bestimmten Temperaturpunkt mit einer sprunghaften Volumenvergrößerung. Näherungsweise sind der kubische Ausdehnungskoeffizient α , die Kompressibilität κ und der Zuwachs der spezifischen Wärme $\Delta c_p = c_p(\text{Kristall}) - c_p(\text{Glas})$ umgekehrt proportional $1/T_u - T$, wobei T_u die Umwandlungstemperatur in $^\circ\text{K}$ bedeutet und der Proportionalitätsfaktor von der Größenordnung 10^{-4} ist. α , κ und Δc_p streben also für $T = T_u$ gegen unendlich, was mit

allen bisherigen Erfahrungen übereinstimmt. Die Volumenvergrößerung durch die Umwandlung beträgt 0,45 %. Moser fand keine Abhängigkeit der Meßergebnisse von der Heizgeschwindigkeit, also keine Verzögerungserscheinungen im Umwandlungsgebiet. Bemerkenswert ist, daß er bei der Ordnungs-Unordnungsumwandlung von β -Messing einen ähnlichen Verlauf der spezifischen Wärme feststellte.

Mit starker Vergrößerung und bei sehr langsamer Aufheizung (0,02 — 0,2 °/min) untersuchte von Steinwehr 1938 die Änderung der Doppelbrechung und die optische Aktivität des Quarzes im Umwandlungsbereich bei gleichzeitiger Aufzeichnung der Temperatur in Abhängigkeit von der Wärmezufuhr. Aus dem Auftreten dreier, als Unstetigkeiten im Gange der optischen Eigenschaften mit der Temperatur gekennzeichnete thermischer Haltepunkte schloß er auf das Vorhandensein von zwei Zwischenmodifikationen. Die Unstetigkeiten lagen innerhalb 0,5 °C. Da alle Umwandlungen reversibel waren und durch Umkehrung des Temperaturganges auch die Unstetigkeiten wieder dargestellt werden konnten, nahm er an, daß die Zwischenmodifikationen stabile Gleichgewichtszustände sind. Von Steinwehr fand eine Hysterese bei den Umwandlungserscheinungen, deren Breite mit zunehmender Heizgeschwindigkeit (0,02 — 0,2 °/min) von etwa 0,2 °C bis etwa 1 °C zunahm. Von Einfluß auf die Umwandlungstemperatur war auch die Vorbehandlung der Quarze. Sie lag beim ersten Erhitzen etwa 0,75 °C tiefer.

Eine geringe Erhöhung der Umwandlungstemperatur von Quarz mit steigendem Druck hatten 1928 Gibson und 1950 Yoder festgestellt. Die Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur von den Bildungsbedingungen untersuchten 1952 Keith und Tuttle bei etwa 250 natürlichen und synthetischen Quarzen mit Hilfe der Differentialthermoanalyse. Sie fanden Unterschiede in den Umwandlungstemperaturen und in der Form der Kurven. Die Unterschiede der Umwandlungstemperaturen sind vor allem auf Art und Grad der Verunreinigung zurückzuführen. Sind diese wie Li, Al, Mg leichter löslich in der Hochmodifikation, so wird die Umwandlungstemperatur erniedrigt, um so mehr, je höher die Bildungstemperatur war, d. h. je mehr Fremdatome eingebaut wurden. Entsprechend erhöht sich bei Verunreinigungen, die in der Tieftemperaturmodifikation leichter löslich sind, wie z. B. Ge, die Umwandlungstemperatur um so mehr, je niedriger die Bildungstemperatur war. Dies konnte vor allem bei synthetischen Quarzen gezeigt werden, deren Umwandlungstemperaturen dabei in einem Bereich von etwa 460 °C bis 620 °C schwankten. Extrem tief umwandelnde Quarze wandelten sich nur sehr langsam um. Bei 70 % der natürlichen Quarze — vor allem bei den von anderen Autoren für Untersuchungen meist verwendeten klaren Bergkristallen z. B. aus Brasilien — lagen die Umwandlungstemperaturen in einem Bereich von 572,5 °C bis 573,5 °C. Bei manchen Quarzen traten mehrfache thermische Haltepunkte auf, die aber eindeutig auf verschieden verunreinigte Zonen eines großen Kristalls zurückzuführen waren. Ähnliche Zonen wurden später auch von Bambauer, Brunner und Laves beschrieben. Ein Quarz mit einfachem

thermischen Effekt wandelte auch nach Monaten dauernder Hin- und Herumwandlung bei derselben Temperatur um, so daß die von Bates und Phelps vorgeschlagene Verwendung der Umwandlungstemperatur als Fixpunkt bei ausgesuchten Quarzen durchaus möglich ist. Alle Einkristalle zeigten eine ausgeprägte Hysterese durch Überhitzung und Unterkühlung und wandelten schneller und akzentuierter um als dasselbe Material in Pulverform, das bei steigender und fallender Temperatur 0,9 °C früher als der Einkristall umwandelte, so daß die Hysterese kleiner wurde. Diesen Effekt erklärten Keith und Tuttle damit, daß die Umwandlung, wie schon frühere Autoren festgestellt oder vermutet hatten, an Störstellen der Oberfläche beginnt und sich dann langsam durch den Kristall fortpflanzt. Durch verschiedene Korngrößen bedingte Unterschiede wurden nicht festgestellt.

Sabatier fand bei der Differentialthermoanalyse von 40 verschiedenen Quarzen ein ähnlich unterschiedliches Umwandlungsverhalten. Bei einer darauffolgenden Untersuchung zeigte sich bei der Synthese von Quarzen unter Beteiligung von Na (10 Na- auf 100 Si-Atome) gegenüber der Synthese aus reinem Silicagel eine Erhöhung der Umwandlungstemperatur von 566 °C bis 573 °C und ein Kleinerwerden von α_0 um 0,0015 kX, was Sabatier durch den Einbau von Na in das Quarzgitter erklärte.

Sineljnikov gab 1953 als Umwandlungstemperatur von Quarz 574,1 °C und als Wärmeverbrauch in dem Bereich von 553 °C bis 577 °C 9,2 cal an. Dieser Wert für die Umwandlungswärme unterscheidet sich stark von den Angaben anderer Autoren. Kalorimetrische Bestimmungen, die die Volumarbeit miteinschließen, liegen sonst zwischen 3 und 5 cal/g:

Perrier und Roux	ca. 3 cal/g
White	4,3 cal/g
Cohn	4,2 cal/g
Kelley	4,8 cal/g
Adams (aus der Volumenvergrößerung berechnet)	4,2 cal/g
Moser	3,3 cal/g

Die latente Wärme bei der Umwandlungstemperatur berechnete Moser zu 1,2 cal/g. Sabatier gab 1957 1,5 cal/g an. Aus der Druckabhängigkeit der Umwandlungstemperatur erhielt Yoder 2,3 cal/g und Gibson 2,7 cal/g für den Enthalpiewechsel bei der Umwandlungstemperatur.

Zahlreiche Untersuchungen der letzten zehn Jahre über das Einstoffsystem SiO_2 brachten außer der Entdeckung mehrerer neuer Phasen (s. Sosman 1955) auch neue Erkenntnisse zur Thermodynamik der Polymorphieerscheinungen und zur Deutung der Änderung der Eigenschaften bei Umwandlungen.

Smyth versuchte die geringe Ausdehnung von Quarzglas und die negative Ausdehnung der Hochtemperaturmodifikationen von Quarz, Tridymit und Cristobalit durch deren offene Struktur zu erklären, die bedingt, daß die Frequenz der Transversalschwingung der Sauerstoffatome, die den Hauptbeitrag für die thermischen Eigenschaften gibt, bei Kontraktion des Gitters abnimmt. Er zeigte, daß bei Frequenzab-

nahme bei Kontraktion die thermische Ausdehnung negativ wird. Dazu fand später Simon, daß bei Quarzglas, das durch Neutronenbeschuß aus Quarz entstanden war, mit der etwas größeren Dichte gegenüber gewöhnlichem Quarzglas eine Erniedrigung der Frequenz eines Infrarot-Bandes parallel geht.

Wie Coenen 1959 berichtete, wurde durch Röntgenaufnahmen, Berechnungen der Gitterschwingungen und Messen der Molwärmen festgestellt, daß die Deformationsschwingungen des Sauerstoffs für den negativen Ausdehnungskoeffizienten des Hochquarzes verantwortlich sind. Der positive Ausdehnungskoeffizient des Tiefquarzes ist durch den Umwandlungsvorgang bestimmt. Mit steigender Temperatur wechselt der Bindungscharakter von überwiegend homöopolar zu überwiegend heteropolar, wie durch Messung der magnetischen Suszeptibilität nachgewiesen wurde. Ein diesen Vorstellungen entsprechendes Modell für negative Volumausdehnung berechnete Blakmann für kubische Ionengitter im Steinsalz- und Zinkblendetyp bei tiefen Temperaturen. Er wies darauf hin, daß offene Strukturen und solche mit geringen Schermoduln dafür begünstigt sind.

Den anomalen Anstieg von c_p unterhalb der Umwandlungstemperatur versuchte Silverman — ähnlich wie Christy und Lawson den Anstieg von c_p bei AgBr unterhalb des Schmelzpunktes — durch die Bildung von Fehlstellen zu erklären, die dadurch entstehen, daß einige Atome im Tiefquarz schon ab 120° unterhalb der Umwandlungstemperatur nach Überschreiten einer Energieschwelle Punktlagen des Hochquarzgitters einnehmen.

Buenger wie auch Coenen und andere beschrieb die Umwandlung von Tief- in Hochquarz bei 573 °C als Umwandlung 2. Ordnung mit λ -Punkt. Bei solchen Umwandlungen ist, wie Scott an NH_4Cl und Quarz zeigte, der anomale Anstieg von c_p proportional dem Umwandlungsgrad und umgekehrt proportional $\sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}$, wobei T_c die Umwandlungstemperatur (λ -Punkt, „kritische“ oder Curie-Temperatur) in °K bedeutet (vgl. dazu Moser).

An Hand vieler Beispiele zeigte Ubbelohde 1956, daß bei λ -Umwandlungen, wie sie die meisten Übergänge von Tief- zu Hochtemperaturmodifikationen darstellen, Entropie und Volumen sich praktisch kontinuierlich ändern und höchstens in der 1. Ableitung (spezifische Wärme bzw. thermischer Ausdehnungskoeffizient) eine Unstetigkeit oder ein steiles Maximum besitzen. Für viele derartige Umwandlungen ließ sich ein Modell entsprechend dem para-ferromagnetischen Übergang („homogene Bezirke in einem hybriden Einkristall“) anwenden.

Zahlreiche Arbeiten über Cristobalit und Tridymit sind auch für die Hoch-Tiefumwandlung des Quarzes von Interesse. Flörke (1956) fand bei der Hoch-Tiefumwandlung des Cristobalits mit zunehmender Fehlordnung ein Kleinerwerden der Hysterese, ein Unschärferwerden und, wie auch Hill und Roy, eine Verlagerung der Umwandlung zu tieferen Temperaturen. 1959 stellte Flörke ähnliches auch bei Zwischenformen zwischen mikrokristallinem Quarz und Opal fest. Eine interessante statistische Auswertung

der Umwandlungstemperaturen von Cristobalit-Kristalliten gaben Krisement und Trömel.

Daß auch die Härte von Quarz eine Unstetigkeit bei der Umwandlung zeigt, beobachtete 1958 Westbrook.

Aus der kontinuierlichen Intensitätsänderung bestimmter Röntgenbeugungslinien zwischen 20 °C und 1400 °C („continuous x-ray diffraction“) schlossen Wahl, Grim und Graf auf einen kontinuierlichen interatomaren Wechsel schon weit unterhalb der Umwandlungstemperatur. Nach zwanzigstündiger Temperung sowohl bei 520 °C als auch bei 650 °C waren keine Intensitätsänderungen festzustellen.

Chaklader beobachtete bei Versuchen über die Elastizität von Quarzkristallen bei der Umwandlungstemperatur nach mehreren Umwandlungen bleibende Deformation bis zu 0,05 %/o. Nach fünfzehnstündiger Temperung bei 580 °C, jedoch nicht bei Temperung unterhalb der Umwandlungstemperatur, trat die ursprüngliche Elastizität wieder ein.

Die Strukturangaben von Hochquarz verfeinerte Arnold (1962) unter der Annahme, daß Hochquarz nach dem Dauphinéer-Gesetz submikroskopisch verzwilligter Tiefquarz ist, gegenüber der von Wyckoff bzw. von Bragg und Gibbs gegebenen Struktur, mit der bislang auch die Umwandlungsvorgänge beschrieben wurden.

Zusammenfassung der Literatur und Problemstellung

Aus den bis heute zur Hoch-Tiefumwandlung des Quarzes erschienenen Arbeiten geht hervor, daß trotz der genau untersuchten Änderungen der Eigenschaften bei der Umwandlung und mehrerer Strukturbestimmungen nur sehr wenig bekannt ist über den Mechanismus der Umwandlung und über den Einfluß der Zeit. Über viele Fragen wie Hysterese oder Reproduzierbarkeit der Umwandlungsercheinungen, sogar über Größen wie Gitterparameter, latente Umwandlungswärme und Umwandlungstemperatur bzw. -bereich gehen die Meinungen auseinander.

Wie viele Untersuchungen zeigten, ist für verschiedene Quarze die Umwandlungstemperatur sicher nicht konstant, sie liegt aber bei weitaus den meisten Quarzen zwischen 572 °C und 574 °C. Unterschiede erklären sich wie unterschiedliche Gitterparameter a_0 durch geringe Verunreinigungen von Al, Ge, Li, Mg, H und OH oder auch P, Na, Pb, Sn im Gitter. Die Änderungen der Eigenschaften bei der Umwandlung von trigonalem Tiefquarz zu hexagonalem (oder bei submikroskopischer Verzwilligung pseudo-hexagonalem Hochquarz) weisen fast immer auf eine langsame Vorbereitung der Umwandlung und zum Teil eine geringe Nachwirkung hin. Das unterstützt die Vorstellung des Modifikationswechsels durch kontinuierlich zunehmende Besetzung von Gitterpunkten der neuen Phase oder durch submikroskopische Verzwilligung, evtl. nach dem Modell des paraferromagnetischen Überganges. Daß die Änderungen in der Struktur nur gering sind, drückt sich in den relativ geringen Änderungen der physikalischen Eigenschaften wie auch in der kleinen latenten Umwandlungswärme von wenigen cal/g aus. Die Hysterese, die sich oft bei

der Änderung von Eigenschaften zeigt, scheint ebenso wie die Deutlichkeit des Umwandlungseffektes und die Reproduzierbarkeit der Kurven von Heizgeschwindigkeit, Vorbehandlung, Korngröße und Fehlordnung der Quarze abhängig zu sein.

Nachdem schon S o s m a n (1955) auf die Rolle der Ausdehnung bei der Deutung der Polymorphie des SiO_2 hingewiesen und Kohler (1955, 1963) diese Möglichkeit der Untersuchung polymorpher Umwandlungen beschrieben hatte, sollte nun die thermische Ausdehnung im Umwandlungsbereich mit starker Vergrößerung aufgezeichnet werden. Da bisher von allen Autoren mit relativ schnellen Temperaturänderungen gearbeitet worden war, sollte vor allem der Einfluß der Zeit, also die Rolle der Heizgeschwindigkeit untersucht werden. Um die Umwandlung, die sich in der Ausdehnungskurve durch einen Sprung bemerkbar macht, bei beliebig langsamer Temperaturänderung beobachten zu können, wurde zu einem vorhandenen Leitz-Dilatometer eine Temperaturregelung gebaut, die es erlaubt, im Umwandlungsbereich die Temperatur in möglichst kleinen Stufen zu variieren und jede Stufe beliebig lange konstant zu halten. Die absolute Umwandlungstemperatur der Quarze war für die vorliegenden Untersuchungen von geringer Bedeutung und wurde nicht untersucht.

Beschreibung der Apparatur

Das Ausdehnungsverhalten von 20 bis 50 mm langen Quarzstäbchen wurde mit einem Leitz-Dilatometer nach Bollenrath untersucht. Die durch das Dilatometer erreichbare Vergrößerung ist 194-fach bzw. mit zusätzlicher achtfacher optischer Vergrößerung etwa 1500-fach. Die Reproduzierbarkeit der Ausdehnungsmessung Δl ist bei 8-facher optischer Vergrößerung unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmaßnahmen besser als $\pm 2 \mu$. Der prozentuale Fehler der relativen Ausdehnung $\frac{\Delta l}{l}$ der untersuchten Quarze ist damit kleiner als $\pm 0,01 \%$. Diese Fehler ergaben sich aus einer Reihe Versuche, wobei u. a. über mehrere Wochen die Ausdehnung einer Vergleichssubstanz (Chronin) bei konstanter Temperatur kontrolliert wurde. Da bei der photographischen Registrierung die Ausdehnung in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit kontinuierlich aufgezeichnet wird, sind vor allem bei sehr langsamer Aufzeichnung auch noch Längenänderungen von $< 1 \mu$ sicher erfassbar.

Zur Erzeugung der Temperatur wird ein Chromnickeldraht-Rohröfen verwendet. Um bessere Bedingungen für die Konstanzhaltung der Temperatur zu schaffen, wurde in den Ofenraum ein zweiter Chromnickelofen mit $1/10$ der Leistungsaufnahme des äußeren Ofens eingebaut (Abb. 2). Der äußere Ofen wird durch den 1. Regler auf etwa konstanter Temperatur gehalten. Ein 2. Regler regelt den inneren Ofen. Der Temperaturfühler hierzu liegt zwischen Prüfling und Heizwicklung und mißt die Temperatur integrierend über 5 cm in der Längsrichtung des Prüflings. Nach mehrfacher thermischer Isolation des Probenraums

war ein Temperaturgefälle auf die Länge des Prüflings im innersten Ofenraum nicht mehr nachweisbar.

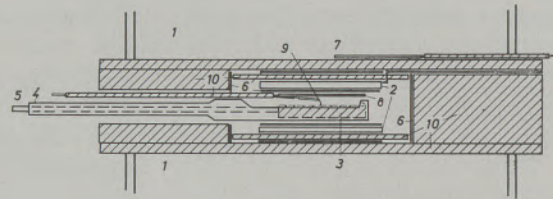


Abb. 2

Schnitt durch den Ofen

1. Wicklung des äußeren Ofens
2. Wicklung des inneren Ofens
3. Probe
4. Probekörper
5. Quarzglaszwischenrohr
6. Silberblech
7. Fühler für 1. Regler
8. Fühler für 2. Regler
9. Thermoelement
10. Keramische Isolation

Beide Regeleinrichtungen wurden nach dem gleichen Prinzip gebaut (Abb. 3). In einer Wheatstone'schen Brücke liegt ein temperaturabhängiger Widerstand R_T aus Platindraht, der die Größe des Istwertes der Temperatur angibt. Da im abgeglichenen Zustand $R_T = R_x$ ist, kann an R_x der Sollwert der Temperatur eingestellt werden. Die Brücke wird mit Wechselstrom gespeist. Für $R_T < R_x$ wird die Diagonalspannung durch einen Transistorverstärker verstärkt und betätigt ein Relais, das direkt oder indirekt den Heizstrom schaltet. Als Fühler werden Heraeus Herawit-Meßwiderstände (100 Ohm bei 0°C) verwendet. Bei dem 2. Regler, der die Temperatur des Prüflings bestimmt, können im Bereich von 550°C bis 600°C feste Stufen von 0,5 zu $0,5^\circ$ eingestellt werden. Mit Hilfe eines Schleifdrahtes zur Überbrückung der Stufen können im beschriebenen Bereich stufenlos beliebige Temperaturen konstant gehalten werden.

Die mit den Reglern erreichte Temperaturkonstanz ist auch über mehrere Wochen besser als $0,1^\circ\text{C}$ und die Ausdehnungsschwankungen im Rhythmus der Regelung sind einer Temperaturschwankung von wenigen $0,01^\circ\text{C}$ zuzuordnen.

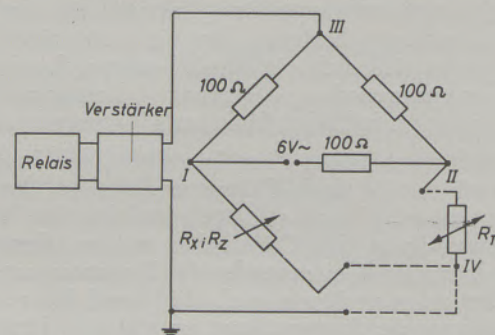


Abb. 3

Prinzipschaltbild der Regler

Zur Bestimmung und Registrierung der Temperatur diente ein Pallaplat-Thermoelement, dessen Hauptlötstelle an der Oberfläche des Prüflings anliegt und dessen Nebenlötstelle in einem mit Eis-Wassergemisch gefüllten Dewargefäß auf 0 °C gehalten wird. Für alle Untersuchungen wurde die Umwandlungstemperatur des Quarzes bei 573 °C angenommen. Dabei wurde als Umwandlungspunkt bei den Ausdehnungskurven der Punkt mit maximalem Ausdehnungskoeffizienten bei langsamster Aufheizung definiert. Die Abweichungen der so geeichten Anzeige des registrierenden Spiegelgalvanometers und der Anzeigen des Millivoltmeters und des geeichten Reglers sowie eines zur Eichung benutzten Hauptnormalthermometers voneinander liegen innerhalb ± 1 °C. Damit ist der Fehler der absoluten Temperaturangaben im Bereich von 550 °C bis 600 °C gegeben. Die Reproduzierbarkeit der Reglerstufen einschließlich des Schleifdrahtes ist $\pm 0,03$ °C, die Ansprechempfindlichkeit des Reglers ist besser als 0,05 °C. Bei Berücksichtigung sämtlicher Fehler sind am Regler also alle Einstellungen besser als $\pm 0,1$ °C reproduzierbar und Änderungen der Solltemperatur oder Isttemperatur um 0,05 °C reell bzw. kontrollierbar.

Vorversuche

Aus optisch reinen Bergkristallen wurden Stäbchen von 5x5 mm Querschnitt und etwa 30 mm Länge parallel und senkrecht zur Hauptachse geschnitten und deren lineare Ausdehnung von Zimmertemperatur bis 1000 °C untersucht. Bei beliebig senkrecht zur c-Achse geschnittenen Quarzstäbchen waren Unterschiede in der Ausdehnung nicht festzustellen. Bei allen Versuchen wurden sowohl die Aufheiz- als auch die Abkühlkurven aufgenommen, wobei Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit jeweils etwa 10 °C/min war.

Die Aufheizkurven waren stets gut reproduzierbar. Für parallel und senkrecht c ist eine auf die Ausdehnung von Quarzglas korrigierte und umgezeichnete Kurve in Abb. 4 gegeben. Aus den Kurven wurden die mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten von Tiefquarz zwischen 20 °C und 400 °C und von Hochquarz zwischen 600 °C und 1000 °C berechnet (Tab. 1). Die Abkühlkurven waren weniger gut reproduzier-

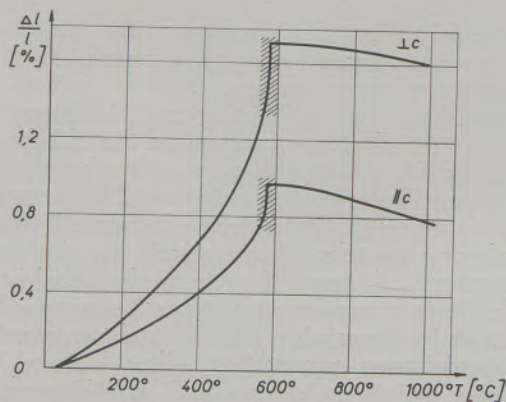


Abb. 4

Lineare Ausdehnung von Quarz parallel und senkrecht zur Hauptachse. Die eingehender untersuchten Bereiche sind schraffiert

bar als die Aufheizkurven. Das Maximum der Ausdehnungskurven war stets geringer, der Beginn des Sprungs nicht so akzentuiert und zu höheren oder tieferen Temperaturen verschoben.

Anschließend an diese Untersuchungen wurde die Ausdehnung der Proben im Umwandlungsgebiet mit starker Vergrößerung aufgenommen. Dabei zeigte sich, daß der „Sprung“ in der Ausdehnung auch bei einer Heizgeschwindigkeit von etwa 0,2 – 0,5 °C/min über einen Bereich von etwa 5 °C bis 10 °C reicht. Sowohl senkrecht als auch parallel c setzte der steile Anstieg der Ausdehnung bei einer bestimmten Temperatur ganz plötzlich ein und wurde dann bei gleichmäßiger Aufheizung gegen Ende des steilen Anstiegs wieder langsamer. Das Umbiegen der Kurve in die negative Ausdehnungsrichtung des Hochquarzes erfolgte immer kontinuierlich. Die bei der Umwandlung erreichte Ausdehnung war unabhängig von der Heizgeschwindigkeit und für jede Probe gut reproduzierbar.

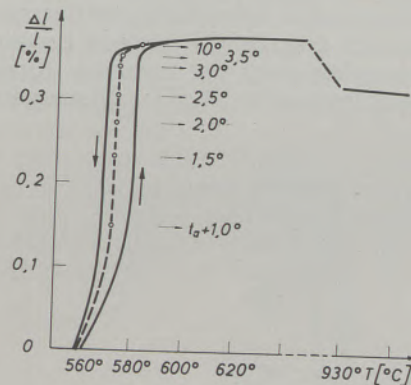


Abb. 5

Ausdehnung senkrecht c im Umwandlungsbereich und zum Vergleich bei 950 °C bei normaler Aufheizung und Abkühlung (ca. 1 °/min, ausgezogene Kurve) und bei extrem langsamer Temperaturänderung (< 1 °/Stunde, gestrichelte Kurve). Die angegebenen Temperaturstufen von einer Temperatur t_a an wurden je drei Tage lang konstant gehalten und die Ausdehnung in Abhängigkeit von der Zeit untersucht

Untersuchung der Ausdehnung im Umwandlungsbereich

Nach den Vorversuchen wurden je ein großer Prüfkörper parallel und senkrecht c näher untersucht. Da bei der photographischen Registrierung der Kurve durch die unterschiedliche Geschwindigkeit der Ausdehnung die Belichtung nicht konstant zu halten war, wurden die Ausdehnungskurven auf Transparentpapier gezeichnet. Das hatte den weiteren Vorteil, daß während der Umwandlung an jedem Punkt der Ausdehnungskurve die Temperatur mit dem gleichzeitig als Temperaturmeßinstrument dienenden Regler abgelesen werden konnte und damit leicht zu steuern war. Für die Reproduzierbarkeit der Kurven wurde über die Dauer der Untersuchungen an einem Prüfkörper (jeweils ein bis zwei Monate) an den Einstellungen an Dilatometer und Spiegelgalvanometer nichts geändert und die Temperatur ohne Unterbrechung in dem Bereich zwischen 550 °C und 650 °C gehalten.

Tabelle 1

Mittlere lineare Ausdehnungskoeffizienten von Tief- und Hochquarz

	Tiefquarz (20 — 400 °C)	Hochquarz (600 — 1000 °C)
parallel c	$(10,0 \pm 0,4) 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$-(0,44 \pm 0,04) 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
senkrecht c	$(17,0 \pm 0,4) 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$-(0,27 \pm 0,04) 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Die Ergebnisse bei beiden Prüfkörpern wichen nur in der absoluten Größe voneinander ab und können daher gemeinsam besprochen werden.

Bei allen Ausdehnungskurven war, unabhängig von der Richtung und der Geschwindigkeit der Temperaturänderung, der Übergang über die Umwandlung auch bei starker Vergrößerung stetig (Abb. 5 und 6). Die Ausdehnung nimmt schon ab etwa 100 °C unterhalb der eigentlichen Umwandlungstemperatur stark zu und bleibt bis über 20 °C (senkrecht c sogar 50 °C) oberhalb derselben trotz der negativen Ausdehnung des Hochquarzes positiv. Die Ausdehnungskurve ist

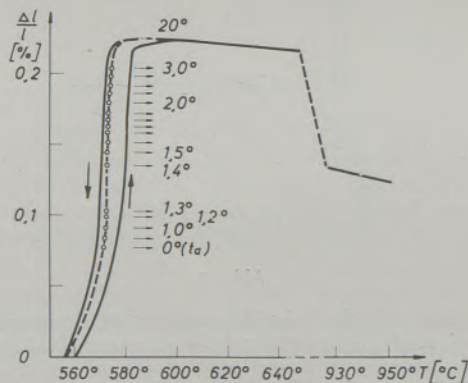


Abb. 6

Ausdehnung parallel c im Umwandlungsbereich und zum Vergleich bei 950 °C bei normaler Aufheizung und Abkühlung (ca. 1 °/min, ausgezogene Kurve) und bei extrem langsamer Temperaturänderung (< 1 °/ Stunde, gestrichelte Kurve). Die angegebenen Temperaturstufen von einer Temperatur t_a an wurden je drei Tage lang konstant gehalten und die Ausdehnung in Abhängigkeit von der Zeit untersucht

im Umwandlungsbereich auch bei sehr langsamer Aufheizung nicht senkrecht, was bei einer scharfen Umwandlungstemperatur (λ -Punkt) zu erwarten wäre. Der steile Anstieg der Ausdehnung erstreckt sich auch bei langsamster Temperaturänderung über mehrere °C.

Eine Deutung dieser Beobachtungen gibt die folgende Überlegung. Wenn man die thermische Ausdehnung des Tiefquarzes von 20 °C bis 400 °C und die des Hochquarzes zwischen 700 °C und 1000 °C über die Umwandlungstemperatur hinaus extrapoliert, ist die Differenz der Ausdehnungswerte bei dieser Temperatur durch die Volumvergrößerung bei der Umwandlung bedingt. Die gemessene Ausdehnungskurve ergibt sich dann als Überlagerung der extra-

polierten thermischen Ausdehnungen von Hoch- und Tiefquarz und der Volumänderung durch den stetig zunehmenden Anteil der anderen Phase. Wie eine Abschätzung zeigt, nimmt dieser Anteil von beiden Seiten etwa in gleichem Maße zu (Abb. 7).

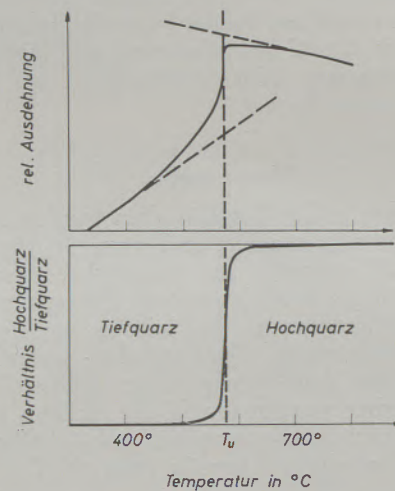


Abb. 7

Oben: Gemessene Ausdehnungskurve (ausgezogen) und etwa extrapolierte thermische Ausdehnung von Tief- und Hochquarz

Unten: Angenommene Verteilung von Tiefquarz und Hochquarz in Abhängigkeit von der Temperatur (schematisch)

Bei normaler Aufheizung von 550 °C bis 650 °C und nachfolgender Abkühlung zeigt die Ausdehnung eine Hysterese, deren Breite mit der Heiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit zunimmt (Abb. 5 und 6). Bei genügend langsamer Aufheizung und Abkühlung verschwindet die Hysterese, wenn man die übliche Registrierung mit dem Spiegelgalvanometer benutzt. Die beobachtete Hysterese von mehreren °C bei normalem Temperaturgang ist demnach auf zu rasche Temperaturänderung zurückzuführen, durch die die wahre Temperatur und damit die thermische Ausdehnung des Prüflings hinter der angezeigten Temperatur bzw. der dieser im thermischen Gleichgewicht entsprechenden Ausdehnung zurückbleibt. Eine kleinere Verschiebung zwischen Aufheiz- und Abkühlkurve, die nur auf zu rasche Temperaturänderung zurückgeführt werden kann, ist bei genauer Beobachtung auch oberhalb und unterhalb des Umwandlungsbereiches wie auch bei Versuchen mit einer Vergleichsprobe aus

Chronin feststellbar. Daß die Verschiebung im Umwandlungsbereich am größten ist, erklärt sich leicht durch die hohe spezifische Wärme bei der Umwandlung.

Untersuchungen bei konstant gehaltenen Temperaturen

Die bisherigen Versuche hatten gezeigt, daß bei stufenweisem Erhöhen oder Erniedrigen der Temperatur sich die Umwandlung beliebig verzögern und bei jedem beliebigen Punkt der Ausdehnungskurve umkehren läßt. Um nachzuprüfen, ob eine einmal erreichte Ausdehnung bei Festhalten der Temperatur auch über längere Zeiten unverändert erhalten bleibt, wurden bei beiden Prüflingen, von tieferen Temperaturen kommend, feste Temperaturstufen je drei Tage lang konstant gehalten und die Ausdehnung kontinuierlich aufgezeichnet. Die Temperaturstufen (Abb. 5 und 6) sind jeweils nur relativ angegeben, da ihre Reproduzierbarkeit weit besser ist als die Genauigkeit der absoluten Temperaturangabe. Bei den Versuchen ergab sich folgendes:

Die bei einer beliebigen Temperatur im Umwandlungsgebiet erreichte Ausdehnung ist reproduzierbar und zeigt auch nach drei Tagen keine Tendenz zum Abfallen oder Ansteigen. Bei der stufenweisen Erhöhung der Temperatur läßt sich der gesamte Umwandlungsvorgang beliebig langsam durchführen. Jedem Punkt der Ausdehnungskurve, d. h. jedem im thermischen Gleichgewicht befindlichen

Volumen zwischen 450 °C und 650 °C entspricht folglich ein bestimmtes stabiles Umwandlungsstadium.

Dabei ist gleichgültig, ob das jeweils einer bestimmten Temperatur entsprechende Umwandlungsgleichgewicht durch Bildung von Fehlstellen durch Besetzung von Punktlagen der neuen Modifikation oder durch submikroskopische Verzwilligung, eventuell in Bezirken analog der magnetischen Umwandlung erreicht wird. Bei der photographischen Registrierung der Ausdehnung bei Stufen um 1,5° pendelte die Ausdehnung im Rhythmus von etwa 10 min um maximal einige μ . Eine mögliche Erklärung ist die fortlaufende alternierende Umwandlung homogener Bezirke an diesem Punkt. Die Bereiche müßten dabei etwa 100–500 μ lang sein.

Für die nähere Untersuchung einer möglichen Hysterese wurde zu jeder am Regler eingestellten Temperatur die Ausdehnung bei der Aufheizung und ebenso bei der Abkühlung gemessen und dann mit vergrößertem Temperaturmaßstab aufgezeichnet. (Abb. 8). Auf diese Weise wurde an einem Prüfling die Hysterese mehrmals durchlaufen, wobei eine Hin- und Rückumwandlung bis zu fünf Wochen dauerte. Bei der Aufheizung zeigt sich deutlich eine Unstetigkeit zwischen den Stufen 1,3 und 1,4°, die auch schon bei der photographischen Registrierung der Vorversuche bei 8-facher optischer Vergrößerung beobachtet worden war. Offenbar geht die Umwandlung von Tief- in Hochquarz nicht kontinuierlich, sondern wird bis zu einer bestimmten Temperatur verzögert, bei

Tabelle 2

d-Werte und Intensitäten von Quarz bei drei verschiedenen Temperaturen. Letzte Aufnahme wieder bei 20 °C nach langsamer Abkühlung von 590 °C

hkl	Tiefquarz bei 20 °C		Tiefquarz bei 550 °C		Hochquarz bei 590 °C		Tiefquarz bei 20 °C	
	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
100	4,30	20	4,34	35	4,37	40	4,31	34
101	3,37	100	3,40	100	3,41	100	3,37	100
110	2,47	24	2,49	13	2,51	7	2,47	20
102	2,29	15	2,31	3	2,31	2	2,29	14
111	2,25	8	2,27	2	—	—	2,25	6
200	2,14	7	2,15	7	2,17	8	2,13	17
201	1,988	6	2,00	22	2,02	8	1,988	9
112	1,823	21	1,834	20	1,827	20	1,823	30
003	1,750	1	—	—	—	—	1,750	1
202	1,677	5	1,697	5	1,700	3	1,677	11
103	1,666	2	1,676	1	1,684	1	1,665	2
210	1,609	1	—	—	—	—	1,609	1
211	1,545	29	1,546	13	1,575	12	1,545	36
113	1,457	5	1,470	1	1,474	1	1,457	4
300	1,425	2	1,439	1	1,447	1	1,425	1
212	1,385	11	1,403	9	1,407	11	1,385	8
203	1,378	9	1,397	30	1,397	12	1,378	15
301	1,374	8	1,392				1,374	

der die thermische Energie zur Überwindung einer ersten Energieschwelle ausreicht. Diese Temperatur ist auf $0,05^{\circ}\text{C}$ reproduzierbar. Die Rückumwandlung zeigt eine solche Unstetigkeit nicht oder nur schwach angedeutet, da die Abkühlkurve in dem unteren Teil des Umwandlungsbereiches deutlich steiler ist. Durch die starke Unstetigkeit bei der Tief-Hochumwandlung fallen die Ausdehnungskurven der Hin- und Rückumwandlung im unteren Drittel des Umwandlungsbereiches nicht zusammen. Die Verschiebung ist bei verschiedenen Versuchen mit demselben Prüfling nicht konstant. Sie schwankt zwischen $0,6$ und $1,2^{\circ}\text{C}$. Wie Abb. 8 zeigt, läßt sich aus der Ausdehnungskurve

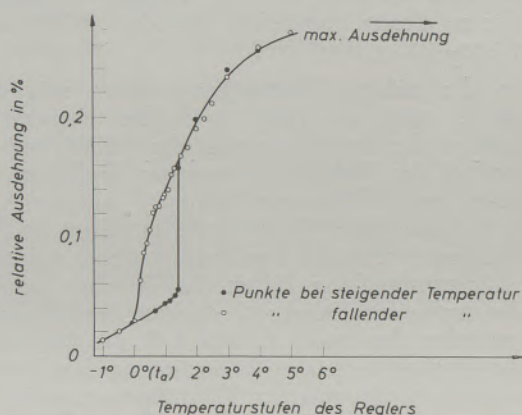


Abb. 8

Ausdehnung im Umwandlungsbereich bei konstant gehaltenen Temperaturstufen bei der Hin- und Rückumwandlung

kein Umwandlungspunkt bestimmen. Der Umwandlungsbereich im engeren Sinne (vgl. oben) erstreckt sich über 3 bis 4°C . Die Kurven stimmten bei zwei verschiedenen Quarzen überein, bei einem dritten Quarz war der Umwandlungsbereich um etwa 1°C zu höheren Temperaturen verschoben. Dessen „Umwandlungstemperatur“ im Sinne von Keith und Tuttle lag also 1°C höher. Die Verzögerungserscheinungen im Umwandlungsbereich hängen möglicherweise von der ursprünglichen Fehlordnung des untersuchten Quarzes ab. Bei allen durchgeführten

Versuchen an optisch reinen Bergkristallen aus Minas Gerais waren diese Erscheinungen jedoch reproduzierbar.

Röntgenographische Untersuchungen

In einer Erhitzungseinrichtung zu einem Philips-Röntgendiffraktometer wurden Diagramme von Bergkristall von Minas Gerais bei drei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (Tab. 2). Verwendet wurde $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung (der untersuchte Winkelbereich $2\Theta = 10^{\circ} - 70^{\circ}$ entspricht damit d-Werten von etwa $8,8$ bis $1,3 \text{ \AA}$; Zählrohrgeschwindigkeit $1/4^{\circ}/\text{min}$). Die mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement gemessenen Temperaturen wurden an der Umwandlungstemperatur von K_2SO_4 (585°C) geeicht.

Die erste Aufnahme wurde bei 20°C aufgenommen und zeigt das bekannte Diagramm von Tiefquarz (Swanson und Fuyat; Gibbs; Keith und Wills). Anschließend wurde dasselbe Pulver bei 550°C und bei 590°C aufgenommen. Außer der Verschiebung der Linien durch die thermische Ausdehnung des Gitters waren bei 590°C nur die Intensitäten von denen des Tiefquarzes etwas verschieden. Sie entsprachen den von Wycckoff und Gibbs angegebenen Werten. Danach sind für Hochquarz typisch die geringen Intensitäten bzw. das Fehlen der Reflexe (111), (003), (113) und (300) (vgl. auch Bassett und Lapham). Das Diagramm von 550°C zeigt sowohl in der Linienlage als auch in den Intensitätsänderungen einen Übergang von Tief- in Hochquarz, was die bisherigen Erfahrungen bestätigt.

Zur Nachprüfung der Reversibilität der Umwandlung wurde dasselbe Pulver anschließend unter gleichen Bedingungen nach langsamer Abkühlung bei 20°C geröntgt, wobei sich wieder das Diagramm von Tiefquarz ergab. Die genauen d-Werte und planimetrierten Intensitäten sind in Tab. 2 aufgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die leihweise Überlassung des Dilatometers und die Gewährung von finanzieller Unterstützung sehr zu Dank verbunden. Herrn Professor Dr. K. R. Mehnert möchte ich für das freundliche Entgegenkommen danken, das die Anfertigung der Arbeit ermöglichte.

Zusammenfassung

Die systematische Untersuchung der linearen Ausdehnung von Quarz im Bereich der Hoch-Tiefumwandlung erbrachte neue Ergebnisse zur Klärung des Umwandlungsvorganges.

Die Ausdehnungskurve ist unabhängig von Richtung und Geschwindigkeit der Temperaturänderung stetig. Die Volumenänderung durch die Umwandlung erstreckt sich über mindestens 100°C , was auch aus Messungen anderer Eigenschaften schon früher beschrieben wurde. Man kann abschätzen, daß die Bildung der neuen Phase von beiden Seiten etwa im gleichen Maße zunimmt bis zu einem Maximum, das dem Umwandlungspunkt entspricht. Bei der Untersuchung der Ausdehnung im Umwandlungsbereich

mit starker Vergrößerung und bei langsamer stufenweiser Änderung der Temperatur ergab sich, daß die hauptsächlichliche Änderung des Volumens in einem Bereich von 3°C bis 4°C stattfindet, so daß sich aus der Ausdehnungskurve kein „Umwandlungspunkt“ bestimmen läßt.

Ausführliche Untersuchungen bei konstanten Temperaturen ergaben, daß jeder beliebigen Temperatur im Umwandlungsbereich eine bestimmte konstante Ausdehnung bzw. ein bestimmtes Umwandlungsstadium zugeordnet ist. Die Umwandlung verläuft über den ganzen Bereich stabil, vollständig reversibel und läßt sich beliebig langsam durchführen.

Die bei normaler Aufheizung und nachfolgender Abkühlung auftretende Hysterese der Ausdehnung von mehreren °C konnte auf zu raschen Temperaturgang zurückgeführt werden, wobei unter Umständen 0,1 °C/min noch zuviel sein kann. Bei extrem langsamer, stufenweiser Erhöhung und Erniedrigung der Temperatur ist eine Verschiebung der Aufheiz- von der Abkühlkurve nur im unteren Drittel des erwäh-

ten Umwandlungsbereiches von 3 °C bis 4 °C zu beobachten. Wie sich aus den Versuchen ergab, entsteht diese dadurch, daß bei der Aufheizung der Beginn der starken Volumenänderung um 0,6 °C bis 1,2 °C verzögert einsetzt. Diese Erscheinung läßt sich leicht durch die Annahme einer Energieschwelle erklären.

Summary

The systematical investigation of the linear expansion of quartz in the range of high-low transformation yielded new results for explaining the transformation process. The expansion curve is independent on direction and speed of the temperature change. The volume change caused by the transformation covers at least 100 °C, which was already previously described from measurements of other properties. There can be estimated that from both directions the formation of the new phase increases nearly at the same extent to a maximum corresponding to the transformation point. The investigation of expansion in the transformation range at high magnification and at slow gradual change of temperature resulted that the chief change of volume occurs in a range of 3 to 4 °C so that from the expansion curve no „transformation point“ is determinable. Extensive investigations at constant temperatures showed that a certain constant expansion,

that is a certain stadium of transformation is assigned to any temperature in the transformation range. The transformation proceeds in the whole range stably, completely reversibly and can be carried out at any slow speed. The hysteresis of expansion of several degrees C occurring at normal heating and subsequent cooling could be traced back to rapid function of temperature, whereby 0,1 °C/a minute might be too much under certain circumstances. At extremely slow, gradual elevation and reduction of temperature a shifting of the curve of heating from that of cooling is observed only in the lower third of the transformation range (3 to 4 °C) mentioned above.

From tests this is explained by the fact that the intense change of volume retardedly sets in at 0,6 °C. to 1,2 °C. This phenomenon is easily explained by assuming a threshold of energy.

Résumé

L'étude systématique de la dilatation linéaire du quartz dans le domaine de transformation haute-basse température, a permis d'obtenir de nouvelles données pour l'explication du processus de transformation.

La courbe de dilatation est toujours indépendante du sens et de la vitesse de variation de la température. La variation de volume due à la transformation s'étend au moins sur 100 °C, ce qui a déjà été indiqué plus tôt d'après la détermination d'autres propriétés. On peut estimer que la formation des phases nouvelles croît des deux côtés à peu près de la même manière, jusqu'à un maximum correspondant au point de transformation. Lors de l'étude de la dilatation dans le domaine de transformation sous fort grossissement et avec une lente variation échelonnée de la température, on a trouvé que la principale modification de volume se produit dans des limites de 3 à 4 °C, de sorte que la courbe de dilatation ne présente pas de „point de transformation“.

Des études détaillées effectuées à des températures constantes ont montré qu'à toute température quelconque dans le domaine de transformation correspond à une dilatation constante, ou un stade de transformation déterminé. L'évolution de la transformation dans tout ce domaine est stable, totalement réversible et peut être conduite aussi lentement que l'on veut.

L'hystérésis de la dilatation de plusieurs °C, observée après un chauffage normal suivi de refroidissement, peut être attribuée à une variation trop rapide de température, 0,1 °C/mn pouvant être dans certains cas une vitesse trop grande. Lorsque l'élévation et l'abaissement de température est lent et échelonné, on n'observe un déplacement de 3 à 4 °C de la courbe de chauffage et de refroidissement que dans le tiers inférieur du domaine de transformation décrit.

Comme l'indiquent les essais, ce déplacement est dû au fait qu'au cours du chauffage le début de la forte variation de volume commence avec un retard 0,6 à 1,2 °C. Ce phénomène peut être facilement expliqué par l'hypothèse d'une seuil d'énergie.

Literaturverzeichnis

Arnold, H.: Die Struktur des Hochquarzes. Z. Krist. 117 (1962) 467.
Bambauer, H. U.; Brunner, G. O.; Laves, F.: Beobachtungen über Lamellenbau an Bergkristallen. Z. Krist. 116 (1961) 173.

Bassett; Lapham. Am. Min. 42 (1957) 548. (X-Ray Powder Data File 11-252).
Bates, F.; Phelps, F. P.: A suggested new base point on the thermometric scale and the α - β inversion of quartz. Sci. Pap. Bur. Stand. 22 (1927) 315.

- Blackmann, M.: On negativ volume expansion coefficients. *Phil. Mag.* (1958) 831.
- Bradley; Grim: *Am. Min.* 36 (1951) 182. (X-Ray Powder Data File 7-346).
- Bragg, W.; Gibbs, R. E.: The structure of α - and β -quartz. *Proc. Roy. Soc. London A* 109 (1925) 405.
- Buerger, M. J.: Polymorphism and phase transformations. *Fortschr. Min.* 39 (1961) 9.
- Chaklader, A. C. D.: Deformation of quartz crystals the transformation temperature. *Nat.* (1963) 791.
- Christy, R. W.; Lawson, A. W.: High temperature specific heat of AgBr. *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 517.
- Coenen, M.: Thermodynamische Messungen und statistische Berechnungen an Quarz. *Glastechn. Ber.* 32 (1959) 266.
- Fenner, C. N.: Die Stabilitätsbeziehungen der Kieselsäure-mineralien. *Z. An. Chem.* 85 (1914) 133.
- Flörke, O. W.: Über die Hoch-Tiefumwandlung und die thermische Ausdehnung von Cristobalit. *Ber. D. K. G.* 33 (1956) 319.
- Flörke, O. W.: Untersuchungen an Opal, Chalcedon und Kieselgesteinen. *Fortschr. Min.* 37 (1959) 73.
- Fréedericksz, V; Michailow, G.: Die Abhängigkeit der piezoelektrischen Konstante bei Quarz von der Temperatur. *Z. f. Phys.* 76 (1932) 328.
- Gibbs, R. E.: The variation with temperature of the intensity of reflection of x-rays from quartz and its bearing on the crystal structure. *Proc. Roy. Soc. London A* 107 (1925) 561.
- Gibbs, R. E.: The structure of α -quartz. *Proc. Roy. Soc. London A* 110 (1926) 443.
- Gibson, R. E.: The influence of pressure on the high-low inversion of quartz. *J. Phys. Chem.* 32 (1928) 1197.
- Hill, V. G.; Roy, R.: Silica structure studies V: The variable inversion of cristobalite. *J. Am. Cer. Soc.* 41 (1958) 532.
- Jay, A. H.; Beyer, M. Sc.: The thermal expansion of quartz by x-ray measurements. *Proc. Roy. Soc. London A* 142 (1933) 237.
- Keath, H. D.; Wills, H. H.: Variability of lattice spacings in clear cristallin quartz. *Am. Min.* 40 (1955) 530.
- Keith, M. L.; Tuttle, O. F.: Significance of variation in the high-low inversion of quartz. *Bowen vol. Am. J. Sci.* (1952) 203
- Kohler, K.: Einfluß von Dehydration und Polymorphie auf die thermisch bedingte Dilatation. *N. Jb. Min. Mh.* 3 (1955) 54
- Kohler, K.: Die Wärmeausdehnung fester Körper. *Radexrundschau* (1963) Heft 5 und 6.
- Krisement, O.; Trömel, G.: Optische Beobachtung der Umwandlung von Cristobalitikristallen und statistische Auswertung. *Z. Naturforschung* 149 (1959) 685.
- Le Chatelier, H.: Sur la dilatation du quartz. *Bull. Soc. fr. Min.* 13 (1890) 112.
- Le Chatelier, H.: Sur la polarisation rotatoire du quartz. *Bull. Soc. fr. Min.* 13 (1890) 119.
- Mallard, Er.; Le Chatelier, H.: Sur la variation qu'éprouvent, avec la température, les biréfringences du quartz, de la barythine et du disthène. *Bull. Soc. fr. Min.* 13 (1890) 123.
- Moser, H.: Messung der wahren spezifischen Wärmen von Silber, Messing, β -Messing, Quarzkristall und Quarzglas zwischen $+50^{\circ}$ und 700°C nach einer verfeinerten Methode. *Phys. Z.* 37 (1936) 737.
- Perrier, A.: Zur Temperaturabhängigkeit der Piezoelektrizität. *Z. f. Phys.* 58 (1929) 805.
- Perrier, A.; De Mandrot, R.: Elasticité et symétrie du quartz aux températures élevées. *Mem. Soc. Vaud. Sci. nat.* 1 (1923) 333.
- Perrier, A.; Roux, H.: Sur la possibilité de la calorimétrie adiabatique par voie électrique aux températures élevées et son application au quartz cristallisé. *Mem. Soc. Vaud. Sci. Paris* 1 (1923) 109.
- Sabatier, G.: Sur la transformation $\alpha - \beta$ du quartz. *C. R. Ac. Sci. Paris* 236 (1953) 720.
- Sabatier, G.: Chaleurs de transition des formes de basse température aux formes de haute température du quartz, de la tridymite et de la cristobalite. *Bull. Soc. fr. Min. Crist.* 80 (1957) 444.
- Sabatier, G.; Wyart, J.: Variations des paramètres cristallins et de la température de transformation $\alpha - \beta$ dans des quartz de synthèse. *C. R. Ac. Sci. Paris* 239 (1954) 1053.
- Scott, R. L.: Second order transitions and critical phenomena. *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 209.
- Silverman, S. M.: $\alpha - \beta$ -transformation of quartz. *J. Chem. Phys.* 25 (1956) 1081.
- Simon, I.: Note of thermal expansion of neutron-irradiated silica. *J. Am. Cer. Soc.* 41 (1958) 116.
- Sinelnikov, N.N.: Adiabatisches Vakuumkalorimeter und einige neue Daten über die $\alpha - \beta$ -Umwandlung des Quarzes. *Doklady Akad. Nauk. SSSR* 92 (1953) 369.
- Smyth, H. T.: Thermal expansion of vitreous silica. *J. Am. Cer. Soc.* 38 (1955) 140.
- Sosman, R. B.: New and old phases of silica. *Trans. Brit. Cer. Soc.* 54 (1955) 655.
- Steinwehr, H. E. von: Umwandlung $\alpha - \beta$ -Quarz, *Z. Krist.* A 99 (1938) 292.
- Swanson; Fuyat: NBS Circular 539, Vol III (1953) (X-Ray Powder Data File 5-0490).
- Ubbelohde, A. R.: Crystallography and the phase rule. *Brit. J. Appl. Phys.* 7 (1956) 313.
- Wahl, F. N.; Grim, R. E.; Graf, R. B.: Phase transformations in silica as examined by continuous x-ray diffraction. *Am. Min.* 46 (1961) 196.
- Westbrook, J. H.: Temperature dependence of strength and brittleness of some quartz structures. *J. Am. Cer. Soc.* 41 (1958) 433.
- Wietzel, R.: Die Stabilitätsverhältnisse der Glas- und Kristallphase des Siliziumdioxids. *Z. An. Chem.* 116 (1921) 71.
- Wright, F. E.; Larsen, E. S.: Quarz als geologisches Thermometer. *Z. An. Chem.* 68 (1910) 338.
- Wyckoff, R. W. G.: Kriterien für hexagonale Raumgruppen und die Kristallstruktur von β -Quarz. *Z. Krist.* 63 (1926) 507.
- Yoder, H. S. jr.: High-low quartz inversion up to 10.000 bars. *Trans. Am. Geophys. Ün.* 31 (1950) 827.