

ZUR FRAGE DER QUANTITATIVEN  
DIFFERENTIALTHERMOANALYSE  
CRISTOBALITHALTIGER STAUBPROBEN

W. SEILLER

*Institut für medizinische Physik der Universität Wien, Wien, Österreich*

(Eingegangen am 20. Februar 1970)

Temperature and heat of the  $\alpha$ - $\beta$ -inversion in cristobalite samples of various origin and way of production were measured with a self-constructed DTA-apparatus. A relationship was found between temperature and heat of reaction, which in certain circumstances enables to determine the cristobalite content in dust samples.

Silikotische Lungenveränderungen entstehen – im Gegensatz zur lange herrschenden Meinung – nicht ausschließlich durch das Einatmen von Quarzstaub, sondern auch von Cristobalit- und Tridymitstaub [1, 2]. Bei der quantitativen Bestimmung des Cristobalitgehaltes einer Staubprobe mit Hilfe der DTA, die sich bei der Untersuchung quarzhaltiger Stäube gut bewährt hat [3, 4], treten zwei Schwierigkeiten auf:

1. Für die Temperatur und auch für die Wärmetönung der reversiblen Umwandlung vom tetragonalen  $\beta$ -(Tief)-Cristobalit in den kubischen  $\alpha$ -(Hoch)-Cristobalit werden in der Literatur sehr unterschiedliche, nämlich zwischen  $180^\circ$  und  $275^\circ$  bzw. zwischen 3.2 und 6.0 cal/g liegende Werte angegeben [5, 6].

2. Die Cristobalitinversion findet bei relativ niederen Temperaturen statt und dadurch bedingt ist eine DTA-Anlage erforderlich, die es ermöglicht, die für quantitative Untersuchungen notwendige konstante zeitliche Zunahme der Proben-temperatur (Heizgeschwindigkeit) – üblicherweise ca.  $10^\circ/\text{min}$  – schon von etwa  $50^\circ$  an zu erzielen. Dies ist auch deshalb notwendig, weil jede Cristobalitprobe auch auf ihren etwaigen Gehalt an Tridymit (Inversionen bei  $117^\circ$  und  $163^\circ$ ) untersucht werden muß, der unter Umständen auftreten kann [7]. Im allgemeinen, so auch für Quarzanalysen (Inversion bei  $573^\circ$ ) werden Apparaturen benützt, die bei der Erwärmung der Proben von Raumtemperatur ausgehen und infolge ihrer thermischen Trägheit die genannte Heizgeschwindigkeit erst ab etwa  $150^\circ$  erreichen. Um nun schon bei  $50^\circ$  mit  $10^\circ/\text{min}$  arbeiten zu können, mußte daher einerseits eine Anlage von geringer thermischer Trägheit entwickelt, andererseits diese durch eine Kühlanordnung auf Ausgangstemperaturen weit unter Raumtemperatur gebracht werden. Eine Kühlanordnung bietet weiterhin den Vorteil, daß nunmehr Reaktionen nicht nur bei konstant zunehmender, sondern auch bei konstant abnehmender Temperatur untersucht werden können.

Für das erwähnte breite Temperaturintervall, innerhalb dessen die Cristobalitinversion beobachtet wurde, gibt es bis heute keine allgemeingültige Erklärung

[8–10]. Flörke [11] führt die Erscheinung auf eindimensionale Fehlernordnungen zurück. Mit zunehmendem Fehlernordnungsgrad nimmt die Umwandlungstemperatur ab. Auch innerhalb einer einzigen Probe erfolgt die Inversion nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern erstreckt sich über einen Bereich von etwa  $30^\circ$  [11, 12]. Seine Temperaturlage ist für die Aufheizung und Abkühlung verschieden; es tritt eine Hysteresis auf. Bei künstlich hergestellten Cristobalitproben nehmen Art und Wärmevorbehandlung des Ausgangsmaterials wesentlichen Einfluß auf das Umwandlungsverhalten [7, 13].

Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es, an Cristobalitproben verschiedener Herkunft in Hinblick auf die oben erwähnten Literaturangaben Umwandlungstemperatur und Wärmetönung zu bestimmen, um aufgrund dieser Resultate die Frage nach der Möglichkeit der quantitativen Bestimmung des Cristobalitgehaltes in Staubproben mit Hilfe der DTA zu klären.

### Kurze Beschreibung der DTA-Anlage

Die in dieser Arbeit verwendete Anlage gestattet es, Analysen im Temperaturintervall  $0-325^\circ$  durchzuführen. Abb. 1 und 2 zeigen den Probenbehälter- und Ofenteil dieser Apparatur. Kernstück ist der Probenbehälter *P* aus Automattstahl, in dessen Nut *N* eine Heizwendel eingelegt ist. Der Probenbehälter ist also

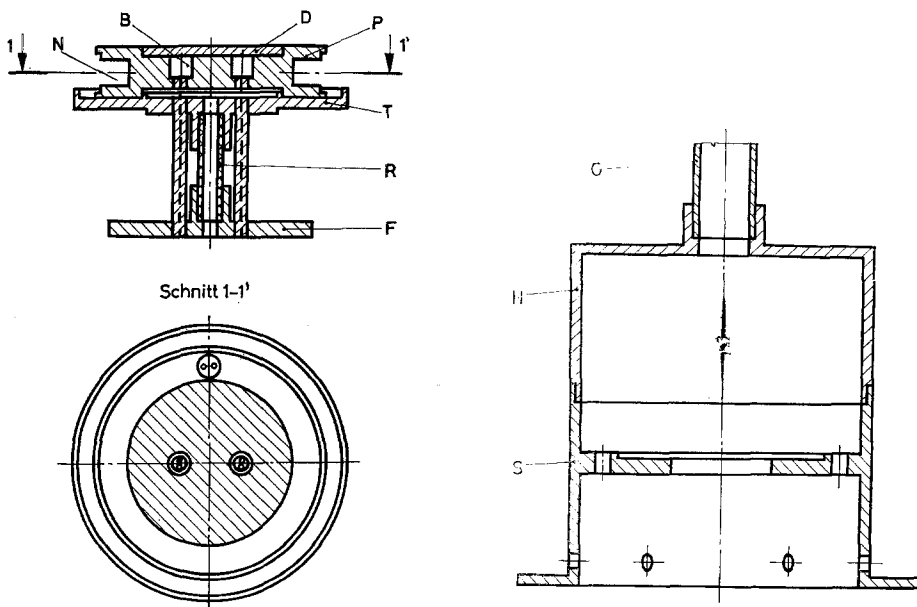


Abb. 1 und 2. Probenbehälter- und Ofenteil der DTA-Anlage im Schnitt (Maßstab 1:1.5)

auch gleichzeitig der Ofen der Anlage. Zur Aufnahme von Probe und Inertmaterial dienen die beiden Becher *B* (gleichseitige Zylinder,  $\varnothing = 4$  mm). Der Probenbehälter ruht auf dem Stahlträger *T*, der über das Keramikrohr *R* mit dem Fuß *F* verbunden ist. Dieser ist auf dem Sockel *S* festgeschraubt, auf dem die Haube *H* mit dem eingekitteten Glasrohr *G* sitzt. Hier tritt die zur Kühlung des Probenbehälters verwendete Kaltluft ein, die in einem Kühlaggregat mit Freonfüllung erzeugt wird. Eine ausführliche Beschreibung der DTA-Anlage befindet sich bei [14].

### Untersuchung verschiedener Cristobalitproben

Die im folgenden untersuchten Cristobalitproben unterscheiden sich, wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, sowohl hinsichtlich des Ausgangsmaterials als auch dessen Wärmeverbehandlung (Glühtemperatur und Glühdauer). Über die Proben 6 und 7 ist nach einer persönlichen Mitteilung von G. Heidermanns\* nur folgendes bekannt: "Probe 6 enthält eine geringe Quarzbeimengung von ca. 1%; Probe 7 zeichnet sich nach optischer und röntgenographischer Prüfung durch höchste Reinheit aus und entstammt den oberen Krustenschichten eines Glaswanensteines, der bei der Herstellung chemisch reiner  $\text{SiO}_2$ -Gläser anfiel".

Tabelle 1  
Entstehungsgeschichte der Cristobalitproben

Probe	Ausgangsmaterial	Glüh-	
		Temp. °C	Dauer h
3	Aerosil 200	1350	4
4	Aerosil 200	1580	4
5	Kieselglas	1460	12
6	?	?	?
7	?	?	?
9	Natürlicher Cristobalit		
10	Probe 6	1580	4

Voruntersuchungen ergaben, daß bei keiner der 7 Proben nachweisbare Tridymitmengen auftreten. Für jede Probe (Cristobalitmenge jeweils 15 mg, vermischt mit 60 mg Korund) ist eine DTA-Kurve in Abb. 3 wiedergegeben. Die Heizgeschwindigkeit betrug durchwegs  $9.8^\circ/\text{min}$ . Es zeigt sich, daß zwischen den verschiedenen Proben große Unterschiede in Temperatur und Wärmetönung der

\* Dem Staubforschungsinstitut Bonn ist für die freundliche Überlassung dieser beiden Proben herzlich zu danken.

Umwandlung bestehen. Die quantitative Auswertung erfolgte mit Hilfe der Spitzenflächen. Da jedoch die von Kerr und Kulp [15] abgeleitete lineare Beziehung zwischen Wärmemenge und Spitzenfläche nur für Umwandlungen gilt, die bei einer bestimmten Temperatur unverzüglich vor sich gehen, bzw. für Spitzen-

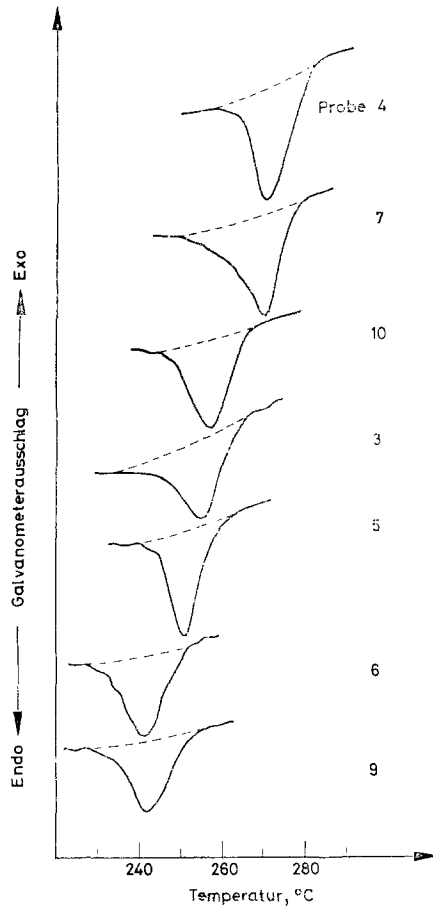


Abb. 3. DTA-Kurven verschiedener Cristobalitproben

flächen, die das integrale Ergebnis schlagartig erfolgender, in einem schmalen Temperaturintervall liegender Reaktionen sind, mußte zunächst geprüft werden, ob die erwähnte Proportionalität auch für die Cristobalitinversion mit ihrem doch relativ breiten Temperaturintervall vorausgesetzt werden darf. Zur Klärung dieser Frage wurden einige Untersuchungen mit Cristobalitsplittern angestellt, aus denen hervorging, daß sich die Inversion aus Einzelinversionen zusammensetzt, von denen jede bei einer anderen Temperatur, jede für sich aber in sehr

kurzer Zeit erfolgt. Es ist also zulässig, die Wärmetönung des Cristobalits durch Vergleich der Spitzenflächen mit denen der Eichsubstanzen (im vorliegenden Fall Kaliumnitrat, Natriumsulfat und Kaliumperchlorat) zu ermitteln.

Um über die Hysteresis Aufschluß zu erhalten, wurden die Proben auch im Abkühlen (mittlere Kühlgeschwindigkeit =  $9.3^\circ/\text{min}$ ) untersucht. Als Maß für

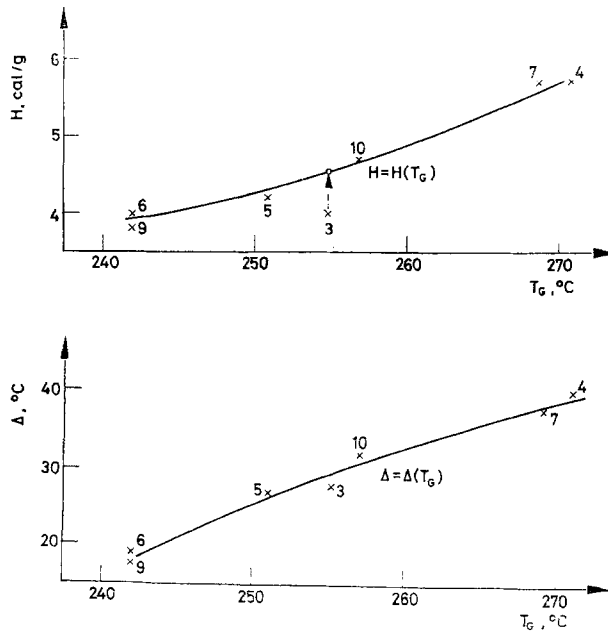


Abb. 4. Wärmetönung  $H$  und Hysteresis  $\Delta$  als Funktion der Spitzentemperatur  $T_G$

die Hysteresis wurde die Differenz der Spitzentemperaturen  $T_G$  (Aufheizung) und  $T'_G$  (Abkühlung) herangezogen.

Trägt man, wie dies in Abb. 4 geschehen ist, über der Spitzentemperatur  $T_G$  die Wärmetönung  $H$  und die Hysteresis  $\Delta$  auf, so ergibt sich – mit einer Ausnahme –, daß beide Größen mit wachsendem  $T_G$  zunehmen. Diese Abhängigkeit ist besonders deshalb bemerkenswert, weil die Proben völlig verschiedene Entstehungsgeschichten haben. Im Hinblick darauf, daß die Spitzentemperatur der Probe 3  $255^\circ$  beträgt, ist ihre Wärmetönung mit 4.0 cal/g auffallend klein. Die relativ kurze Dauer und niedrige Temperatur des Glühprozesses ( $4^h$ ,  $1350^\circ$ ), durch den Probe 3 aus Aerosil entstanden ist, lassen darauf schließen, daß neben Cristobalit noch ein amorpher Restanteil vorhanden ist. Wenn man diesen zu etwa 11 Gewichtsprozent ansetzt, so tritt eine Erhöhung der Wärmetönung um 12.5% ein. Wie aus Abb. 4 zu entnehmen ist, liegt dann auch die Probe 3 auf dem Kurvenzug  $H = H(T_G)$ .

### Diskussion der Ergebnisse

Faßt man nach Flörke (l. c.) die Spitzentemperatur  $T_G$  als Maß für den Fehl Ordnungsgrad des Cristobalits auf, so ergibt sich aufgrund der Zunahme von Hysteresis und Wärmetönung mit der Spitzentemperatur eine einfache Deutung für das Umwandlungsverhalten. Ein fehlgeordneter Kristall wandelt bevorzugt in die  $\alpha$ -Form um, d. h., daß der Übergang unter geringerem Energieaufwand und schon bei niedrigeren Temperaturen möglich ist als bei einem gut geordneten Kristall. Andererseits ergibt sich, daß je geringer der Fehl Ordnungsgrad ist, desto stärker die Hochform unterkühlt werden kann, ehe sie in die Tiefform rückumwandelt, mit anderen Worten, desto größer ist die Hysteresis.

Die niedrigste in der vorliegenden Arbeit auftretende Gipfeltemperatur liegt mit  $242^\circ$  wesentlich höher als die in der Literatur für stark fehlgeordnete Cristobalite angegebene von  $180^\circ$ – $200^\circ$ . Dies sowie die durchwegs deutlich ausgeprägte Hysteresiserscheinung deuten darauf hin, daß es sich bei den hier untersuchten Proben ausschließlich um relativ wohlgeordnete Cristobalite handelt. Röntgenographische Untersuchungen bestätigten dies. Die Ermittlung des Zusammenhanges zwischen den Umwandlungsgrößen  $T_G$ ,  $H$  und  $\Delta$  bei starkem Fehl Ordnungsgrad müßte Gegenstand weiterer Arbeiten sein.

Wie einleitend erwähnt, schwanken die Literaturangaben für die Wärmetönung zwischen 3.2 und 6.0 cal/g. Die Wärmetönungen  $H$  der hier vorliegenden Cristobalite bedecken mit 3.7–5.7 cal/g ein annähernd gleich breites Intervall. Trotz dieser beträchtlichen Unterschiede ergibt sich aus der Funktion  $H = H(T_G)$  die Möglichkeit der quantitativen DTA. Geht aus Spitzentemperatur und Hysteresis sowie gegebenenfalls auch aus den Resultaten röntgenographischer Paralleluntersuchungen hervor, daß der in einer Staubprobe unbekannter Zusammensetzung enthaltene Cristobalit geringen Fehl Ordnungsgrad aufweist, so ist ein Schluß von der Spitzentemperatur auf die Wärmetönung zulässig. Bei bekannter Wärmetönung läßt sich der Cristobalitanteil aus der Kurvenfläche, die ja ein Maß für die Umwandlungswärme ist, ermitteln. Das durch den Einfluß der Fehl Ordnungen so überaus komplexe Umwandlungsverhalten führt jedoch dazu, daß die differentialthermoanalytische Bestimmung des Cristobalitgehaltes mit wesentlich größeren Schwierigkeiten und einer erheblich größeren Unsicherheit verbunden ist als etwa diejenige des Quarzes.

### Literatur

1. A. ERENZ, Betriebssicherheit, (1960), 173.
2. K. G. SCHMIDT und H. LÜCHTRATH, Beitr. Silikose-Forsch., 37 (1955) 437.
3. O. PREINING et al., Acta Phys. Austriaca, 8 (1953) 89.
4. J. A. SCHEDLING, Staub, 11 (1951) 77.
5. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, II/3, Berlin 1963.
6. GMELIN, Handbuch d. anorg. Chemie, 15 B, Berlin, 1959.
7. H. E. SCHWIETE und H. STOLLENWERK, Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957) 17.

8. C. N. FENNER, Z. anorg. Chem., 85 (1914) 133.
9. M. J. BUEGER R. Smoluchowski et al., Phase Transformations in Solids, New York 1961.
10. O. W. FLÖRKE, Ber. Dtsch. Keram. Ges., 32 (1955) 369.
11. O. W. FLÖRKE, *ibid.*, 34 (1957) 343.
12. G. TRÖMEL und O. KRISEMENT, Tonind. Ztg., 83 (1959) 118.
13. D. LIPINSKI und H. E. SCHWIETE, Tonind. Ztg., 88 (1964) 145, 217.
14. W. SEILLER, Dissertation, Wien 1969.
15. P. F. KERR und I. L. KULP, Am. Mineralogist, 33 (1948) 387.

RÉSUMÉ — Détermination, à l'aide d'une installation d'ATD personnelle, de la température et de la chaleur de transformation de l'inversion  $\alpha$ - $\beta$  de divers échantillons de cristobalite d'origine et de préparation différentes. Une relation est apparue entre ces deux grandeurs permettant de déterminer, sous certaines conditions, la teneur en cristobalite d'un échantillon de poussière.

ZUSAMMENFASSUNG — Mit einer DTA-Anlage eigener Entwicklung werden an Cristobalitproben verschiedener Herkunft und Entstehungsgeschichte Umwandlungstemperatur und Wärmetönung der  $\alpha$ - $\beta$ -Inversion bestimmt. Die dabei gefundene Beziehung zwischen diesen beiden Größen ermöglicht unter gewissen Bedingungen die Ermittlung des Cristobalitgehaltes einer Staubprobe.

Резюме — Определены температура и теплота  $\alpha$ - $\beta$  перехода в образцах кристобалита различного происхождения и полученных разным путем с помощью прибора ДТА, замостоятельно сконструированного. Найдено соотношение между температурой и теплотой реакции, что дает возможность определения в некоторых материалах количества кристобалита.