

## Mineralogisches Institut der Universität Bonn

Auf dem Kolloquium am 28. Juni 1956 wurden verschiedene, das Bonner Mineralogische Institut und das Max-Planck-Institut in Würzburg gemeinsam interessierende Themen diskutiert.

**L. MERKER** und **H. WONDRA TSCHKE**, Würzburg: *Eine Reihe neuer, apatit-artiger Verbindungen* (vorgetr. von H. Wondratschek).

Es wurde über neue Verbindungen berichtet, die einem Strukturtyp angehören, der dem Apatit sehr ähnlich ist. Die Verbindungen haben die Zusammensetzung  $Pb_5(XO_4)(YO_4)_2$ , wobei X = Silicium oder Germanium, Y = Phosphor, Arsen oder Vanadium sein kann. Die Halogenplätze des Apatits scheinen unbesetzt zu sein, die übrigen Lagen dürften denen des Apatits (oder Pyromorphits, Mimetesits bzw. Vanadinitis) entsprechen, wie aus den Röntgenaufnahmen entnommen werden kann. Gitterkonstanten und Schmelzpunkte der Verbindungen und einiger Mischkristalle ( $Pb_5(SiO_4)(PO_4)(VO_4)$ ;  $Pb_5(SiO_4)_{1/2}(GeO_4)_{1/2}(PO_4)_2$ ;  $Pb_5(SiO_4)_{1/2}(GeO_4)_{1/2}(PO_4)(AsO_4)$ ) sprechen dafür, daß Si und Ge bzw. P, As und V einander beliebig ersetzen können. Die Verteilung der Tetraeder auf den  $(PO_4)$ -Plätzen des Apatits dürfte statistisch sein.

Verbindungen des gleichen Strukturtyps, die jedoch noch Alkali enthalten, spielen in der Technik der getriebenen Emails und Opalgläser eine Rolle. Sie werden z. Z. untersucht.

**M. C. SANCHEZ CONDE**, Madrid und **E. A. JUMPERTZ**, Bonn: *Über die röntgenographische quantitative Gemenge-Analyse der  $SiO_2$ -Modifikationen* (vorgetr. von E. A. Jumptertz).

Die experimentellen Bedingungen der quantitativen röntgenographischen Gemischanalyse wurden untersucht. Durch geeignete Versuchsbedingungen (Co-K $\alpha$ -Strahlung, besonders ausgestattetes Zählrohrgerät, sorgfältige Präparatherstellung, Drehung des Präparates während der Aufnahme) gelingt es, eine Reproduzierbarkeit der vom Zählrohrschreiber gelieferten Kurven von besser als 2% zu erreichen. Verglichen werden hierbei die Spitzenhöhen der Röntgeninterferenzen Cristobalit (tetr.) 4,04 Å (101); Tridymit 3,82 Å und Tief-Quarz 3,34 Å (10 $\bar{1}$ 1), die sich als besonders günstig erwiesen haben.

Eichkurven von Zwei-Phasen-Standardmischungen wurden aufgenommen und danach die Bestandteile von industriellen Silicasteinen bestimmt. Bei mehrfachen Bestimmungen derselben Steine betrugen die Abweichungen nur  $\pm 1\%$ . Die Methode erlaubt es, den Quarz- und Tridymit-Gehalt von Silicasteinen innerhalb einer Fehlergrenze von  $\pm 1\%$  zu bestimmen, während der Cristobalit-Anteil je nach der Begleitmodifikation (Quarz oder Tridymit) nur innerhalb weiterer Grenzen erfaßbar ist. Die Meßwerte geben in ihrer Summe den „kristallinen Anteil“, während der „röntgenindifferente Anteil“, der aus Teilchengrößeneffekt, Fehlordnungstreuung und Streuung der glasigen Komponente besteht, nicht in seiner Herkunft erfaßt werden kann.

**O. W. FLOERKE**, Würzburg: *Die Schwierigkeiten bei der quantitativen Analyse der kristallinen Kieselsäurephasen mit der Röntgenpulvermethode*.

Neben den in ihrer Bedeutung bekannten Faktoren Kristallgröße und Textur spielen bei der quantitativen Gemischanalyse mit Röntgenaufnahmen die eventuell auftretenden Gitterdeformationen, Überstrukturbildungen und Fehlorderungen oft eine wesentliche Rolle. Sie können einen starken Einfluß auf die Intensitätsverhältnisse des Röntgenbeugungsbildes besitzen, außerdem verändern sie auch die anderen physikalischen Eigenschaften (z. B. die Lage der Umwandlungspunkte, den Verlauf der thermischen Ausdehnung) der untersuchten Kristallphasen.

Von den Kieselsäure-Modifikationen ist der Quarz leicht zu erfassen, da er praktisch immer hinreichend geordnet ist, auch in technischen Produkten. Zwischen Cristobalit und Tridymit dagegen gibt es praktisch alle Übergänge, auch mit Überstrukturbildungen. Diese Zwischenglieder geben Zählrohrdiagramme, die denen von Mischungen aus Cristobalit, Tridymit und Kieselglas weitgehend entsprechen und nur durch genaue Auswertung des gesamten Beugungsbildes identifiziert werden können.

An Beispielen wurde gezeigt, daß sich Mischphasen und Mischungen von Kieselsäure-Modifikationen mit praktisch dem gleichen Zählrohrdiagramm in den für die Technik wichtigen Eigenschaften wesentlich unterscheiden können. Die Röntgenanalyse allein kann daher, auch bei sorgfältiger Beachtung aller apparativen und präparativen Möglichkeiten, nicht immer ein technisch brauchbares Bild des Materials vermitteln. Durch Kombination mit anderen Verfahren, thermischer Ausdehnungsbestimmung u. a. lassen sich jedoch genauere Schlüsse ziehen.

**H. SAALFELD**, Würzburg: *Die Umwandlung von  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (Korund) in  $\beta$ - $Al_2O_3$* .

Vom  $Al_2O_3$  sind drei Modifikationen bekannt:  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ . Von diesen ist das  $\beta$ - $Al_2O_3$  sicher keine echte Modifikation, vielmehr bildet es sich nur in Gegenwart geringer Mengen Alkali.

Bei der analytischen Bestimmung des Korunds in den Zwischenschichten zwischen tonerdereichen Glaswannensteinen und Glas nach dem Verfahren von Loeffler wird das Glas in Flußsäure gelöst, wobei der Korund zurückbleibt. Am Ende des Analysenganges liegt der Korund dann nach dem Glühen mitunter als  $\beta$ - $Al_2O_3$  vor. Folgende Reaktionen führen zu dieser Umwandlung: Bei der Auflösung in Flußsäure kann die unlösliche Verbindung  $3 AlF_3 \cdot 5 NaF$  (mineralogisch Chiolith) ausfallen, die sich auf dem Korund absetzt. Beim Glühen schmilzt der Chiolith inkongruent unter Kryolith-Bildung ( $AlF_3 \cdot 3 NaF$ ). Dieser bewirkt bei etwa 1000°C die Umwandlung  $\alpha \rightarrow \beta$ . Schon die Dampfphase einer Kryolith-Schmelze ist wirksam.

An Einkristallen wurde der Umwandlungsmechanismus näher verfolgt. Die  $\beta$ -Modifikation wächst auf  $\alpha$ - $Al_2O_3$  orientiert auf. Synthetische Spinelle mit Tonerde-Überschuß wandeln sich ebenfalls in  $\beta$ - $Al_2O_3$  um, wobei besonders schöne  $\beta$ -Kristalle entstehen.

$\beta$ -Tonerde, normalerweise stabil bis etwa 1900°C, wandelt sich bei 1300°C (vielleicht schon etwas früher) in Korund um, wenn man dem Gitter die Alkali-Ionen entzieht. Dies kann z. B. durch Anlegen eines elektrischen Feldes von 220 V Gleichspannung geschehen. Hierdurch dürfte die Notwendigkeit von Alkali (oder auch Erdalkali?) zur Bildung und Stabilisierung des  $\beta$ - $Al_2O_3$ -Gitters erwiesen sein.

**W. BAUM**, **H. JAGODZINSKI** und **H. SAALFELD**, Würzburg: *Ausscheidung und Lumineszenz  $Al_2O_3$ -übersättigter Spinelle* (vorgetr. von H. Jagodzinski).

Synthetische Spinelle mit dem Mischungsverhältnis  $MgO:Al_2O_3$  von 1:7 bis 1:1 wurden auf ihren Ausscheidungsmechanismus untersucht. Bei den Mischungsverhältnissen 1:2,5 bis 1:7 gibt es drei charakteristische Stadien der Entmischung.

1.) Temperaturbereich 600–800°C: Stadium der Vorausscheidung; Auftreten von Gitterspannungen durch Abweichungen vom homogenen Mischkristall. Auch bei tieferer Temperatur oder gar nicht getemperte Spinelle zeigen diesen Effekt, aber schwächer und diffuser.

2.) 900–1100°C: Ausbildung einer Zwischenphase. Es scheiden sich parallel zu (113) des Spinells blättchenförmige, monokline Kristalle aus, deren Gitter eine gewisse geometrische Verwandtschaft zum Spinell zeigt, aber komplizierter gebaut ist.

3.) Oberhalb 1200°C:  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Ausscheidung.

Bei Mischungsverhältnissen unterhalb 1:2,5 gibt es keine Zwischenphase mehr, unter 1:1,5 ist die Entmischung außerordentlich träge, bzw. findet gar nicht erst statt.

Während (nach Eppler) die Härte ihren Maximalwert im Stadium der Zwischenphasenbildung erhält, verhielt sich die Lumineszenz und elektrische Leitfähigkeit grundsätzlich anders. Diese erreichten ihre Höchstwerte erst im Stadium der Endausscheidung des Korunds. Da diese Höchstwerte nicht bei den reinen Phasen auftreten, kann daraus auf einen recht komplizierten Störstellen-Leuchtmechanismus geschlossen werden, der vermutlich mit dem Grenzgebiet  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Spinell zusammenhängt.

**K. BRENNER**, Bonn: *Über die Züchtung und die Absorptionsspektren von Ti-, V-, Cr-, Mn-, Fe-, Co- und Ni-haltigen Spinell-Einkristallen*.

Ziel der Arbeit war eine Untersuchung der Beziehungen zwischen Farbe (Absorptionsspektrum) und Koordination in allochromatisch gefärbten Mineralen. Spinell erscheint dazu besonders geeignet, da sich die färbenden Fremd-Ionen in relativ hochsymmetrischer Umgebung befinden, die verschiedensten Elemente in das Gitter eingebaut werden können und die Züchtung großer Einkristalle nach dem Verneuil-Verfahren möglich ist.

Optisch klare und homogene Einkristalle mit färbenden Zusätzen von Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni wurden hergestellt und kristallographisch und optisch untersucht. An orientierten Schnitten wurden Absorptionsmessungen im Bereich von 200–1000 m $\mu$  mit dem Beckman-Spektralphotometer ausgeführt. Die Vermessung der Absorptionsspektren ergab, daß die Spektren ihrer Bandenzahl nach mit den entsprechenden Lösungsspektren übereinstimmen. (Eine Ausnahme bildet nur Co). Alle Banden sind jedoch in den Bereich kleinerer Wellenlängen verlagert. Der mittlere Verschiebungsbetrag beträgt 400 cm $^{-1}$ . [VB 840]