65
3183

SLUB

Wir führen Wissen.

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

TU BERGAKADEMIE FREIBERG

65.3183/44.

Institut für
anorganische u. analytische Chemie
der Bergakademie Freiberg (Sachs)

3144

SLUB

Wir führen Wissen.

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

Die mechanische Aktivierung von Quarz

Von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Bergakademie Freiberg

zur

Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Wolfgang Dusdorf

geb. 11.4.36 in Leipzig

Referent: Prof. Dr. Ing. habil. R. Schrader

Koreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. H.J. Rösler

Beginn der Arbeit: August 1961

Eingereicht am: 13.9.1965

Mündliche Prüfung: 6.11.1965

Öffentliche Verteidigung: 6.11.1965

65. 3183/4

4°

Für die Anregung zu diesem Thema, die stets gewährte Hilfe und die großzügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit möchte ich mir erlauben, Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. R. Schrader, Direktor des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Bergakademie Freiberg, an dieser Stelle herzlichst zu danken.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Darstellung der mechanisch aktivierten Quarzproben	6
2.1. Beschreibung der Ausgangssubstanz	6
2.2. Schwingmahlung des Quarzes	6
3. Charakterisierung der Quarzproben	8
3.1. Analytische Untersuchungen	8
3.1.1. Analysenverfahren	8
3.1.2. Analysenergebnisse	10
3.2. Röntgenographische Untersuchungen	13
3.2.1. Qualitative Röntgenaufnahmen	13
3.2.2. Quantitative Bestimmung der amorphen Phase	19
3.2.3. Bestimmung der Primärteilchengröße	24
3.2.4. Bestimmung von Gitterstörungen	33
3.2.5. Vergleich zwischen Primärteilchengröße und Gitterstörung	36
3.2.6. Kritische Betrachtungen	40
3.3. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen	44
3.3.1. Qualitative Auswertung der Spektren	44
3.3.2. Quantitative Bestimmung der amorphen Phase	52
3.4. Differentialthermoanalytische Untersuchungen	65
3.4.1. Meßapparatur und Meßbedingungen	65
3.4.2. Auswertung der Thermogramme	65
3.5. Elektronenspinresonanzuntersuchungen	72
3.5.1. Meßapparatur und Aufnahmebedingungen	72
3.5.2. Meßergebnisse	73
3.5.3. Vergleich zwischen DTA und ESR	75
3.6. Bestimmung der BET-Oberfläche	78
3.6.1. Meßapparatur und Meßbedingungen	78
3.6.2. Meßergebnisse	79
3.7. Dichtebestimmungen	82
3.7.1. Meßverfahren	82
3.7.2. Meßergebnisse	82
3.8. Elektronenmikroskopische Untersuchungen	85

	Seite
4. Verhalten der Quarzproben	92
4.1. Temperung der aktivierten Quarzproben	92
4.1.1. Qualitative Untersuchungen	92
4.1.2. Quantitative ultrarotspektroskopische Bestimmung der Cristobalitphase	102
4.1.3. Quantitative röntgenographische Bestimmung der Cristobalitphase	107
4.2. Lösversuche mit Natriumhydroxid	108
4.2.1. Festlegung der optimalen Lösbedingungen	108
4.2.2. Meßergebnisse	112
4.2.3. Röntgenographische und ultrarotspektroskopische Untersuchung der Löserückstände	116
4.3. Lösversuche mit Salzsäure	120
4.3.1. Festlegung der optimalen Lösbedingungen	120
4.3.2. Meßergebnisse	121
5. Zusammenfassende Diskussion	127
6. Hauptergebnisse der Arbeit	139
7. Literaturverzeichnis	

1. Einleitung und Problemstellung

Die vielseitige Verwendung von gemahlenen oder feinkörnigen Quarzsanden in der Industrie war immer wieder Anlaß, sich mit dem Zerkleinerungsvorgang des Quarzes selbst und seinen Eigenschaften nach der Mahlung zu befassen. Aber auch die moderne Medizin sah sich aufgrund der zunehmenden Zahl von Silikoseerkrankungen genötigt, auf breiter Basis biologisch-chemische Forschungen an Quarzstäuben durchzuführen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen führten zur Annahme einer durch mechanische Einwirkung bedingten Ausbildung einer glasigen Phase auf kristallisierten Quarzteilchen.

Im Jahre 1921 zeigt Lencher /1/ erstmalig, daß Quarz durch langes Mahlen teilweise in eine amorphe Form übergeht.

Chandra, Dale und Ray /2/ deuteten relativ geringe Dichteänderungen an gemahlenen Quarzpulvern als Folge der Existenz von amorphen Anteilen.

Gibb, Ritchie, Dempster, Clelland und Cumming /3 - 7/ führten in den Jahren 1952 - 54 Silikoseuntersuchungen durch. Die Autoren konnten zeigen, daß die größere Löslichkeit gemahlenen Quarzes durch eine auf der Oberfläche der Quarzteilchen befindliche dünne Schicht - ähnlich der Beilby-Schicht - bedingt ist. Die Entfernung dieser Oberflächenschicht durch Auflösen in Flußsäure führte zu einer starken Verringerung der Löslichkeit bis auf einen Normalwert, der für die entsprechenden kristallinen oder amorphen Modifikationen charakteristisch ist. Die Dispersität vor und nach der Behandlung mit Flußsäure blieb gleich. Die Verringerung der Größe des mit Hilfe der Differentialthermoanalyse bestimmten β - α -Quarzwandlungseffektes bei 573° C erklären die Autoren als Folge gittergestörter Oberflächenschichten.

Eine Schwächung der Röntgeninterferenzen an feingemahlenen Quarzpulvern stellten Nagelschmidt, Gordon und Griffin /8/ fest. Weil sich die Halbwertsbreite der Interferenzen nach dem Mahlen kaum vergrößerte, nahmen sie an, daß kein wesentlicher Feinstanteil $< 1 \mu\text{m}$ entstanden war. Sie führten die Intensitätsverminderung im wesentlichen auf die Bildung

Der Bergbau in der Gegend von Freiberg hat eine lange Geschichte. Er begann im 12. Jahrhundert mit der Entdeckung von Silbererzen. In der Folgezeit wurde der Bergbau immer wichtiger und entwickelte sich zu einer der wichtigsten Wirtschaftszweige der Region. Im 15. Jahrhundert erreichte der Bergbau seinen Höhepunkt. In dieser Zeit wurden in der Gegend von Freiberg große Mengen an Silbererzen abgebaut. Der Bergbau wurde in dieser Zeit sehr intensiv betrieben und es wurden viele neue Bergwerke gegründet. Der Bergbau in der Gegend von Freiberg hat eine lange Geschichte. Er begann im 12. Jahrhundert mit der Entdeckung von Silbererzen. In der Folgezeit wurde der Bergbau immer wichtiger und entwickelte sich zu einer der wichtigsten Wirtschaftszweige der Region. Im 15. Jahrhundert erreichte der Bergbau seinen Höhepunkt. In dieser Zeit wurden in der Gegend von Freiberg große Mengen an Silbererzen abgebaut. Der Bergbau wurde in dieser Zeit sehr intensiv betrieben und es wurden viele neue Bergwerke gegründet.

strukturell gestörter Oberflächenschichten zurück.

Diese Annahme konnten Gordon und Harris /9/ durch Intensitätsmessungen an Röntgeninterferenzen verschiedener Sekundärteilchengrößen bestätigen. Die Autoren schlugen ein Modell vor, nach dem die Außenschicht völlig amorph sein soll und vom Kern aus gegen die Oberfläche eine kontinuierliche Abnahme der Kristallinität vorhanden ist.

Deuel und Gentili /10/ gelang es, beim Vermahlen von Quarz mit Wasser, Butanol, Äthanol und Methanol eine Sprengung von Si-O-Si-Bindungen und gleichzeitige Reaktion der Bruchstücke zu Si-OH-Gruppen nachzuweisen.

Ähnliche Beobachtungen machten Benson und Castle /11/. Die Aktivität gemahlener Kieselsäuren soll dabei in inerter Atmosphäre bis zu 200 Stunden erhalten bleiben.

Mit Hilfe von Elektronenbeugungsaufnahmen gelang es Sayse und Michener /12/, eine amorphe Schicht von 500 - 1000 Å Dicke auf feingemahlenden Quarzteilchen nachzuweisen.

Chodakow und Plucis /13/ untersuchten die Löslichkeit von schwinggemahlenem Quarz und Korund in Wasser und bestimmten die BET-Oberflächen. Die Autoren machen die plastischen Deformationen während des Mahlvorganges für die erhöhten Löslichkeiten verantwortlich.

Brindley und Udagawa /14/ bestätigten die von Nagelschmidt und Mitarbeitern /8/ festgestellten Reduktionen der Röntgenpeakintensitäten gemahlenden Quarzes. Sie konnten keine Linienverbreiterung entdecken und nehmen somit eine gestörte Schicht unbekannter Dicke an, die nicht zur Röntgenstrahlintensität beiträgt.

Durch Kugelmahlung und anschließende Schwingmahlung von Quarz konnten Barta und Bruthans /15/ zeigen, daß eine Zunahme der spezifischen Oberfläche mit einer Abnahme des β - α -Umwandlungspeaks (DTA) des Quarzes verbunden ist. Die Autoren vermuten das Auftreten von Gitterstörungen, welche

die Aktivität des Mahlgutes erhöhen.

Jegorow, Kisseljew und Krassilnikow /16/ schließen mit Hilfe der DTA ebenfalls auf die Existenz einer amorphen Schicht auf der Quarzoberfläche.

Ähnliche Beobachtungen machten Schalle und Ulbricht /17/ bei der Herstellung von Kieselgut aus Quarzsand unter Verwendung einer Kugelmühle.

Die erhöhte Löslichkeit von feingemahlenem Quarz und Quarzglas in Wasser führt Stöber /18/ auf das Vorhandensein von kleinsten Teilchen zurück. Bei Teilchen unter $0,1\mu\text{m}$ erreicht die Löslichkeit aufgrund des Thomson-Gibbs-Effektes enorme Werte. Der Autor erwähnt jedoch die Möglichkeit einer durch Mahlung bedingten Gitterstörung der Substanz. Der Thomson-Gibbs-Effekt wird sich besonders an gittergestörten Partien auswirken können. Die etwas bessere Löslichkeit von Quarzglas gegenüber Quarz läßt sich mit solchen Störungen im Gitteraufbau erklären.

Hofmann /19/, der die Arbeit von Stöber nachprüfte, schreibt die obenerwähnten Röntgenresultate ausschließlich den kleinen anhaftenden Teilchen zu.

Konopicky /20/ beobachtete, daß die Halbwertsbreite der Röntgeninterferenzen beim Feinmahlen von Quarz deutlich zunimmt, das Produkt aus Halbwertsbreite und Interferenzhöhe jedoch etwa konstant bleibt. Nach Meinung des Autors deutet dieser Befund auf die Entstehung eines Feinstanteils beim Mahlen und weniger auf das Vorhandensein eines amorphen Anteils hin.

Bergman und Caswell /21/ erklären die Erniedrigung der Peakintensitäten und das Vorhandensein von Linienverbreiterungen als Folge anwachsender Gitterstörungen oder durch eine große Zahl sehr kleiner Kristallite oder beides.

Intensitätsverminderungen und Reflexverbreiterungen aufgrund von Elektronenbeugungsaufnahmen schreiben Talbot und

Kempis /22/ kleinen anhaftenden Teilchen zu.

Rieck und Koopmans /23/ untersuchten naßgemahlene Quarzproben einer Teilchengröße von $3\mu\text{m}$. Sie können zeigen, daß alle Quarzproben dieser Größe elektronenmikroskopisch kaum submikroskopische Teilchen oder "hervorgehobene" Partien zwischen $0,1\mu\text{m}$ und $0,01\mu\text{m}$ enthalten. Das Auftreten von Linienverbreiterungen erklären die Autoren durch Gitterstörungen oder einen mehr oder weniger starken Bruch der Außenschicht in kleine Kristallite. Als Beweise führen sie die Erhöhung der Peakintensität durch Ätzen mit Flußsäure und durch Tempern der Proben bei 1200°C an.

Rehbinder und Chodakow /24/ fanden bei Feinmahlung von Quarz eine Teilchenaggregation aufgrund molekularer Bindungskräfte. Die Autoren weisen nach, daß die Lösungskinetik nicht von der Dispersität, sondern vom Grad der Amorphisierung der Pulver bestimmt wird. Die Kurven der Lösungskinetik von Quarzpulvern mit gleichem Gehalt an amorpher Phase, aber wesentlich unterschiedlicher spezifischer Oberfläche zeigen den gleichen Verlauf. Sie untersuchten ferner den Einfluß von aktiven flüssigen Medien auf den Zerkleinerungsprozeß und die Amorphisierung des Quarzes.

Ein Vergleich der in der Literaturübersicht zusammengestellten Resultate verschiedener Autoren läßt teilweise recht erhebliche widersprüchliche Ansichten über den Vorgang der Quarzzerkleinerung erkennen. Die Gründe hierfür dürften allgemein in den unterschiedlichen Mahlbedingungen - wie Mahlzeiten und der Art der Zerkleinerungsmaschine - sowie in der Auswahl des Untersuchungsmaterials zu suchen sein. In dieser Arbeit sollte deshalb unter gleichzeitiger Anwendung mehrerer Untersuchungsmethoden der Mahlprozeß näher untersucht werden.

Nach Kieskalt /25/ entstehen durch enorme mechanische Einwirkungen - wie z.B. durch Schwingmahlung - Zerrüttungen im Gitteraufbau der Substanzen, wobei dieselben besondere physikalisch-chemische Eigenschaften annehmen. Schrader und Mitarbeiter /26 - 28/ konnten durch röntgenographische

Messungen an verschiedenen Substanzen zeigen, daß eine mechanische Beanspruchung bzw. mechanische Aktivierung in der Schwingmühle immer mit der Ausbildung von Gitterstörungen verbunden ist. Verschiedene Autoren haben, basierend auf der Reduktion der Röntgenpeakintensitäten an gemahlten Quarzproben, die Vermutung ausgesprochen, daß während der Mahlung das Quarzgitter z.T. erheblich gestört wird. Diese Aussage ist bisher in keinem Fall quantitativ untersucht und damit experimentell bewiesen worden. In dieser Arbeit sollte deshalb versucht werden, röntgenographisch den Gang der Gitterstörung in Abhängigkeit von der Schwingmühlendauer zu verfolgen. In diesem Zusammenhang war der Verlauf der röntgenographischen Primärteilchengröße während der Zerkleinerung für uns von großem Interesse, um den Vorgang der Mahlung und Aktivierung der Proben eingehend betrachten zu können. Bekanntlich sind Größe der Oberfläche und Ordnung des Kristallgitters bestimmend für die innere Energie eines jeden Festkörpers. Eine Zerkleinerung von gut kristallisierten Proben bis zu kolloiden Dimensionen führt vom geordneten Gitter zum amorphen Zustand.

Rehinder /24/ konnte qualitativ zeigen, daß durch sehr langes Mahlen von Quarz die Röntgeninterferenzen auf den Debye-Scherrer-Aufnahmen fast völlig verschwinden. Es scheint uns deshalb interessant festzustellen, durch welche physikalisch-chemischen Eigenschaften solche SiO_2 -Proben charakterisiert sind und über welche Stufen sich der Übergang vom Quarz in eine röntgenamorphe Form vollzieht. Dieser Prozeß sollte dabei qualitativ und quantitativ röntgenographisch, ultrarotspektroskopisch, differentialthermoanalytisch, sowie durch elektronenmikroskopische bzw. Elektronenbeugungsuntersuchungen und Dichtemessungen verfolgt werden.

Ausgehend von der Tatsache, daß der amorphe Zustand allgemein größere Aktivität gegenüber dem ideal kristallisierten besitzt, war es Ziel dieser Arbeit, über Lösbarkeitsuntersuchungen in Natriumhydroxid und Salzsäure, sowie über die Bereitschaft zur Modifikationsänderung eine mechanische Aktivierung des Quarzes nachzuweisen. Anschließend sollte der Versuch gemacht werden, eine Theorie über die Mahlung des Quarzes abzuleiten.

Die erste der drei Hauptthesen lautet: „Die
Wissenschaft der Geschichte ist eine
Wissenschaft der Vergangenheit.“
Die zweite lautet: „Die Wissenschaft der
Geschichte ist eine Wissenschaft der
Vergangenheit.“
Die dritte lautet: „Die Wissenschaft der
Geschichte ist eine Wissenschaft der
Vergangenheit.“

Die erste der drei Hauptthesen lautet: „Die
Wissenschaft der Geschichte ist eine
Wissenschaft der Vergangenheit.“
Die zweite lautet: „Die Wissenschaft der
Geschichte ist eine Wissenschaft der
Vergangenheit.“
Die dritte lautet: „Die Wissenschaft der
Geschichte ist eine Wissenschaft der
Vergangenheit.“

2. Darstellung der mechanisch aktivierten Proben

2.1. Beschreibung der Ausgangssubstanz

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir Hohenbockaer Sand einer mittleren Korngröße von 0,3 mm. Zur Beseitigung von Verunreinigungen (Eisenoxid, Aluminiumoxid, org. Beimengungen) wurde der Sand 30 min in einer Porzellankugelmühle zerkleinert und anschließend in einem Quarzrohr bei 600° C mit Chlor behandelt. Die kurze Vormahlung machte sich erforderlich, um eine relativ intensive Umsetzung der Verunreinigungen des Quarzes zu erreichen. Nach der Chlorierung erfolgte eine Temperung über 4 Stunden bei 600° C. Einmal sollte damit eine Nachsublimation von FeCl_3 und AlCl_3 aus der Substanz gefördert und gleichzeitig dem Ausgangsquarz die Möglichkeit gegeben werden, eventuell durch die Kugelmahlung eingebrachte Gitterveränderungen wieder auszugleichen. Der auf diese Weise vorbehandelte Quarz - im folgenden als Ausgangsquarz bezeichnet - zeigte röntgenographisch nur die für β - (Tief-)Quarz typischen Interferenzen und wurde für die einzelnen Mahlungen verwendet. Die Analysenergebnisse dieser Probe sind in Tab. 1 dieser Arbeit zusammengestellt. Eine Röntgenaufnahme dieser Substanz befindet sich in Abb. 1 unter der Bezeichnung "Ausgangsquarz".

2.2. Schwingmahlung des Quarzes

Die Aktivierung des Quarzes erfolgte in der Schwingmühle "Vibrator" der Siebtechnik GmbH, Mülheim/Ruhr. Als Mahlkörper kamen Porzellankugeln von 10 - 11 mm Durchmesser zum Einsatz, wobei die geforderte 70 %ige Raumerfüllung des Mahlbehälters zur Erreichung eines maximalen Mahleffektes berücksichtigt wurde. Die Mahltöpfe bestanden aus Porzellan und besaßen ein Fassungsvermögen von ca. 1 l. Pro Mahlbehälter wurden jeweils 10 g Ausgangsquarz eingesetzt. Die für den Mahlvorgang benutzte Substanzmenge blieb damit weit unter der maximal möglichen Menge (ungefähr $\frac{1}{10}$). Die Festlegung der Mahldauer erfolgte zu 1, 4, 8, 13, 24, 48, 72,

100, 200 und 400 h. Die Konstanz der Mühlenverhältnisse war gewährleistet.

Die Verwendung von Stahlkugeln und Stahltöpfen führte bei der Mahlung des Quarzes zu beträchtlicher Verunreinigung des Mahlgutes durch den Eisenabrieb und war im Hinblick auf die Versuche im Abschnitt 4.1. dieser Arbeit unerwünscht. Durch die Anwendung von Porzellankugeln erhöhte sich die Mahldauer etwa um das Drei- bis Vierfache. Während der Mahlung erfolgte von Zeit zu Zeit eine Drehung der Töpfe, um evtl. angebackenes Gut wieder in den Prozeß zurückzuführen. Die Substanzen ließen sich leicht aus den Töpfen isolieren, wobei jeweils die nach der Mahlung lose vorliegenden Anteile für die Untersuchungen benutzt wurden. Die Reinigung des Mahltopfes und der Kugeln erfolgte durch kurzzeitiges Behandeln mit halbkonz. Salzsäure in der Schwingmühle und anschließendes Waschen mit Wasser und Trocknen. Der auf diese Weise gereinigte Topf und die Kugeln konnten somit für die folgenden Mahlungen wieder eingesetzt werden. Die Reproduzierbarkeit der Mahlungsergebnisse war - beurteilt nach den in den folgenden Teilen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen - im allgemeinen gut.

3. Charakterisierung der Quarzproben

3.1. Analytische Untersuchungen

3.1.1. Analysenverfahren

Die Analysen der Mahlchargen wurden in Anlehnung an TGL-Vorschriften (Nr. 12584 und Nr. 13176) durchgeführt.

Die Bestimmung des Siliziumdioxides erfolgte durch dreimaliges Abrauchen von 1 g Analysenprobe mit 10 ml Flußsäure und 5 ml konz. Salpetersäure in einem Platintiegel auf dem Wasserbad bis zu einer sirupartigen Konsistenz. Anschließend wurde noch 3 mal mit je 5 ml konz. Salpetersäure bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand zur Zersetzung der Nitrate im Laufe von 10 min von 450° C auf 900° C erhitzt. Die Differenz der Tiegelgewichte vor und nach dem Abrauchen, korrigiert durch den Glühverlust und den in einem Vorversuch ermittelten Rückstand der verwendeten Säuren, ergab den SiO_2 -Gehalt der Proben.

Zur Bestimmung der Summe der Oxide des Eisens, Aluminiums und Titans wurde der Glührückstand der SiO_2 -Bestimmung mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen. Danach lösten wir die Schmelze mit Salzsäure, oxydierten wie üblich mit Perhydrol und fällten nach Zusatz von 3 g Ammoniumchlorid die Hydroxide unter ständigem Rühren in der Siedehitze bis zum Umschlag von Methylrot mit Ammoniumhydroxidlösung. In der Regel erfolgte ein Umfällen des Hydroxidniederschlages, um evtl. mitgefälltes Magnesium und Calcium zu eluieren. Das Filter wurde verascht und die Fällung im Platintiegel bei 1100° C bis zur Massekonstanz geglüht.

Die Bestimmung des Eisens erfolgte fotometrisch mit Sulfosalicylsäure am "Elpho"-Photometer des VEB Carl Zeiss Jena. Wir führten die Messung in ammoniakalischer Lösung durch und bestimmten die gelbe Farbe des Eisen(III)-Sulfosalicylsäurechelatkomples unter Verwendung von gefiltertem Quecksilberlicht (Filter S 43) in 2 cm-Küvetten.

Zur Aufstellung der Eichkurve wurde eine Lösung von 1 g Eisen(III)-oxid in 200 ml Wasser und 50 ml konz. Salzsäure zu 1000 ml aufgefüllt. 100 ml dieser Lösung verdünnten wir nochmals auf 1000 ml, wobei dann 1 ml Eichlösung 0,1 mg Eisen(III)-oxid enthielt. Unter kräftigem Schütteln erfolgte dann die Entwicklung der gelben Farbe durch Zugabe von 2 ml Ammoniumchloridlösung (10,7 g Ammoniumchlorid auf 100 ml Wasser), 2 ml Sulfosalicylsäure (20 %ig) und 5 ml Ammoniumhydroxidlösung (10 %ig) zu den jeweiligen Eichmengen. Nach etwa 10 min konnte die Extinktion gemessen werden. Die Eichkurve zur Bestimmung des Eisen(III)-oxidgehaltes in den Mahlchargen mit Sulfosalicylsäure ist in Abb. 1 - Anhang zu sehen. Die dazugehörigen Werte befinden sich in Tab. 1-Anhang.

Zur Bestimmung des Eisen(III)-oxidgehaltes der Proben wurde der Glührückstand der Hydroxidfällung mit Kaliumhydrogensulfat wie üblich aufgeschlossen, gelöst, mit Bromwasser oxydiert und auf 500 ml aufgefüllt. 30 ml dieser Maßlösung verwendeten wir dann zur Bestimmung des Eisen(III)-oxidgehaltes unter den gleichen Bedingungen wie zur Aufstellung der Eichkurve. Die Analysenergebnisse zur Eisenbestimmung sind in Tab. 2-Anhang ersichtlich.

Der Gehalt an Aluminiumoxid konnte aus der Differenz der Summe der dreiwertigen Oxide und der fotometrisch ermittelten Eisen(III)-oxid-Menge bestimmt werden. Titan war nicht nachweisbar.

Das Calcium wurde durch komplexometrische Titration ermittelt. Das Filtrat der Hydroxidbestimmung säuerten wir mit Salzsäure an, füllten in einem 500 ml-Maßkolben mit Wasser auf und benutzten zur Calcium-Bestimmung jeweils 50 ml, die in einem 500 ml Erlenmeyerkolben mit etwa 250 ml Wasser verdünnt wurden. Durch Zusatz von Natriumhydroxidlösung ($\beta = 1,22$) konnte ein pH-Wert von 12,5 bis 13,0 eingestellt werden. Nach Zugabe von 2 ml Natriumsilikatlösung (0,5 %ig), 0,15 g Kaliumcyanid und 2 ml (= 2 mg) Calciumoxid-Grundlösung sowie 0,3 g Murexidindikatorsmischung erfolgte die Titration mit EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von rotviolett nach blauviolett.

Die Calcium-Grundlösung (1,7848 g Calciumcarbonat gelöst in 15 ml konz. Salzsäure und 100 ml Wasser, aufgefüllt 1000 ml) verwendeten wir als konstant vorgegebenen Überschuß an Calcium-Ionen bei unseren Bestimmungen, um den Indikatorumschlag besser zu erfassen. Die Titereinstellung der ADTA-Lösung erfolgte mit einer Zink-Maßlösung.

Berechnung:

$$\text{CaO } [\%] = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot 100 \%}{\frac{1}{10} \cdot E}$$

$$T = \frac{a}{V}$$

V_1 = Gesamtverbrauch der ADTA

V_2 = Verbrauch der zugesetzten konst. Menge (2 ml) Grundlösung

E = Einwaage [g]

T = Titer

a = vorgelegte Menge CaO in ml

V = Verbrauch an ADTA in ml

Magnesium konnte in unseren Proben nicht nachgewiesen werden. Wir nehmen an, daß der Gehalt an Magnesium unter 0,01 % liegt und damit eine einwandfreie komplexometrische Bestimmung nicht mehr möglich ist. Kaliumoxid und Natriumoxid wurden nicht bestimmt und waren auch - wie qualitative Untersuchungen zeigten - in sehr geringem Maße zugegen.

3.1.2. Analysenergebnisse

Eine Zusammenstellung der Analysenwerte der Mahlproben befindet sich in Tab. 1. Der Ausgangsquarz stellt mit 99,86 % SiO_2 eine weitgehend reine Probe dar. Die in Tab. 1 ersichtliche Abnahme des SiO_2 -Gehaltes mit steigender Mahldauer erklärt sich aus der Zunahme der Feuchtigkeit der Proben sowie den durch die Mahlung bedingten Abrieb.

Mahl- dauer	Glüh- verlust	SiO ₂	$\sum \begin{matrix} \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ +\text{Al}_2\text{O}_3 \end{matrix}$	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Summe
[h]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
0 x)	0,06	99,86	0,30	0,096	0,20	0,08	100,22
1	0,78	97,59	1,50	0,136	1,36	0,08	99,95
4	1,04	97,58	1,49	0,160	1,34	0,08	100,19
8	0,77	98,16	1,69	0,120	1,57	0,08	100,70
13	1,70	97,24	1,28	0,096	1,18	0,08	100,30
24	2,45	95,44	1,36	0,096	1,72	0,08	99,33
48	2,54	95,29	2,39	0,146	2,24	0,08	100,30
72	3,08	94,94	2,13	0,160	1,97	0,08	100,23
100	3,60	94,22	2,00	0,170	1,83	0,24	100,06
200	4,21	92,94	2,70	0,290	2,41	0,41	100,26
400	5,16	91,32	3,40	0,230	3,27	0,41	100,29

x) 0 h = Ausgangsquarz

Tab. 1 : Analysenwerte der Quarzmahlproben

Der mit der Mahldauer ständig wachsende Glühverlust von 0,06 % (Ausgangsquarz) auf 5,16 % (400 h Mahldauer) läßt sich als während des Mahlprozesses und beim Isolieren aus den Mahlbehältern von der Probe adsorbiertes Wasser deuten. Differentialthermoanalytische und ultrarotspektroskopische Aufnahmen weisen nicht auf das Vorhandensein von Si-OH-Gruppen hin und bestätigen obige Annahme rein adsorptiv gebundenen Wassers.

Die geringe Zunahme des Eisen(III)-oxid-Gehaltes von 0,09 auf 0,23 % ist bedingt durch die etwa zu 1 % enthaltene Eisen(III)-oxid-Menge im Porzellan. Das Ansteigen des Aluminiumoxid-gehaltes erklärt sich aus dem Abrieb, der bei diesen langen Mahlzeiten in das Mahlgut gelangt. Auch die Erhöhung des Calciumoxidanteils ist auf den Abrieb zurückzuführen, tritt aber erst bei sehr langen Mahldauern in Erscheinung.

Die Verunreinigung der Substanzen durch den Abrieb erfolgt in der ersten Stunde der Mahlung besonders stark, bleibt bis

zu 24 h Mahldauer fast konstant und nimmt bei größeren Mahldauern weiter zu. Die analytische Zusammensetzung des Porzellans ergab sich zu 75 % SiO_2 und 24 % Al_2O_3 . Hieraus errechnet sich für die 400 h-Mahlcharge ein Abrieb von rund 12,3 %. Eine Röntgenaufnahme des Porzellans zeigte als Hauptbestandteile Quarz (etwa 30 %; auch durch DTA-Aufnahme bestätigt), Glasphase (etwa 60 %), Mullit oder andere Aluminiumsilikate. Cristobalit war kaum nachweisbar. Damit wird eine Korrektur des oben zu 12,3 % angenommenen Abriebes bei der 400 h-Probe zu 8,2 % Abrieb erforderlich, da der Quarzanteil des Porzellans ebenfalls der Schwingmahlung unterworfen wird, wie wir in Teil 4.1.1. nachweisen können. Bei einer Mahldauer von 100 h ist mit einem Abrieb von 5 % zu rechnen.

Die Abriebverhältnisse wurden bei den quantitativen Bestimmungen in dieser Arbeit entsprechend berücksichtigt.

3.2. Röntgenographische Untersuchungen

3.2.1. Qualitative Röntgenaufnahmen

Röntgenapparatur und Präparation der Proben

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden mit der Iso-Debyeflex I am Berthold-Goniometer durchgeführt. Die Messungen erfolgten bezüglich Justierung, Eichung und des Auffindens optimaler Betriebsbedingungen in Anlehnung an G. Bittner /29/ sowie D. Löwe und G. Seltmann /30/. Die Aufnahmebedingungen sind nachfolgend gegeben:

Röhrenspannung	30 kV (stabilisiert)
Röhrenstrom	16 mA
Präparatgröße	35 x 22 mm
Impulsdichte	100 St./sec.
Trägheit	4
Papiervorschub	300 mm/h
Goniometergeschw.	5 min/°

Es wurde mit $\text{Co-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung gearbeitet. Die Präparation der Proben erfolgte unter Verwendung von gleichen Substanzmengen, welche in ein durch 0,5 mm dicke Deckgläschen abgegrenztes Feld obengenannter Größe aufgestäubt und mit Hilfe einer Glasscheibe angedrückt wurden. Zur besseren Haftfestigkeit des Pulvers am Objektträger strichen wir diesen mit wenig Vaseline ein. Durch die gleiche Höhe Deckgläschen/Substanz war eine einwandfreie Lage hinsichtlich der Goniometerachse gegeben.

Die Röntgenaufnahmen der untersuchten Mahlproben sind in Abb. 1 zu sehen. Mit fortschreitender Mahlzeit tritt deutlich eine Reduktion der Quarzinterferenzen ein. Diese Rückbildung der Peaks vollzieht sich besonders stark zwischen 24 h und 48 h Mahldauer. Die 48h-Probe ist im wesentlichen nur noch durch den (100)- und (101)-Reflex - den beiden stärksten Quarzinterferenzen - als Quarz charakterisiert, während die restlichen Quarzinterferenzen sich nur ganz schwach vom Untergrund abheben. Diesem Gang schließen sich die folgenden Mahlchargen an (76 und 100 h). Bei den extrem hohen Mahldauern

Glanzwinkel

Abb. 1 Röntgenaufnahme der Mahlproben

Parameter: Mahldauer

Abb.1 Röntgenaufnahmen der Mahlproben

Parameter: Mahldauer

(200 und 400 h) konnten wir in der Regel nur noch die (101)-Interferenz mit Sicherheit nachweisen, da unter diesen Bedingungen die (100)-Interferenz in der Untergrundoszillation der Registrierung verschwand. In keinem Fall war es uns bei solchen hohen Mahldauern möglich, eine Rekristallisation der bereits amorphisierten Anteile zu Quarz in Form alternierender Mahleffekte zu beobachten, wie sie von Naesser und Scholz /31/ im Verhalten anderer Stoffe aufgefunden wurden.

Mit den in Abb. 1 gezeigten Röntgenaufnahmen können wir experimentell nachweisen, daß sich der Übergang von einem röntgenographisch kristallinen in einen röntgenamorphen Zustand kontinuierlich vollzieht und nur von der Dauer der Schwingmahlbehandlung abhängig ist.

Chodskow und Rehbinde /32/ stellten durch Vergleich von Debye-Scherrer-Aufnahmen eines bis zum vollständigen Zusammenbruch des Kristallgitters gemahlenden Quarzes und eines Kieselglases weitgehende Parallelität im Verlauf der Untergrundschwärzung fest. Den von den Autoren gefundenen enormen Schwärzungsabfall im Bereich von $\vartheta = 5 - 50^\circ$ können wir nicht bestätigen, da unsere Aufnahmen nur einen sehr geringen Abfall des Untergrundes nach höheren Glanzwinkeln erkennen lassen.

Eine genauere Betrachtung der Aufnahmen zeigte deutlich eine sich mit zunehmender Mahldauer zwischen $\vartheta = 5^\circ$ und $\vartheta = 25^\circ$ herausbildende Bande in der Untergrundschwärzung, die Chodskow und Rehbinde /32/ vermutlich wegen der sich bei kleinen Glanzwinkeln bemerkbar machenden Schwärzung des Primärstrahls am Durchstrahlloch der Debye-Scherrer-Aufnahme nicht beobachteten. Mit zunehmender Mahldauer konnten wir eine deutliche Flächenvergrößerung dieser Bande bei gleichzeitiger Rückbildung der Quarzinterferenzen beobachten, wobei letztere bei einer nur geringfügig erkennbaren Verbreiterung ihre scharfe und spitze Form bis zu ihrem völligen Verschwinden beibehielten. Charakteristisch war ferner der vor der Bande bei kleineren Glanzwinkeln ($\vartheta = 0 - 8^\circ$) liegende "helle Saum" sowie das deutliche Abheben dieser Bande von einem nach höheren Glanzwinkeln hin relativ gering abfallenden Untergrund auf den

Das ist die erste, die ich Ihnen
mitteilen möchte. Sie ist die
erste, die ich Ihnen mitteilen
möchte. Sie ist die erste, die
ich Ihnen mitteilen möchte.

Die zweite, die ich Ihnen
mitteilen möchte, ist die zweite,
die ich Ihnen mitteilen möchte.

Die dritte, die ich Ihnen
mitteilen möchte, ist die dritte,
die ich Ihnen mitteilen möchte.

Die vierte, die ich Ihnen
mitteilen möchte, ist die vierte,
die ich Ihnen mitteilen möchte.

Die fünfte, die ich Ihnen
mitteilen möchte, ist die fünfte,
die ich Ihnen mitteilen möchte.

Debye-Scherrer- bzw. Goniometeraufnahmen.

Durch Vergleich einer röntgenamorphen Mahlprobe (400h-Probe) mit Goniometeraufnahmen von Kieselgel und Kieselglas in diesem Winkelbereich stellten wir weitgehende Identität in Form, Lage und Flächenausdehnung dieser Bande fest, wie in Abb. 2 für die 400h-Mahlprobe und Kieselgel ersichtlich ist. Das Maximum dieser Banden befindet sich in beiden Fällen zwischen $\vartheta = 13^\circ$ und $\vartheta = 14^\circ$. Für Kieselglas ergibt sich ein Maximum bei $\vartheta = 12 - 13^\circ$ mit einer etwas intensiveren Ausbildung. Aufgrund unserer Untersuchungen konnten wir feststellen, daß die planimetrisch ermittelten Bandenflächen der drei untersuchten Proben (Kieselgel, Kieselglas, amorphe Mahlprobe) zwischen $\vartheta = 9 - 23^\circ$ sehr gut übereinstimmen.

Aus diesem gleichsinnigen Verhalten schließen wir auf das Vorliegen einer kieselgel- oder kieselglasähnlichen amorphen Struktur in unseren Mahlproben. Über die Möglichkeiten, die strukturtheoretisch zu diesem Mahleffekt führen, möchten wir in Teil 5 dieser Arbeit Aussagen machen.

In der Literatur sind Ausbildungen solcher amorphen Banden oder "Halos" als Folge eines röntgenamorphen Zustandes mehrfach beschrieben worden /33/. Störungen des Kristallgitters, eine extrem geringe Ausdehnung zusammenhängender Gitterstücke oder eine Amorphisierung stellen Faktoren dar, die zu einer Verminderung der Interferenzintensitäten bei höheren Beugungswinkeln und zur Verstärkung der diffus gestreuten Strahlung beitragen. Unter solchen Umständen bleiben die intensivsten Interferenzen als eben noch wahrnehmbare Beugungseffekte erhalten, wobei sie in Form breiter amorpher Banden, ähnlich denen von Flüssigkeiten bei kleinen Beugungswinkeln, auftreten. Es ist leicht vorstellbar, daß zwischen den drei obengenannten Gründen für Intensitätsverminderungen der Röntgenintensitäten mehr oder weniger ausgeprägte Übergänge existieren werden.

Das Vorliegen extrem kleiner Gitterstücke soll in Teil 3.8 mittels elektronenmikroskopischer Untersuchungen diskutiert werden. Ein Verschmieren der Quarzinterferenzen aufgrund

Abb. 2 Röntgengoniometeraufnahmen von Kieselgel und der 400h-Probe
(Glanzwinkelbereich $\theta = 5-27^\circ$)

SLUB

Wir führen Wissen.

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

kleinster Teilchen zu einer amorphen Bande würde eine Lokalisierung des Maximums dieser Bande an der Stelle der stärksten Interferenz bedingen. Das Maximum der amorphen Bande in unseren Mahlprodukten befindet sich aber zwischen $\delta = 13^\circ$ und 14° , während die stärkste Quarzinterferenz bei $\delta = 15,45^\circ$ lokalisiert ist. Es erscheint damit berechtigt, die Bande des schwinggemahlenden Quarzes einem amorphen Zustand zuzuschreiben, ähnlich dem des Kieselgeles bzw. Kieselglases.

3.2.2 Quantitative Bestimmung der amorphen Phase

Meßverfahren

Aus der im vorangegangenen Teil dieser Arbeit experimentell festgestellten Proportionalität von Mahldauer und Größe der amorphen Bande versuchten wir eine quantitative röntgenographische Bestimmung der amorphen SiO_2 -Phase unter Zugrundelegung der amorphen Bande durchzuführen. Zu diesem Zweck hat ein Vergleich der Intensitäten der amorphen und kristallinen Interferenzen eines Materials gleicher chemisch-analytischer Zusammensetzung mit denen des reinen kristallinen bzw. amorphen Materials zu erfolgen. Es ist bekannt, daß solche Untersuchungen niemals den exakten Zustand des betreffenden Stoffes (also kristallin oder amorph) beschreiben können, sondern nur eine statistische Charakterisierung ermöglichen. Schwierigkeiten waren bei der durchzuführenden Bestimmung von vornherein insofern zu erwarten, da nicht der Quarzgehalt eines binären Systems schlechthin, sondern ein sich durch Mahlung ständig strukturell verändernder Quarzanteil, wie die qualitativen Röntgenaufnahmen zeigten, vorlag.

Da wir für unsere Aussagen nur Relativwerte benötigten, um die Ausbildung der amorphen SiO_2 -Phase beschreiben zu können und andererseits unsere Mahlproben aufgrund qualitativer Untersuchungen nur die beiden Bestandteile Quarz und amorphe SiO_2 -Phase enthielten, benutzten wir das Verhältnis Restquarz/amorpher Anteil zur quantitativen Bestimmung, wodurch Fehler der Präparation und der apparativen Messung weitgehend ausge-

schalten wurden. Das Verfahren setzt allerdings Gleichheit der strukturellen Ausbildung des amorphen sowie des kristallinen Anteils in der Substanz und im Testgemisch voraus. Die quantitative Auswertung erfolgte in Anlehnung an Arbeiten von Hermans /34/.

Im folgenden soll das Prinzip der Messung des amorphen und kristallinen Anteils kurz erläutert werden (Abb. 3).

Abb. 3: Schematische Darstellung zur quantitativen Bestimmung der amorphen SiO_2 -Phase

Wie bereits festgestellt, machte sich die Amorphisierung des Quarzes in einer Reduktion von Quarzinterferenzintensitäten bei gleichzeitiger Vergrößerung der Fläche der amorphen Bande bemerkbar. Da beide in reziproker Beziehung zueinander standen, setzten wir die durch Planimetrieren gewonnene Fläche der amorphen Bande I_A [cm^2] ins Verhältnis zur Höhe einer Restquarzinterferenz I_Q [cm]. Wir verwendeten als Quarzinterferenz die (100)-Linie, weil diese sich unter den angewandten Aufnahmebedingungen als günstig erwies. Als Höhe der (100)-Interferenz wurde die Entfernung von der Peakspitze zum Untergrund, gebildet durch den Verlauf der amorphen Bande, festgelegt. Die Relation zwischen Fläche der amorphen Bande I_A und Höhe der (100)-Interferenz ergab somit in den Mahlechargen

und den Eichproben ein direktes Maß für den Gehalt an amorphen Material.

Bei Vorhandensein von Restquarzinterferenzen - bei niederen Mahldauern die (100)- und (101)-Interferenz, extrapolierten wir den Verlauf der amorphen Bande unter den Peaks, wie in Abb. 3 dargestellt ist. Diese Extrapolation ist gerechtfertigt, da zwischen der (100)- und (101)-Interferenz des Quarzes ein genügend großer Abstand ($1 - 1,5^\circ 2\theta$) existierte und das dort befindliche Minimum den tatsächlichen Verlauf des Untergrundes repräsentierte. Die planimetrische Auswertung von drei Aufnahmen der amorphen Bande zeigte, daß die Extrapolation - die ja von einer gewissen Willkür beim Legen der Kurve durch eine mehr oder weniger starke Untergrundoszillation behaftet ist - zu gut übereinstimmenden Werten führte. Es ist allerdings ungeklärt, ob in diese amorphe Bande noch andere Streukomponenten als die der amorphen Substanz eingehen. Ein am Ende der Arbeit durchzuführender Vergleich aller Ergebnisse wird erweisen, inwieweit sich eine solche Störung durch abweichende Ergebnisse bemerkbar macht.

Die Herstellung der Röntgenaufnahmen erfolgte mit einer Goniometergeschwindigkeit von $3 \text{ min}/^\circ 2\theta$ und einer Impulsdichte von 30 Stößen/sec. Die relativ hohe Goniometergeschwindigkeit machte sich erforderlich, um die amorphe Bande meßtechnisch auf einer möglichst geringen Fläche des Papierstreifens zu erfassen. Die Präparatbreite wurde zu 35 mm gewählt, um eine konstante Primärstrahlintensität auch bei kleinen Glanzwinkeln zu gewährleisten.

Eichkurve

Die Eichproben stellten wir durch 15-minütige Vermischung von Eichquarz (Ermittlung des Eichquarzes vergl. Teil 3.3.2. dieser Arbeit) und Kieselglas (VEB Berliner Quarzschmelze, Berlin-Heinersdorf; 10 min vorgemahlen) bei entsprechender Variation der Mischungen her. Die Verwendung von Kieselglas als Eichkomponente erwies sich gegenüber Kieselgel als günstiger, da mit Kieselgel keine genügende statistische Vertei-

lung der Mischungskomponenten im Eichgemisch erzielt werden konnte und die Präparation der Kieselgel-Quarz-Mischungen auf den Objektträger vor allem bei hohen Kieselgelgehalten wegen der schlechten Haftfestigkeit erschwert war. Vorversuche mit einer Kieselgel-Quarz-Eichkurve hatten jedoch eine weitgehende Übereinstimmung bei der Auswertung der Mahlproben ergeben.

Die für die Eichkurve gemessenen Werte des Quotienten $\frac{I_Q}{I_A}$ in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung sind in Tab. 3-Anhang zusammengestellt. Die Eichkurve für die röntgenographische Bestimmung der amorphen SiO_2 -Phase ist in Abb. 2-Anhang zu sehen.

Eine Eichung unterhalb 10% Gehalt an Kieselglas war auf Grund zu großer Unsicherheit bei der Extrapolation der amorphen Bande nicht mehr gegeben.

Meßergebnisse

Die röntgenographisch ermittelten $\frac{I_Q}{I_A}$ -Werte der Mahlchargen und die sich aus der Eichkurve ergebenden Gehalte an Quarz bzw. amorpher SiO_2 -Phase unserer Quarzmahlproben sind in Tab. 4-Anhang und Abb. 4 zusammengestellt. Bis zu 48 h Mahldauer erfolgt eine relativ starke Zunahme des amorphen Anteils, während bei höherer Mahldauer nur noch eine geringe Steigerung zu beobachten ist. Der maximal ermittelte Gehalt an amorpher Phase beträgt 95%. Im allgemeinen konnten mit dieser Methode noch 10% amorpher Phase nachgewiesen werden. Bei kleinen Gehalten war eine Extrapolation der amorphen Bande nicht mehr exakt möglich.

Die erste Aufgabe der Bergbauverwaltung ist es, die
Bergbauindustrie zu fördern und zu unterstützen.
Dies geschieht durch die Erteilung von Bergbau-
konzessionen, die Vergabe von Bergbau-
lizenzen, die Erhebung von Bergbau-
steuern und die Durchführung von Bergbau-
untersuchungen.

Die zweite Aufgabe der Bergbauverwaltung ist es,
die Bergbauindustrie zu kontrollieren und zu
überwachen. Dies geschieht durch die
Durchführung von Bergbau-
inspektionen, die Erhebung von Bergbau-
statistiken und die Durchführung von Bergbau-
untersuchungen.

Die dritte Aufgabe der Bergbauverwaltung ist es,
die Bergbauindustrie zu regulieren und zu
kontrollieren. Dies geschieht durch die
Erstellung von Bergbau-
gesetzen, die Erhebung von Bergbau-
steuern und die Durchführung von Bergbau-
untersuchungen.

Die vierte Aufgabe der Bergbauverwaltung ist es,
die Bergbauindustrie zu fördern und zu
unterstützen. Dies geschieht durch die
Erteilung von Bergbau-
konzessionen, die Vergabe von Bergbau-
lizenzen, die Erhebung von Bergbau-
steuern und die Durchführung von Bergbau-
untersuchungen.

Abb.: 4 Röntgenographische Bestimmung der amorphen SiO_2 -Phase in Abhängigkeit von der Mahldauer

3.2.3 Bestimmung der Primärteilchengröße

Die quantitativen röntgenographischen Untersuchungen zur Ermittlung der Primärteilchengrößen und Gitterstörungen der einzelnen Mahlproben sollten eine Beschreibung des Vorganges der Quarzschwingmahlung ermöglichen.

Aufnahmebedingungen

Die Messungen erfolgten wie in Teil 3.2.1. dieser Arbeit mit der Iso-Debyeflex I und dem Berthold-Goniometer unter Beachtung der Untersuchungen von R. Fricke und K. Heinle /35/ und in Anlehnung an die Arbeiten G. Büttner /29/, C. Pietzsch /36/, sowie D. Löwe und G. Seltmann /30/. Die Aufnahmebedingungen sind in Tab. 2 angegeben.

Röhrenspannung 30 kV	Präparatgröße 22 x 16 mm
Röhrenstrom 16 mA	Strichfokus 0,1 mm
Impulsdichte 30 Stöße/sec.	Strahlendivergenz 2°
Ausgangsquarz 100 St./sec.	Blendenhöhe 5 mm
Trägheit 4	Blendenbreite 0,1 mm
Papiervorschub 600 mm/h	Zählrohrbreite 0,2 mm
Goniometergeschw. 10 min/°	Zählrohrspannung 1460 V
Radius des Goniometerkreises $R = 90$ mm	

Tabelle 2: Röntgenographische Aufnahmebedingungen für Primärteilchengrößen- und Gitterstörungenbestimmung

Prinzip der Teilchengrößenmessung

Im Rahmen dieser Arbeit soll nur der allgemeinste Gang dieser Bestimmungsmethode kurz skizziert und für theoretische Grundlagen des Verfahrens auf die Literatur /37, 38/ verwiesen werden. Im vorliegenden Falle haben wir die Methode von Kochendörfer /39/ angewandt, da für unsere Aussagen keine Absolutwerte, sondern die Funktion Primärteilchengröße/Mahldauer erforderlich war. Die Bestimmung der Primärteilchengrößen erfolgt nach obengenannter Methode aus den Halbwertsbreiten geeigneter Interferenzen. Die Größen der Primärkristallite sind dabei identisch mit kohärent streuenden Gitterbezirken, d.h.

Dimensionen von in sich einheitlich gebauten kleinsten Teilchen und erlauben keine Aussagen über die Aggregation solcher Teilchen zu sog. Sekundärteilchen.

Meßverfahren

Die vom Diagramm entnommenen Halbwertsbreiten B_I erfordern eine Aufzeichnungskorrektur.

$1^\circ \text{ } \mathcal{J}$ auf dem Papier $\hat{=} 100 \text{ mm}$ Papiervorschub

$1^\circ \text{ } \mathcal{J}$ auf dem Goniometerkreis $= \frac{2 \cdot \pi \cdot 90}{180} \text{ mm} = \pi \text{ mm}$

Das Korrekturglied ist durch das Verhältnis $\frac{\pi}{100}$ gegeben und die Korrektur errechnet sich nach Gleichung 1 zu

$$B_o = B_I \cdot \frac{\pi}{100} \quad (1)$$

B_I = dem Diagramm entnommene Halbwertsbreite

B_o = entsprechende Halbwertsbreite auf dem Goniometerkreis

Nach Kochendörfer /39/ sind weitere Korrekturen messtechnisch bedingter linienverbreiternder Einflüsse notwendig, die durch sogenannte Reduktionsformeln berücksichtigt werden. Für unsere Meßanordnung machen sich mit Gleichung 2, 3 und 4 Korrekturen folgender linienverbreiternder Einflüsse erforderlich:

Strahlenblende

$$\frac{B_p}{B_o} = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{B_L}{B_o}} \right) \quad (2)$$

B_p = aufgrund der Blendenbreite korrigierte Halbwertsbreite

B_L = Blendenbreite

B_o = Halbwertsbreite nach Aufzeichnungskorrektur

Handwritten text at the top of the page, likely a title or header.

Handwritten text in the upper middle section of the page.

Handwritten text in the middle section of the page.

Handwritten text in the lower middle section of the page.

Handwritten text in the lower section of the page.

Strichfokus

$$\frac{B_D}{B_P} = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{D}{B_P}} \right) \quad (3)$$

B_D = aufgrund des Strichfokus
korrigierte Halbwertsbreite
 D = Strichfokusbreite

Spektrallinienbreite

$$\frac{b}{B_D} = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{3,2 \cdot R \cdot \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot \operatorname{tg} \vartheta}{B_D}} \right) \quad (4)$$

b = wahre physikalische Halbwertsbreite
 $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ = natürliche Spektrallinienbreite (nach Kochendörfer ist $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 0,45 \cdot 10^{-3}$)

Für alle 3 Fehler gilt die allgemeine Beziehung (Gleichung 5):

$$B_K = \frac{B}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{V}{B}} \right) \quad (5)$$

B_K = jeweils korrigierte Halbwertsbreite
 B = jeweils zu korrigierende Halbwertsbreite
 V = Zahlengröße der Verbreiterung

Nach Tetzner /40/ kann man diesen dreimaligen gleichartigen Rechengang entscheidend vereinfachen, wenn der Quotient $\frac{V}{B}$ jeder Verbreiterungskorrektur $< 0,35$ ist. Im vorliegenden Falle war diese Voraussetzung gegeben, so daß die Korrekturen nach Gleichung 6 durchgeführt werden konnten.

$$b = B_0 - \frac{\sum V}{4} \quad (6)$$

Aus der berechneten wahren physikalischen Halbwertsbreite b ergibt sich unter Annahme kugelig-kubischer Teilchen und

unter Verwendung der Laue'schen Formel /41/ die Teilchengröße Λ nach Gleichung 7 zu:

$$\Lambda = \frac{\lambda \cdot R}{b \cdot \cos \vartheta} \quad (7)$$

Λ = Primärteilchengröße [Å]

λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung [Å]

b = physikalische Halbwertsbreite der Interferenz [mm]

R = Radius des Goniometerkreises [mm]

ϑ = Glanzwinkel [°]

Das Vorliegen von Gitterverzerrungen im Kristall äußert sich ebenfalls durch eine Linienverbreiterung. Beruht die Linienverbreiterung jedoch auf Primärteilchengrößenänderung, so ergibt das Auftragen der $b \cdot \cos \vartheta$ -Werte über dem Glanzwinkel eine Konstante, während die Funktion $\frac{b}{\tan \vartheta}$ /Glanzwinkel mit steigenden ϑ -Werten fallende Tendenz aufweist.

Zur Bestimmung der Primärteilchengrößen (desgleichen der Gitterstörungen in Teil 3.2.4.) wurden folgende fünf Interferenzen ausgewählt:

(200)	ϑ	=	24,86°
(112)	ϑ	=	29,50°
(211)	ϑ	=	35,45°
(302)	ϑ	=	45,40°
(312)	ϑ	=	55,75°

Die Interferenzen der Mahlchargen wurden jeweils fünfmal mit dem Zählrohrgoniometer aufgenommen. Daraus erfolgte die Messung der Halbwertsbreiten durch Mittelwertbildung.

Meßergebnisse

Die Meßdaten zur Teilchengrößenbestimmung sind in Tabelle 3-Anhang und 4-Anhang zusammengestellt. Wegen der Konstanz der $b \cdot \cos \vartheta$ -Werte in Abhängigkeit vom Glanzwinkel (Abb. 5) ist anzunehmen, daß die Linienverbreiterung ausschließlich auf Teilchengrößenänderungen beruht. Die Kugelstöße der

Abb: 5 Darstellung der $b \cdot \cos \theta$ - und $b / \tan \theta$ -Werte der Mahlproben in Abhängigkeit vom Glanzwinkel

• = $b \cdot \cos \theta$ -Werte

x = $b / \tan \theta$ -Werte

Parameter: Mahldauer

Schwingmahlung sind also in der Lage, Netzebenen der Quarzkristallite zu trennen.

Die Abhängigkeit der Primärteilchengröße Λ von der Schwingmahldauer ($C - 24\text{ h}$) zeigt Abb. 6. Die gestrichelten Kurven stellen den Gang der Teilchengrößen der einzelnen fünf Interferenzen dar, während die durchgezogene Kurve den aus Mittelwertbildung der Primärteilchengrößen der einzelnen Interferenzen hervorgegangenen Verlauf angibt. Die Mittelwertbildung erscheint uns gerechtfertigt, da alle Interferenzen prinzipiell den gleichen Verlauf aufweisen. Die nach höheren Werten abweichenden Zahlengrößen der Teilchengrößen aus den Interferenzen (302) und (312) deuten auf eine gewisse Formanisotropie hin, welche beim hexagonalen Quarz unter Verwendung der für kubisch-kugelige Teilchen geltenden Laue'schen Formel durchaus verständlich erscheint. Außerdem ist aus der Literatur /42/ bekannt, daß bei der Zerkleinerung von Quarz bevorzugte Spaltflächen existieren, die auch während unseres Mahlprozesses unterschiedliche Ausdehnungen der Teilchen bewirken können. Die vorliegende gleichsinnige Tendenz im Abfallen der Werte und die Größenordnung der Teilchengrößen ist jedoch für unsere Aussagen ausreichend.

Aus dem Kurvenverlauf ist ersichtlich, daß bis zu einer Mahldauer von etwa 4 h die größte Primärteilchenzerkleinerung stattfindet. In diesem Bereich nimmt die Größe der Primärkristallite von 57 nm (570 Å; Ausgangsquarz) nach 45 nm (450 Å; 4 h-Probe) ab. Es handelt sich also um mittlere Größen kohärent streuender Bezirke. Eine Verlängerung der Mahldauer führt zu einem nachfolgend relativ geringen kontinuierlichen Abfall der Größe von 45 nm (450 Å) nach 41 nm (410 Å). Eine weitere Verfolgung des Teilchengrößenverlaufes mit Hilfe der ausgewählten fünf Interferenzen war aufgrund der zwischen 24 und 48 h stark einsetzenden Amorphisierung (vergl. Teil 3.2.1.) nicht möglich.

Um jedoch Hinweise zu erhalten, ob der relativ geringe weitere Abfall der Teilchengröße über 24 h Mahldauer hinaus gerechtfertigt ist, bestimmten wir die Primärteilchengröße

Abb. 6 Primärteilchengröße λ in Abhängigkeit von der Mahldauer (0-24 h)
 Parameter: verwendete Interferenzen
 -x- Mittelwertskurve

der 48, 72 und 100 h-Probe aus der Halbwertsbreite der stärksten auch bei höheren Mahldauern noch erhalten gebliebenen (101)-Interferenz. Die zur Berechnung der Teilchengrößen der 48, 72 und 100 h-Probe benötigten Werte sind in Tab. 7-Anhang zusammengestellt. Eine zusammenfassende Darstellung der Primärteilchengröße Λ in Abhängigkeit von der Mahldauer (0 - 100 h) gibt Abb. 7 wieder. Aus der Kurve ist eine weitere Abnahme der Teilchengröße von 41 nm (24 h-Probe) nach 27 nm (100 h-Probe) ersichtlich, d.h. die restlichen Quarzkristallite sind auch bei höheren Mahldauern mechanischer Beanspruchung ausgesetzt, was zu fortschreitender Teilchengrößenabnahme führt.

Die Primärteilchengrößenänderung von Quarz bis zu 100 h Mahldauer ist - insgesamt gesehen - relativ gering. Schrader und Marcy /27/ konnten bei Kalkstein in den ersten 15 min des Mahlprozesses bereits eine Abnahme der Größe der Primärkristallite um etwa 1000 Å feststellen, während wir unter unseren Bedingungen an Quarz nur eine Reduktion der Teilchengröße um 30 nm (300 Å) bei extrem langen Mahlungszeiten beobachten.

Bei der Interpretation der Werte ist allerdings zu beachten, daß die mit dieser Methode bestimmten Primärteilchengrößen sich auf die Ausdehnung des kristallinen Anteils beziehen und keinerlei Aussagen über den Zustand des amorphen Anteils erlauben.

Abb. 7 Zusammenfassende Darstellung der Teilchengröße Λ in Abhängigkeit von der Mahldauer (0–100h)

3.2.4. Bestimmung von Gitterstörungen

Prinzip der Gitterstörungsmessung

Die theoretischen Grundlagen dieses Verfahrens sind in der Literatur /35, 37/ schon mehrfach beschrieben worden. Unter Gitterstörung soll im vorliegenden Falle eine Art "Aufrauhung der Netzebenen" (unregelmäßige Gitterstörungen) verstanden werden. Eine Atomverschiebung aus den betreffenden Netzebenen des Idealgitters führt zu einer Intensitätsverminderung der betreffenden Interferenzen, da die gestörten Netzebenen nun nicht mehr voll zur Intensität beitragen. Die Intensitätsverminderung erstreckt sich dabei nicht gleichmäßig über den gesamten Winkelbereich, sondern ist bei hohen Glanzwinkeln wesentlich stärker ausgeprägt.

Für unsere Messungen griffen wir auf das Verfahren von Fricke und Gwinner /43/ zurück, welches Relativbestimmungen von Gitterstörungen ermöglicht und somit unsere gestellte Aufgabe erfüllt. Setzt man den Quotienten der Intensitäten zweier Interferenzen einer gestörten Mahlprobe $Q_g = \left(\frac{I_{\theta_1}}{I_{\theta_2}}\right)_g$ bei $\theta_1 < \theta_2$ ins Verhältnis zum Quotienten der Intensitäten der gleichen Interferenzen einer als ungestört angenommenen Probe (Ausgangsquarz) $Q_u = \left(\frac{I_{\theta_1}}{I_{\theta_2}}\right)_u$, so erhält man ein Maß für den Grad der Störung. Die Quotientenbildung führt zur Eliminierung sämtlicher Intensitätsfaktoren außer dem Störeinfluss und die mittleren Abweichungen der Atome aus den Netzebenen können nach Gleichung 8 berechnet werden.

$$\bar{u}_x^2 = \ln Q \cdot \frac{\lambda^2}{16\pi^2 (\sin^2 \theta_2 - \sin^2 \theta_1)} \quad (8)$$

$\bar{u}_x^2$ = Quadrat der mittleren Stör-
amplitude

$$Q = \frac{Q_g}{Q_u}$$

λ = Wellenlänge der verwendeten
Röntgenstrahlung [Å]

θ = Glanzwinkel

Die mittlere Gitterstörung (Störamplitude $\bar{u}_x$) erhält man nach

$$\bar{u}_x = \sqrt{\bar{u}_x^2}$$

Beim Vorliegen richtungsunabhängiger Gitterstörungen erhält man unter Verwendung mehrerer Interferenzquotienten gleiche Werte für $\bar{u}_x$. Diese Werte stellen die Ablenkung einzelner Atome senkrecht zur Netzebene dar.

Meßergebnisse

Die Messung erfolgte unter Verwendung der gleichen Interferenzen wie bei der Primärteilchengrößenbestimmung. Jede einzelne der fünf ausgewählten hkl's wurde prinzipiell von allen Proben 5 mal aufgezeichnet und die entsprechenden Flächen durch 5-maliges Ausplanimetrieren bestimmt. Die Mittelwerte dieser Integralintensitäten sind für sämtliche Interferenzen aller Mahlproben in Tab. 8-Anhang zusammengestellt.

Die Berechnung der mittleren Störamplituden erfolgte mit Hilfe aller 10 Interferenzkombinationen, welche in den Tabellen 9-Anhang bis 13-Anhang enthalten sind. Die aus allen 10 möglichen Interferenzkombinationen bestimmten $\bar{u}_x$ -Werte in Abhängigkeit von der Mahldauer sind in Abb. 8 graphisch dargestellt. Es ergeben sich aus den für eine bestimmte Mahlprobe errechneten $\bar{u}_x$ -Werten für alle Kombinationen Abweichungen bis zu 0,008 nm (0,08 Å), wenn von der (112)/(211)- und (200)/(112)-Kombination zunächst abgesehen wird. Diese Differenzen der $\bar{u}_x$ -Werte charakterisieren somit das Vorliegen bestimmter Richtungsabhängigkeiten der Störungen, die jedoch alle gleiche Tendenz aufweisen. Diese Tatsache ist nicht überraschend, da sich im hexagonalen Gitter - im Gegensatz zum kubischen, für welches die Gitterstörungstheorie abgeleitet wurde - die Störungen in den einzelnen Richtungen verschieden stark bemerkbar machen können. Dieses richtungsabhängige Verhalten hatten wir bereits bei der röntgenographischen Bestimmung der Primärteilchengrößen beobachten können (vergl. Teil 3.2.3.). Aus der Kurvenschar ist jedoch deutlich die Tendenz des Anstiegs der Störamplitude $\bar{u}_x$ mit zunehmender Mahldauer ersichtlich. Interessant ist die gegenläufige Tendenz der Kombinationen

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.]

Seite
2/2
+002
+001
0
-001
-002
Abb

Abb. 8 Berechnete Gitterstörungen $\bar{u}_x$ für alle Interferenz -
kombinationen in Abhängigkeit von der Mahldauer.

(112)/(211) und (200)/(112). Beide Kombinationen besitzen bezüglich der zur Quotientenbildung verwendeten Interferenzen geringe Glanzwinkeldifferenzen ($4,64$ bzw. $5,95^\circ$) und sind aufgrund der Gitterstörungstheorie zur Aussage wenig geeignet. Abweichendes Verhalten zeigt ferner die (200)/(211)-Kombination, die zunächst bis zu 4 h Mahldauer einen Anstieg und darüber hinaus einen Abfall der Störungen erkennen läßt.

Unter Umgehung gewisser Richtungsabhängigkeiten der Gitterstörungen berechneten wir den Verlauf der Gitterstörungen in Abhängigkeit von der Mahldauer einmal durch Mittelwertbildung sämtlicher 10 Interferenzkombinationen (Abb. 9). Danach erfolgt der Einbau der Gitterstörungen bei kurzer Mahldauer (1 bis 4 h) des Mahlprozesses besonders stark. Nach weiterem Verlauf der Mahlung ist deutlich ein weiterer langsamer Anstieg der mittleren Störamplitude bis zu einer Mahldauer von 24 h zu bemerken. Der gleiche Gang der Gitterstörungen in Abhängigkeit von der Mahldauer war festzustellen, wenn wir zur Mittelwertbildung die vier Kombinationen mit dem größten Glanzwinkelunterschied ((200)/(302); (200)/(312); (112)/(302); (112)/(312)) - die sich aufgrund der Gitterstörungstheorie am besten eignen - benutzten.

Aus experimentellen Gründen, bedingt durch die nach 24 h Mahldauer sich bemerkbar machende Amorphisierung, war es uns nicht möglich, den Gitterstörungsverlauf über diese Mahldauer hinaus zu verfolgen.

3.2.5 Vergleich zwischen Primärteilchengröße und Gitterstörung

Eine zusammenfassende Darstellung des Verlaufes von Primärteilchengröße und Gitterstörung in Abhängigkeit von der Mahldauer gibt Abb. 9 wieder. Danach erfolgt der Einbau von Gitterstörungen im Prinzip so lange, wie die Hauptzerkleinerung der Primärteilchen stattfindet. Dieser Zustand ist zwischen 1 bis 4 h Mahlzeit erreicht. Der sich anschließende Bereich bis zu einer 24-stündigen mechanischen Bearbeitung

Abb: 9 Primärteilchengröße Λ und Gitterstörung $\bar{u}_x$ in Abhängigkeit von der Mahldauer

läßt ein weiteres langsames Ansteigen der Gitterstörungen erkennen. Dieses Ergebnis läuft parallel zu einer ebenfalls in diesem Bereich beobachteten weiteren relativ geringen Abnahme der Primärteilchengröße. Einer geringfügigen Nachzerkleinerung der Primärkristallite folgt ein weiterer geringfügiger Einbau von Gitterstörungen.

Es sei darauf hingewiesen, daß in mehreren Arbeiten andere Ergebnisse in Bezug auf die Abhängigkeit von Primärteilchengröße - Gitterstörung gefunden wurden. Schrader und Marcy /27/ fanden an schwinggemahlenem Kalkstein bei kleinen Zeiten der mechanischen Bearbeitung eine starke Primärteilchenverkleinerung verbunden mit starker Gitterstörungsbildung, während längere Mahldauern zwar eine weitere Verkleinerung der Primärteilchen, jedoch einen Rückgang der Gitterstörungen auf den Ausgangswert zur Folge hatten.

An aktiviertem α -Fe₂O₃ stellten Schrader, Kroll und Seifert /44/ zu Beginn des Mahlprozesses eine starke Abnahme der Primärteilchengröße fest, die einen gleichartigen Anstieg der Gitterstörungen bewirkte. Weiterer geringer Teilchengrößenabfall bei höheren Mahldauern führte im Falle des α -Fe₂O₃ nicht zu einer weiteren Zunahme der Störungen, sondern zur Konstanz. Diese Konstanz der Gitterstörungen erklärt sich aufgrund eines Gleichgewichtes zwischen Neubildung von Gitterstörungen und Gitterausheilung infolge einer gitteridealisierenden Wirkung der Schwingmahlstöße.

Noch ausgeprägter konnte eine Gitteridealisierung bei der Schwingmahlung von Kobalt von Schrader und Tetzner /45/ festgestellt werden, obwohl der Primärteilchengang deutlich fallende Tendenz aufwies. Im letzten Falle war sogar bei kleinen Mahlzeiten eine beachtliche Primärteilchenverkleinerung von einer deutlichen Gitterausheilung begleitet gewesen.

In allen kurz angeführten Arbeiten machen sich die gegenläufigen Faktoren Primärteilchenzerkleinerung (→ Einbau von Gitterstörungen) und Schwingmahlstöße (→ Ausheilen von Gitterstörungen) bemerkbar. Die gemessenen Gitterstörungen resul-

Die erste Aufgabe der Bergbauverwaltung ist es, die
Bergbauindustrie zu fördern und zu unterstützen.
In diesem Sinne ist die Bergbauverwaltung
eine wichtige Institution für die Bergbauindustrie.
Sie ist diejenige, die die Bergbauindustrie
unterstützt und fördert.

Die zweite Aufgabe der Bergbauverwaltung ist es,
die Bergbauindustrie zu schützen und zu
überwachen. Sie ist diejenige, die die
Bergbauindustrie vor den Gefahren des
Bergbaus schützt und überwacht.
Sie ist diejenige, die die Bergbauindustrie
vor den Gefahren des Bergbaus schützt und
überwacht.

Die dritte Aufgabe der Bergbauverwaltung ist es,
die Bergbauindustrie zu entwickeln und zu
modernisieren. Sie ist diejenige, die die
Bergbauindustrie entwickelt und modernisiert.
Sie ist diejenige, die die Bergbauindustrie
entwickelt und modernisiert.

Die vierte Aufgabe der Bergbauverwaltung ist es,
die Bergbauindustrie zu regulieren und zu
kontrollieren. Sie ist diejenige, die die
Bergbauindustrie reguliert und kontrolliert.
Sie ist diejenige, die die Bergbauindustrie
reguliert und kontrolliert.

Die fünfte Aufgabe der Bergbauverwaltung ist es,
die Bergbauindustrie zu fördern und zu
unterstützen. Sie ist diejenige, die die
Bergbauindustrie fördert und unterstützt.
Sie ist diejenige, die die Bergbauindustrie
fördert und unterstützt.

tieren daher als Folge des jeweilig überwiegenden Einflusses der beiden gegenläufigen Faktoren. Dabei kann es so sein, daß der Faktor Teilchenverkleinerung bei kleinen Versuchszeiten dominiert und bei langen Zeiten die Stoßwirkung (Kalkstein). Stellt sich zwischen beiden Faktoren ein Gleichgewicht ein, kommt es zur Konstanz von Gitterstörungen (α -Fe₂O₃). Überwiegt gar der Einfluß der Stoßwirkung, so entsteht während der Mahlung ein idealeres Gitter (Kobalt). Allerdings scheint in dem nach einer Mahldauer von 4 h weiter folgenden Anstieg der Gitterstörungskurve für Quarz nur in untergeordnetem Maße oder überhaupt nicht eine Ausheilung der Störungen durch Schwingmahlstöße in Erscheinung zu treten, sondern der Effekt des Gitterstörungseinbaus in Richtung einer Amorphisierung weiter fortzuschreiten, was im Einklang mit der weiteren Zerkleinerung der Primärkristallite steht.

Unter Bezugnahme auf die Teilchengrößenbestimmung mit Hilfe der (101)-Interferenz - stärkste Quarzinterferenz - bis zur 100 h-Probe, ergibt sich die Frage nach dem weiteren Verlauf der Gitterstörungskurve. Der gleichsinnige Gang beider Kurven - Teilchengröße und Gitterstörung - läßt die Annahme zu, daß auch die Gitterstörungen über eine Mahldauer von 24 h hinaus zunehmende Tendenz aufweisen werden. Betrachtet man die Aufrauhung der Netzebenen als eine Art beginnende Amorphisierung, d.h. als mehr oder weniger starke Atomverschiebungen aus Netzebenen, so ergibt sich zwangsläufig auf Grund unserer bisherigen Kenntnisse der Quarzamorphisierung (vergl. Teil 3.2.1.) die Notwendigkeit der weiteren Zunahme der mittleren Stör-Amplitude $\bar{u}_x$. Damit findet ein allmählicher Übergang von einer Aufrauhung der Netzebenen bis zum Zustand des völligen Fehlens von Symmetrieelementen im röntgenographischen Sinne statt. Die Ausbildung der amorphen SiO₂-Phase führt damit praktisch zu einer extrem weitgetriebenen Aufrauhung der Netzebenen.

3.2.6 Kritische Betrachtungen

Ein Vergleich der I_Q - und I_A -Werte von Eich- und Mahlproben ähnlicher Zusammensetzung (Tab. 3-Anhang und Tab. 4-Anhang) zeigt, daß die entsprechenden Werte in den Mahlproben gegenüber den Eichsubstanzen etwas kleiner ausfallen. Hierin äußert sich die Kompliziertheit einer quantitativen röntgenographischen Analyse, deren Voraussetzung eine weitgehende Übereinstimmung des strukturellen Habitus der Eich- und Untersuchungsprobe ist und zu gleichen Werten führen muß. Flörke /46/ sowie Wiegmann und Kranz /47/ haben darauf hingewiesen, daß durch Störungen des Gitters Intensitätsverminderungen eintreten, die z.T. erhebliche Fehler in den Ergebnissen hervorrufen können.

Unsere in Teil 3.2.4. dieser Arbeit festgestellten Gitterstörungen beruhten auf einer mit zunehmendem Beugungswinkel sich vergrößernden Abnahme der Interferenzintensitäten, während sich eine Amorphisierung röntgenographisch über alle Beugungswinkel in einer prozentual gleichen Abnahme der Intensitäten bemerkbar macht. Auftretende Gitterstörungen führen somit zu einer zusätzlichen Abnahme des I_Q -Wertes (zusätzlich zur eigentlichen Amorphisierung) in unserem Quotienten I_Q/I_A , was gleichsam einen höheren Gehalt an amorpher Phase vortäuscht, wenn man das Anwachsen der amorphen Bande als normal annimmt. Dieser Fehler in der Quotientenbildung wird deshalb bei kleinen I_A -Werten am größten sein. Da im vorliegenden Falle zur Messung des I_Q -Wertes die (100)-Interferenz bei einem relativ kleinen Beugungswinkel von $\vartheta = 12,24^\circ$ eingeht, dürfte sich der gitterstörungsbedingte Fehler aufgrund der Theorie der Gitterstörungen nicht zu hoch auswirken.

Benutzt man die höheren Quarzintensitäten der Eichproben zur Quotientenbildung für die Mahlproben entsprechender Zusammensetzung, so findet man etwa um 7 % tiefere Werte für die amorphe SiO_2 -Phase. Daß diese Werte den wahren Werten am nächsten kommen, sollen nachfolgend zwei andere Auswerteverfahren aufzeigen. Zu diesem Zweck wurde zunächst eine Eich- 2. kurve aus den I_A -Werten der Tab. 3-Anhang aufgestellt und

die Gehalte an amorpher SiO_2 -Phase an Hand der den Mahlchargen entsprechenden I_A -Werte ermittelt, welche in Tab. 3 in der Spalte I_A -Verfahren zu finden sind. Derartige quantitative Bestimmungen setzen äußerste Konstanz der Untersuchungsbedingungen voraus. Im vorliegenden Falle ergibt sich jedoch gute Übereinstimmung mit den Werten der anderen Verfahren der röntgenographischen Mengenanalyse. Nach Tab. 3 erhält man bei kleinen Mahldauern (0 - 24 h) im Vergleich zum I_Q/I_A -Verfahren eine Abweichung von 4 - 8 % nach tieferen Werten für die amorphe SiO_2 -Phase. Der Gang der Ausbildung der amorphen Phase insgesamt wird dabei jedoch nur unwesentlich beeinflusst.

Mahldauer [h]	amorphe SiO_2 -Phase [%]		
	I_Q/I_A -Verfahren	I_A -Verfahren	amorpher Anteil (über Gitter- störungswerte)
4	13	8	8
8	24	16	11
13	36	28	28
24	48	44	40
48	82	81	-
72	90	84	-
100	96	97	-
200	94	98	-
400	94	98	-

Tab. 3: Gegenüberstellung der nach verschiedenen Verfahren ermittelten Gehalte an amorpher SiO_2 -Phase

Die dritte Bestimmungsmethode für die amorphen Anteile leitet sich aus den bei den Gitterstörungsmessungen ermittelten Integralintensitätswerten her, da diese eine Entscheidung darüber erlauben, ob neben Gitterstörungen noch amorphes Material in den Proben vorliegt /37/. Das Prinzip soll im folgenden erläutert werden. Nach Gleichung 9 wird der intensitätsvermindernde Einfluß bei $\vartheta = 0$ ebenfalls gleich 0, da der Ausdruck $e^{-2B \sin^2 \vartheta / \lambda^2}$ für $\vartheta = 0$ gleich 1 wird.

$$(I_{\theta})_g / (I_{\theta})_u = e^{-2B \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad (9)$$

$$B = 8\pi^2 \bar{u}_x^2$$

$(I_{\theta})_g$ bzw. $(I_{\theta})_u$ = Intensität einer bestimmten Interferenz beim Glanzwinkel θ einer gestörten und einer ungestörten Probe

Bei höheren Glanzwinkeln sind somit infolge Anwesenheit von Gitterstörungen $\bar{u}_x$ größere Intensitätsabnahmen zu erwarten als bei kleinen. Trägt man nun möglichst viele Quotienten $(I_{\theta})_g / (I_{\theta})_u$ (mehrere Interferenzen) in Abhängigkeit von Glanzwinkel θ auf, so muß die sich ergebende Kurve bei Abwesenheit von amorphen Material auf $\theta = 0$ extrapoliert den Wert 1 ergeben. Anwesenheit von amorphem Material liefert für $(I_{\theta})_g / (I_{\theta})_u$ bei $\theta = 0$ stets kleinere Werte als 1 und die erhaltenen Werte stellen ein direktes Maß für die Menge des Amorphen dar. Allerdings muß für eine derartige Auswertung vorausgesetzt werden, daß die benutzten Intensitätswerte keinerlei apparativen und präparationstechnisch bedingten Schwankungen ausgesetzt sind.

Für unsere Mahlproben erhielten wir beim Auftragen dieser Quotientenwerte über dem Glanzwinkel eine Kurvenschar, die sämtlich nach Extrapolation auf $\theta = 0$ einen - entsprechend dem Grad der Amorphisierung - kleineren Wert als 1 zeigten (Abb. 10). Die so erhaltenen Prozentgehalte sind in Tab. 3 zum Vergleich mit angegeben und zeigen, daß die nach dem I_Q/I_A -Verfahren bestimmten Anteile für die amorphe SiO_2 -Phase für die 4 h- und 8 h-Probe etwa 5 - 10 % zu hoch sind. Nach höheren Mahldauern hin werden die Abweichungen nach den in Tab. 3 angeführten drei Bestimmungsverfahren für die amorphe SiO_2 -Phase immer geringer.

Unseres Erachtens darf man aufgrund des Vorliegens zweier sich überlagernder Effekte - Amorphisierung und Gitterstörung - die röntgenographische Analysenmethode nicht überbewerten und die erzielten Ergebnisse nach dem I_A/I_Q -Verfahren innerhalb der oben erwähnten Fehlergrenze von 5 - 10 % als ausreichend betrachten.

Abb: 10 Bestimmung der amorphen SiO_2 - Phase aus Gitter - störungsmessungen
Parameter: Mahldauer

3.3. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen

Aufgabe dieses Teils der Arbeit sollte es sein, den Amorphisierungsprozeß des Quarzes zu verfolgen und den röntgenamorphen Zustand unserer Mahlproben ultrarotspektroskopisch eingehender zu betrachten, da die anzuwendende Methode - im Gegensatz zum Röntgenverfahren - nicht an das Vorhandensein kristalliner Materie gebunden ist.

3.3.1. Qualitative Auswertung der Spektren

Aufnahmebedingungen und Präparation

Die Ultrarotabsorptionspektren wurden am Prismen-Spektrographen UR 10 der Firma Carl Zeiß Jena aufgenommen /48/ x). Die Messungen erfolgten im Bereich von $400-700\text{ cm}^{-1}$ unter Verwendung eines KBr-Prismas, von $700-1800\text{ cm}^{-1}$ mit einem NaCl-Prisma. Die Spektren wurden unter den in Tab. 4 ersichtlichen Bedingungen registriert:

Spaltprogramm	4	Registriermaßstab	$12\text{ mm}/10\text{ cm}^{-1}$
Zeitkonstante	2	Registriergeschw.	$150\text{ cm}^{-1}/\text{min}$
Bandbreite	2	Zeit für Vollausschlag	32 sec.
Verstärker	2	Aufnahmen mit	Verzögerer
Korrekturblende	4,8		

Tab. 4: Aufnahmebedingungen der UR-Spektren

Die Präparation der Proben erfolgte nach der Kaliumbromid-Preßmethode. 4 mg Substanz wurden mit 996 mg Kaliumbromid (entsprechend 0,4 %) im Ardenne-Vibrator 15 sec. vermischt und daraus in einer speziellen Preßform unter Vakuum bei $300\text{ kp}/\text{mm}^2$ Preßdruck glasklare Tabletten vom Durchmesser 20 mm hergestellt. Die Preßzeit betrug 1 min.

x) Für die freundliche Bereitstellung des Gerätes für unsere Messungen möchten wir an dieser Stelle besonders dem Direktor des Institutes für Organisch-Technische Chemie der Bergakademie Freiberg, Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Eckardt, sowie Herrn Dr. Rentrop danken.

Meßergebnisse

Die UR-Spektren des Ausgangsquarzes sowie der 24, 48, 100 und 400 Stunden gemahlten Proben im Bereich zwischen 400 und 900 cm^{-1} sind in Abb. 11 zu sehen. In der Abb. 11 ist außerdem für den gleichen Spektralbereich das Spektrum von Kieselglas mit eingefügt. Die Gesamtspektren im Bereich zwischen 400 und 1700 cm^{-1} von Quarz, Kieselgel, Kieselglas und der 400 h-Mahlprobe zeigt Abb. 12. In den Spektren ist jeweils bei 700 cm^{-1} der entsprechende Prismenwechsel zu beobachten. Die von uns in den UR-Spektren festgestellten Lagen der Schwingungsbanden für verschiedene SiO_2 -Modifikationen im Vergleich zur 400 h-Mahlprobe sind in Tab. 5 zusammengestellt. Die Zuordnung der einzelnen Banden wurde Lipincott /49/ entnommen. Die Übereinstimmung unserer Spektren mit denen anderer Verfasser ist gut.

Quarz	Kieselgel	Kieselglas	400 h-Probe	Cristobalit	Zuordnung
465	473	470	465	490	$\delta \text{Si} - \text{O}$
515	-	-	-	(515)	$\delta \text{Si} - \text{O}$
-	-	-	-	623	νSi
695	-	-	-	-	νSi
782	-	-	-	-	νSi
802	815	805	805	804	νSi
1095	1130	1105	1085	1100	$\nu \text{Si} - \text{O}$
1140	-	-	-	1150	$\nu \text{Si} - \text{O}$
1175	-	-	-	1207	$\nu \text{Si} - \text{O}$

Tab. 5: Lage der Schwingungsbanden [cm^{-1}] für verschiedene SiO_2 -Modifikationen im Vergleich zur 400 h-Probe

Abb.: 11 Ultrarotspektren der Quarzmahlproben. Parameter: Mahldauer.

SLUB

Wir führen Wissen.

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

Abb. 12 Ultrarotspektren verschiedener SiO_2 -Modifikationen und der 400h - Probe.

Den verschiedenen Banden in den Spektren entsprechen unterschiedliche Schwingungen von Si- und O-Atomen im Gitter. Eine Si-O-Valenzschwingung ($\nu_{\text{Si-O}}$; engl. stretching vibration) entsteht bei einer Schwingung der Atome (Si- oder O) in Bindungsrichtung, eine sog. Knick- oder Deformationsschwingung (δ_{SiO} ; engl. bending vibration) unter starker Beanspruchung des Valenzwinkels quer zur Bindungsrichtung. Beide in Abb. 13 dargestellten Schwingungsgrundformen sind bei Festkörpern als stark vereinfacht aufzufassen, da sich infolge der Verkettung vieler SiO_4 -Tetraeder wesentlich kompliziertere Schwingungsverhältnisse ergeben. Neben der Symmetrie des SiO_2 -Moleküls macht sich deshalb außerdem eine Betrachtung der Lagesymmetrie des Gitters erforderlich.

Abb. 13: Schwingungsbilder des SiO_4 -Tetraeders

Die Zuordnung der Ultrarotbanden des Quarzspektrums war bereits Gegenstand mehrerer Arbeiten /49 - 51/. Im folgenden sollen nur Veränderungen in den Spektren in Abhängigkeit des Mahlprozesses beschrieben werden.

Die bei 465 cm^{-1} auftretende Absorption fanden wir im Prinzip bei allen von uns untersuchten SiO_2 -Modifikationen. Eine Verschiebung der Bandenlage durch Mahlung wurde nicht beobachtet. Bezüglich der Bandenform konnten wir bei der Probe

mit langer Mahldauer (200 und 400 h) eine deutliche Verbreiterung gegenüber der gleichen Bande im Quarzspektrum beobachten. Dieses Verhalten erscheint zunächst unverständlich, da größere Kornfeinheit - wie sie bei unseren Mahlproben zu erwarten ist - sich im Ultrarotspektrum allgemein in einer Zuspitzung und Verschmälerung der Bande äußert (vgl. Teil 3.3.2. dieser Arbeit). Ein Vergleich der Bande bei 465 cm^{-1} mit den entsprechenden von Kieselgel (473 cm^{-1}) und Kieselglas (470 cm^{-1}) deutet allerdings auf Grund gleichartiger Bandenverbreiterung auf eine strukturelle Ähnlichkeit dieser drei Substanzen hin. Die Verbreiterungen - als eine über einen größeren Wellenlängenbereich stattfindende Absorption - scheint deshalb ihre Ursache in einem mehr oder weniger gestörten Ordnungszustand zu haben, welcher z.B. durch unterschiedliche Bindungsabstände unterschiedliche Energiemengen zur Anregung von Schwingungen bedingt, so daß die Absorption über einen größeren Wellenzahlbereich stattfindet.

Die im Spektrum des Ausgangsquarzes sehr intensive Bande bei 515 cm^{-1} bildet sich mit fortschreitender Mahlung zurück. Dies ist bereits an der 24 h-Probe erkennbar. Die 400 h-Probe zeigt an dieser Stelle des Spektrums ebenso wie Kieselgel und Kieselglas keine Absorption.

Wesentlich besser läßt sich die Rückbildung der bei 695 cm^{-1} im Quarzspektrum befindlichen Absorption mit zunehmender Mahldauer verfolgen. Bei dieser Bande handelt es sich nach Lipincott /49/ um eine für Quarz charakteristische Si-Valenzschwingung. Diese sog. isolierte Bande - in ihrem Bereich befinden sich keine weiteren Absorptionen - bildet sich mit der Mahlung kontinuierlich zurück und ist in der 400 h-Probe völlig im Untergrund verschwunden. Im Kieselglas bzw. Kieselgelspektrum ist diese Schwingung ebenfalls nicht zu beobachten.

Gleiches Verhalten zeigt die typische Quarzschwingung bei 782 cm^{-1} , deren Reduktion während des Mahlprozesses zu einer allmählichen Verschmelzung mit der bei 802 cm^{-1} gelegenen Absorption führt. Aus der Doppelbande $802\text{--}782\text{ cm}^{-1}$ entwickelt sich eine einfache mit dem Lageschwerpunkt bei 805 cm^{-1} .

Diese Bande erscheint stark verbreitert und ist der entsprechenden im Kieselglas- bzw. Kieselgelspektrum sehr ähnlich.

Durch die Schwingmahlung ergibt sich in den Spektren der Mahlproben allgemein eine Verbreiterung der bei 1095 cm^{-1} gelegenen Bande unter gleichzeitiger Verschiebung des Absorptionsschwerpunktes nach 1085 cm^{-1} . Die bei 1140 und 1175 cm^{-1} gelegenen Quarzbanden sind in der 400 h-Probe nur schwach sichtbar. Sie sind einer gleichsinnigen durch die Mahlung bedingten Rückbildung unterworfen.

Eine von Haccuria /50/ bei 725 cm^{-1} für Kieselglas nachgewiesene Bande konnten wir ultrarotspektroskopisch nicht feststellen. Außerdem scheint es sich bei der vom Autor dem amorphen SiO_2 bei 946 cm^{-1} zugeschriebenen Bande entweder nach Soda /52/ um eine Si-OH-Schwingung (durch eingetragene Feuchtigkeit bedingt) oder nach Kunath /53/ um eine stabilere Adsorptionsform der Wassermolekel zu handeln. Beide Absorptionen nach Haccuria - 725 und 940 cm^{-1} - konnten wir in unseren Mahlproben nicht feststellen. Im Kieselgelspektrum erscheint eine Bande bei 990 cm^{-1} - wahrscheinlich die von Haccuria bei 940 cm^{-1} angegebene Schwingung -, die jedoch nicht immer reproduzierbar ist.

Grundsätzlich waren bei näherer Betrachtung der Quarzspektren in Abhängigkeit von der Mahldauer Banden zu beobachten, die mit zunehmender Mahlzeit eine Verbreiterung aufwiesen. (465 cm^{-1} , 802 cm^{-1} , 1095 cm^{-1}). Diese Absorptionen finden sich in den verschiedenen SiO_2 -Abarten bei ähnlicher Wellenzahl und in gleichartiger Bandenform wieder. Sie kommen nach Strukturstudien von mehreren Autoren dadurch zustande, daß das SiO_4 -Tetraeder in diesen verschiedenen Silikaten den Grundbaustein darstellt. Die Verbreiterung dieser Banden im Kieselglas, Kieselgel und der 400 h-Probe - im Gegensatz zu gleichen Banden im Quarzspektrum - können wir nur als eine Folge eines weniger geordneten Zustandes der Materie erklären. Die Koordination der SiO_4 -Tetraeder bleibt dabei erhalten, ihre Korrelation zueinander scheint jedoch unregelmäßig zu sein. Eben- solche Beobachtungen bezüglich der Bandenverbreiterung ergaben

sich nach Simon und Dusdorf /54/ bei der Untersuchung amorpher und kristallisierter Galliumhydroxide.

Anderes Verhalten zeigen die für Quarz typischen Banden (515 cm^{-1} , 695 cm^{-1} , 782 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} , 1175 cm^{-1}). Mit fortschreitender Mahlung erfolgt kontinuierliche Rückbildung bis zum völligen Verschwinden dieser charakteristischen Absorptionen, d.h. bei genügend langer Mahldauer läßt sich z.B. die 400 h-Mahlprobe durch keine Ultrarotbande als Quarz identifizieren. Dies liegt nicht an der unzureichenden Untersuchungsmethodik, da wir in den Spektren allgemein 3 % Quarz noch deutlich mit der Bande bei 695 cm^{-1} nachweisen konnten. Auch eine Verdopplung der Substanzeinwaage beim Pressen der Untersuchungstabletten von 4 auf 8 mg bewirkte im UR-Spektrum nicht das Auftreten irgendwelcher Quarzbanden. - Die restlichen Absorptionen dieser Mahlprobe stimmen jedoch in Lage und Form weitgehend mit denen des Kieselglases oder Kieselgels überein, d.h. der Quarz ist durch Mahlung in einen diesen Stoffen analogen amorphen Zustand übergegangen. Eine Erklärung dieses Effektes aufgrund zu kleiner Teilchen - ähnlich wie bei röntgenographisch gleichartigen Verhalten - ist ausgeschlossen, da im Falle der UR-Untersuchungen der amorphe Zustand trotzdem durch das Vorhandensein von vier typischen Banden des SiO_4 -Tetraeders belegt und das Auftreten dieser Schwingungen nicht an Kristallinität gebunden ist. Mit der Aufhebung der Symmetrieverhältnisse im Quarzkristallgitter verschwinden die charakteristischen Quarzbanden und die stark ungeordneten SiO_4 -Tetraeder sind trotzdem in der Lage, Energie zum Ausführen von Schwingungen aufzunehmen, da die auszuführenden Schwingungen nicht an das Vorhandensein bestimmter Netzebenen gebunden sind. Die ausgelöschten charakteristischen Quarzbanden lassen sich demnach als Folge des Nichtbestehens der Lagesymmetrie des Gitters erklären. Ein Vergleich der Lage der Absorptionen im Spektrum von Quarzglas, Kieselgel und der 400 h-Probe läßt gewisse Verschiebungen erkennen. Die Kieselgelabsorptionen liegen im Vergleich zu den Absorptionen in der Mahlprobe um $10 - 45\text{ cm}^{-1}$ bei höheren Wellenzahlen (Banden 805 und 1085 cm^{-1} in der 400 h-Mahlprobe), während die Kieselglasmaxima eine bessere Übereinstimmung aufweisen.

Im Falle des Kieselgases könnte man für die Verschiebungen eine größere sterisch bedingte Beweglichkeit der SiO_4 -Tetraeder aufnehmen. Bezüglich der Bandenform und -größe zeigt sich bei den Absorptionen $465 - 473 \text{ cm}^{-1}$ und $802 - 805 \text{ cm}^{-1}$ zwischen Kieselglas und der Mahlprobe gute Übereinstimmung. Eine abweichende Form besitzt jedoch die Bande 1105 cm^{-1} im Kieselglas durch die Ausbildung einer ziemlich ausgeprägten Spitze ihres Maximums. An dieser Stelle des Spektrums ließe sich die entsprechende Bande im Kieselgasspektrum besser zum Vergleich heranziehen, da diese ein ebensolches eigenartiges breites Maximum besitzt. Bezüglich der Bandenlage scheint uns jedoch die Annahme einer kieselglasähnlichen Struktur in unseren Mahlproben wahrscheinlicher, da auch der äußere Habitus des Materials mehr dem zu entsprechen scheint.

Aufgrund der Messung unserer Mahlserie kann ausgesagt werden, daß die Ultrarotmethode geeignet ist, um den Übergang des Quarzes in eine amorphe Form messend zu verfolgen.

3.3.2. Quantitative Bestimmung der amorphen SiO_2 -Phase

Meßverfahren

Eine quantitative Verfolgung des Amorphisierungsprozesses mit Hilfe der Ultrarotspektroskopie setzt die Existenz einer von Beeinflussung durch andere Komponenten freien bzw. isolierten Analysenbande voraus. Diese Bedingung erfüllt im gesamten Quarzspektrum nur die Bande bei 695 cm^{-1} , obwohl sie infolge des Prismenwechsels bei 700 cm^{-1} einen einseitigen Abbruch nach höheren Wellenzahlen hin erleidet. Aus der Rückbildung dieser Bande während des Mahlprozesses sollte deshalb unter Verwendung einer aus Mischungen von Quarz und Kieselglas gemessenen Eichkurve auf den Gehalt an kristalliner Phase geschlossen und der amorphe SiO_2 -Anteil als Differenz zu 100 % ermittelt werden. Die Präparation und die Aufnahmebedingungen entsprechen denen im Teil 3.3.1 dieser Arbeit.

Zwischen der aus dem Spektrum ablesbaren Absorption und

der Menge des zu bestimmenden Stoffes besteht nach Gleichung 10 der Zusammenhang

$$\lg \frac{I_0}{I} = E \cdot c \cdot d \quad (10)$$

Lambert - Beer'sches Gesetz

I_0 = Intensität des einfallenden Lichtes

I = Intensität des austretenden Lichtes

E = Extinktionskoeffizient
(nach Bunsen)

c = Konzentration des Stoffes
(g Substanz/g Kaliumbromid)

d = Schichtdicke [mm]

Bei Gültigkeit des Gesetzes muß sich bei der Darstellung der Extinktion $\lg \frac{I_0}{I}$ in Abhängigkeit von der Konzentration c unter vorgegebener Schichtdicke d eine Gerade ergeben. Im vorliegenden Falle wurden für die quantitative Auswertung der Spektren zwei Wege beschritten:

a) Verfahren der maximalen Extinktion

Nach dieser Methode erfolgte die Bestimmung der maximalen Extinktion $\lg \frac{I_0}{I}$ in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung. I_0 wurde dabei - in Anlehnung an das sog. Grundlinienverfahren - als tiefste bei etwa 650 cm^{-1} gelegene Untergrundabsorption willkürlich festgelegt. Die Wahl des willkürlichen Wertes für I_0 resultierte aus der unvollständigen Registrierung der Bande, bedingt durch den Prismenwechsel. Bei gleichartiger Auswertung der Eich- und Untersuchungsproben ergeben sich somit reproduzierbare Bedingungen. Die Bestimmung des I_0 - bzw. I -Wertes ist in Abb. 14 schematisch dargestellt.

Abb. 14: Schematische Darstellung zur Bestimmung des I_0 - bzw. I -Wertes (Verfahren der maximalen Extinktion).

Dabei ist zu beachten, daß die jeweiligen I_0 - bzw. I -Werte dem Spektrum als Durchlässigkeit in Prozenten - entsprechend der Definition für I_0 und I - entnommen werden. Die vorzeitige Unterbrechung des Bandenastes nach höheren Wellenzahlen hin ist für das Ablesen des I -Wertes völlig belanglos.

Eine Ausschaltung präparationstechnischer und apparativ bedingter Fehler, (z.B. Schwankung der Intensität I_0 der Strahlquelle), sowie Einflüsse des Grades der Störung der Präparate durch Quotientenbildung zweier Bandenextinktionen der gleichen Probe - wie sie von Schwiete und Lipinski /55/ durchgeführt wurde - war in unserem Falle aus nachstehenden Gründen nicht möglich. Wie wir in Teil 3.3.1. zeigen konnten, erfolgte während des Mahlprozesses eine Verschmelzung typischer Quarzbanden mit den in allen SiO_2 -Modifikationen vorhandenen charakteristischen drei Schwingungen des SiO_4 -Tetraeders. Durch die unkontrollierbar eingehende Absorption des durch Mahlung erzeugten amorphen SiO_2 -Anteils in diese Banden und ihre schlechte Ausmeßbarkeit (zum Teil kaum erkennbare Schultern) bedingt, entschlossen wir uns, die Analyse nur unter Verwendung der Bande bei 695 cm^{-1} durchzuführen. Eine im An-

schluß an die Meßergebnisse folgende Fehlerbetrachtung soll die gute Reproduzierbarkeit der Werte aufzeigen.

b) Verfahren der integralen Extinktion

Dieser Bestimmung liegt die Ermittlung der Bandenfläche als Maß für die Probenzusammensetzung zugrunde. Als Bandenfläche wird die vom Absorptions-Wellenzahl-Diagramm ins Extinktions-Wellenzahl-Diagramm umgezeichnete Fläche der Bande benutzt. Die Umzeichnung macht sich erforderlich, da die in Form einer sog. Lorentzfunktion registrierte Bandenfläche auf dem Papierstreifen des Spektrums nicht der Menge des absorbierten Stoffes proportional ist. Die vorzeitig bei etwa 710 cm^{-1} infolge des Prismenwechsels abgebrochene Bande bei 695 cm^{-1} erschwerte die Bestimmung ihrer integralen Extinktion. Wir verfahren deshalb so, daß wir die Umzeichnung ins Extinktion-Wellenzahl-Diagramm an Hand der sich rechnerisch ergebenden Werte durchführten und oberhalb 695 cm^{-1} symmetrisch die gleichen Werte als absteigenden Bandenast einsetzten, wie in Abb. 15 schematisch dargestellt ist. Die Flächen der jeweils auf gleiche Art und Weise in den Eich- und Untersuchungsproben erhaltenen symmetrischen Banden stellen vergleichbare Werte dar und wurden ausplanimetriert.

Abb. 15: Schematische Darstellung der umgezeichneten Analysenbande (Verfahren der integralen Extinktion)

Die nach a) und b) erläuterten Verfahren müssen im Prinzip bei der quantitativen Analyse gleiche Werte liefern, wie aus der Literatur bekannt ist. Da ein Vergleich der nach beiden Verfahren unter Verwendung des in Teil 2.1. beschriebenen Ausgangsquarzes als Eichsubstanz erhaltenen Ergebnisse starke Abweichungen zeigte, sollen im folgenden allgemein beim quantitativen Arbeiten auftretende Fehlerquellen am Beispiel der UR-Spektroskopie - speziell für Festkörper bezüglich der Auswahl der Eichsubstanz - aufgezeigt werden.

Teilchengröße und Eichkurve

Die Eichsubstanzen wurden durch Mischen von Quarz und Kieselglas (15 min von Hand; anschließend bei der Präparation der Tablette nochmals im Ardenne-Vibrator) hergestellt. Entsprechend eines 0,4 %igen Festkörpergehaltes im Einbettungsmittel gelangten Mischungen beider Komponenten aus 0,12/0,25/0,50/1,0/2,0/3,0/4,0 mg Quarz und den jeweils an 4 mg fehlenden Gewichtsteilen Kieselglas als Eichsubstanzen zum Einsatz, wie in Tab. 14-Anhang und 15-Anhang ersichtlich ist. Die Differenz des Quarzgehaltes zu 100 % entspricht dem amorphen SiO_2 -Anteil.

Unter Verwendung des Ausgangsquarzes als Eichquarz ergab die Auswertung der Mahlchargenspektren nach dem Verfahren der maximalen Extinktion bei geringen Mahldauern (1 und 4 h) Werte mit über 100 % Quarz, da die Mahlung eine Verschmälnerung, Zuspitzung und Vergrößerung der Bande bewirkt hatte. Andererseits ließen sich für die gleichen Mahldauern bei Auswertung nach dem Verfahren der integralen Extinktion Quarzgehalte feststellen, die wesentlich unter 100 % lagen und damit einen hohen Amorphisierungsgrad bei kleinen Mahldauern vermuten ließen.

Ein Vergleich der Bandenformen (695 cm^{-1}) in den Eichsubstanzen (unter Verwendung des Ausgangsquarzes) und den Schwingmahlchargen hatte ergeben, daß allgemein im ersten Fall breite und im zweiten Fall schmale und spitze Absorptionen auftraten. Diese Diskrepanzen lassen sich nur durch zu große Differenzen in den Korngrößenabmessungen zwischen

Eich- und Untersuchungsproben erklären und konnten von Haccuria /50/ ebenfalls unter qualitativen Aspekten beobachtet werden. Auf Grund der in Teil 3.2.3 experimentell festgestellten beträchtlichen Änderung der röntgenographischen Primärteilchengröße in den ersten Stunden der Mahlung versuchten wir, durch kurzzeitige Schwingmahlung (10 min) eine optimalste Annäherung an die Bandenformen der Mahlchargen für den Eichquarz zu erzielen. Die Abhängigkeit der Bandenformen und -größe von der Kornfeinheit ist in Abb. 16 zu sehen und bestätigt damit unsere Vermutungen. Im Vergleich zum Ausgangsquarz und der 10 min schwinggemahlten Eichprobe ist dabei noch der Bandenverlauf des grobkörnig (0,3 mm) eingesetzten Hohenbockaer Sandes angegeben. Die Bandenform und -größe des 10 min schwinggemahlten Ausgangsquarzes entsprach nunmehr der Absorptionsbande der Mahlchargen.

Im folgenden wurde für sämtliche quantitativen Untersuchungen - einschließlich der röntgenographischen - dieser 10 min vorgemahlene Ausgangsquarz eingesetzt. Damit ergibt sich zwar für die Eichprobe bereits eine gewisse, allerdings sehr gering anzunehmende Amorphisierung, deren in die Meßwerte eingehende Fehler jedoch wesentlich geringer ist als bei Verwendung zu grobkristallinen Materials.

Die Eichkurve unter Zugrundelegung der maximalen Extinktion als Maß für die Quarzkonzentration ist in Abb. 17 als durchgezogene Linie zu sehen. (Werte in Tab. 14-Anhang). Die vorliegende Gerade bestätigt die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes in dem von uns untersuchten Konzentrationsbereich. Die gestrichelte Gerade entspricht der Eichung unter Verwendung unseres Ausgangsquarzes. Wie aus beiden Kurven ersichtlich, kann bei Nichtbeachtung des Korngrößeneinflusses eine Abweichung der Ergebnisse um 10 - 15 % bei hohen Quarzgehalten eintreten. Darüber hinaus lassen sich somit kleine Amorphisierungsgrade überhaupt nicht bestimmen.

Die Eichkurve zum Verfahren der integralen Extinktion ist in Abb. 18 als durchgezogene Linie gegeben. (Werte in Tab. 15-Anhang). Die Abbildung enthält außerdem in gestrichelter

Extinktion

Abb: 16 Ermittlung des Eichquarzes

Abb: 17 Eichkurve zur ultrarotspektroskopischen Bestimmung der amorphen SiO_2 - Phase (Verfahren der maximalen Extinktion).

Abb: 18 Eichkurve zur ultrarotspektroskopischen Bestimmung der amorphen SiO₂-Phase
(Verfahren der integralen Extinktion)

Form die sich bei der Verwendung des nichtvorgemahlenden Ausgangsquarzes ergebende Eichkurve. Hierbei macht sich der Korngrößeneinfluß mit bis zu 25 % möglichen Abweichungen der Quarzbestimmung außerordentlich stark bemerkbar.

Meßergebnisse

Unsere Quarzschwingmahlproben wurden unter Verwendung der beiden Eichkurven (maximale und integrale Extinktion) auf den Gehalt an amorpher SiO_2 -Phase untersucht und die erhaltenen Werte sind in Tab. 6 gegenübergestellt.^{x)} Aus der Tabelle sind zwischen beiden Verfahren Abweichungen bis zu 6 % zu erkennen. Die gemittelten Werte sind ebenfalls in Tab. 6 enthalten und wurden zur Darstellung des ultrarot-spektroskopisch bestimmten amorphen SiO_2 -Anteils in Abhängigkeit von der Mahldauer in Abb. 19 benutzt. Zwischen 13 und 48 h setzt der Prozeß der Amorphisierung besonders stark ein, während bei längerer Mahldauer nur noch eine geringe Erhöhung erkennbar ist. Mit 100 h Mahldauer ist eine fast 100 %ige Amorphisierung erreicht, obgleich ein Gehalt von 5 % Quarz nicht ausgeschlossen scheint.

Mahldauer [h]	Amorphe SiO_2 -Phase [%]		
	Verfahren der max. Extinktion	Verfahren der in- tegr. Extinktion	mittlere Wer- te aus beiden Verfahren
1	7	0	7
4	8	9	9
8	20	18	19
13	25	21	23
24	55	57	56
48	86	92	89
76	90	93	92
100	97	98	98
200	100	100	100
400	100	100	100

Tab. 6: Gegenüberstellung der nach beiden Verfahren ermittelten Werte für den amorphen SiO_2 -Anteil

x) Die Meßwerte der Bestimmungen befinden sich in Tab. 14a- und 15a-Anhang

Es ist also die Frage, ob die amorphousen Silicate, die in der Natur vorkommen, als amorphes Silicat oder als amorphes Silicat mit einem bestimmten Kristallgrad betrachtet werden können. Die Frage ist, ob die amorphousen Silicate, die in der Natur vorkommen, als amorphes Silicat oder als amorphes Silicat mit einem bestimmten Kristallgrad betrachtet werden können.

Die amorphousen Silicate

Die amorphousen Silicate sind in der Natur in zwei Hauptgruppen unterteilt: die amorphousen Silicate mit einem bestimmten Kristallgrad und die amorphousen Silicate ohne einen bestimmten Kristallgrad. Die amorphousen Silicate mit einem bestimmten Kristallgrad sind in der Natur in zwei Hauptgruppen unterteilt: die amorphousen Silicate mit einem bestimmten Kristallgrad und die amorphousen Silicate ohne einen bestimmten Kristallgrad. Die amorphousen Silicate ohne einen bestimmten Kristallgrad sind in der Natur in zwei Hauptgruppen unterteilt: die amorphousen Silicate mit einem bestimmten Kristallgrad und die amorphousen Silicate ohne einen bestimmten Kristallgrad.

Amorphouses Silicat	Amorphouses Silicat mit einem bestimmten Kristallgrad	Amorphouses Silicat ohne einen bestimmten Kristallgrad
1	1	1
2	2	2
3	3	3
4	4	4
5	5	5
6	6	6
7	7	7
8	8	8
9	9	9
10	10	10
11	11	11
12	12	12
13	13	13
14	14	14
15	15	15
16	16	16
17	17	17
18	18	18
19	19	19
20	20	20
21	21	21
22	22	22
23	23	23
24	24	24
25	25	25
26	26	26
27	27	27
28	28	28
29	29	29
30	30	30
31	31	31
32	32	32
33	33	33
34	34	34
35	35	35
36	36	36
37	37	37
38	38	38
39	39	39
40	40	40
41	41	41
42	42	42
43	43	43
44	44	44
45	45	45
46	46	46
47	47	47
48	48	48
49	49	49
50	50	50
51	51	51
52	52	52
53	53	53
54	54	54
55	55	55
56	56	56
57	57	57
58	58	58
59	59	59
60	60	60
61	61	61
62	62	62
63	63	63
64	64	64
65	65	65
66	66	66
67	67	67
68	68	68
69	69	69
70	70	70
71	71	71
72	72	72
73	73	73
74	74	74
75	75	75
76	76	76
77	77	77
78	78	78
79	79	79
80	80	80
81	81	81
82	82	82
83	83	83
84	84	84
85	85	85
86	86	86
87	87	87
88	88	88
89	89	89
90	90	90
91	91	91
92	92	92
93	93	93
94	94	94
95	95	95
96	96	96
97	97	97
98	98	98
99	99	99
100	100	100

Die amorphousen Silicate sind in der Natur in zwei Hauptgruppen unterteilt: die amorphousen Silicate mit einem bestimmten Kristallgrad und die amorphousen Silicate ohne einen bestimmten Kristallgrad. Die amorphousen Silicate mit einem bestimmten Kristallgrad sind in der Natur in zwei Hauptgruppen unterteilt: die amorphousen Silicate mit einem bestimmten Kristallgrad und die amorphousen Silicate ohne einen bestimmten Kristallgrad.

Abb. 19 Ultrarotspektroskopische Bestimmung der amorphen SiO_2 -Phase in Abhängigkeit von der Mahldauer

Fehlerbetrachtung

Um Aussagen über das Ausmaß der durch die Präparation der Proben und eventuelle Intensitätsschwankungen des Spektrographen bedingten Fehler machen zu können, wurde von uns die 24 h-Probe mehrmals präpariert und die Menge des kristallinen Materials aus der Eichkurve (Abb. 17) bestimmt. Die dabei erhaltenen Werte sind in Tab. 7 zu sehen.

Der mittlere Fehler der Einzelmessung f_m ergibt sich nach der Gleichung 11 unter Berücksichtigung der in Tab. 7 enthaltenen Zahlenwerte für die Meßwerte der 24 h-Probe bei mehrmaliger Präparation zu:

$$f_m = \sqrt{\frac{(\sum f^2)}{n-1}} = \sqrt{\frac{98}{9}} = \sqrt{10,89} = \pm 3,3 \%$$

$$f_m = \pm 3,3 \%$$

=====

f = Einzelfehler

n = Anzahl der Messungen

Der mittlere Fehler des Mittelwertes F_m ergibt sich nach Gleichung 12 zu:

$$F_m = \sqrt{\frac{(\sum f^2)}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{98}{90}} = \sqrt{1,09} = \pm 1,04 \%$$

$$F_m = \pm 1,04 \%$$

=====

Einleitung

Im folgenden wird das Verhalten der Funktion $f(x)$ für $x \rightarrow \infty$ untersucht. Es wird gezeigt, dass $f(x)$ gegen ∞ divergiert. Die Untersuchung ist in zwei Teile gegliedert. Im ersten Teil wird die Funktion $f(x)$ für $x \rightarrow \infty$ untersucht. Im zweiten Teil wird die Funktion $f(x)$ für $x \rightarrow \infty$ untersucht.

Im ersten Teil wird die Funktion $f(x)$ für $x \rightarrow \infty$ untersucht. Es wird gezeigt, dass $f(x)$ gegen ∞ divergiert. Die Untersuchung ist in zwei Teile gegliedert. Im ersten Teil wird die Funktion $f(x)$ für $x \rightarrow \infty$ untersucht. Im zweiten Teil wird die Funktion $f(x)$ für $x \rightarrow \infty$ untersucht.

$$f(x) = \sqrt{x} - \sqrt{x-1} = \frac{1}{\sqrt{x} + \sqrt{x-1}}$$

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{x} + \sqrt{x-1}}$$

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{x} + \sqrt{x-1}}$$

Im zweiten Teil wird die Funktion $f(x)$ für $x \rightarrow \infty$ untersucht. Es wird gezeigt, dass $f(x)$ gegen ∞ divergiert. Die Untersuchung ist in zwei Teile gegliedert. Im ersten Teil wird die Funktion $f(x)$ für $x \rightarrow \infty$ untersucht. Im zweiten Teil wird die Funktion $f(x)$ für $x \rightarrow \infty$ untersucht.

$$f(x) = \sqrt{x} - \sqrt{x-1} = \frac{1}{\sqrt{x} + \sqrt{x-1}}$$

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{x} + \sqrt{x-1}}$$

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{x} + \sqrt{x-1}}$$

Nr. der Bestimmung	I_0	I	$\frac{I_0}{I}$	$\lg \frac{I_0}{I}$	amorphe SiO_2 -Phase [%]
1	72,5	53,5	1,354	0,132	62
2	65,0	46,0	1,410	0,149	57
3	68,5	49,0	1,398	0,146	58
4	66,0	45,0	1,466	0,166	52
5	66,0	45,2	1,461	0,165	53
6	67,5	49,2	1,372	0,137	61
7	61,5	43,2	1,428	0,155	56
8	66,5	46,5	1,430	0,155	56
9	66,5	46,5	1,430	0,155	56
10	67,3	49,0	1,372	0,137	61
					$\bar{x}$ 57,2

Tab. 7: Meßwerte der 24 h-Probe bei mehrmaliger Präparation

Die Genauigkeit der Messung ist demnach im Falle obiger Analyse mit $57,2 \pm 3,3 \%$ anzugeben. Der mittlere relative Fehler der Einzelmessung ergibt sich zu $5,8 \%$. Der wahrscheinliche Fehler der Messung ist mit $\pm 5 \%$ anzunehmen.

Temp. in Grad. C.	Temp. in Grad. F.	Temp. in Grad. R.	Temp. in Grad. N.	Temp. in Grad. D.
20	68.0	1.111	27.8	2.0
22	71.6	1.222	29.6	2.2
24	75.2	1.333	31.4	2.4
26	78.8	1.444	33.2	2.6
28	82.4	1.556	35.0	2.8
30	86.0	1.667	36.8	3.0
32	89.6	1.778	38.6	3.2
34	93.2	1.889	40.4	3.4
36	96.8	2.000	42.2	3.6
38	100.4	2.111	44.0	3.8
40	104.0	2.222	45.8	4.0
42	107.6	2.333	47.6	4.2
44	111.2	2.444	49.4	4.4
46	114.8	2.556	51.2	4.6
48	118.4	2.667	53.0	4.8
50	122.0	2.778	54.8	5.0
52	125.6	2.889	56.6	5.2
54	129.2	3.000	58.4	5.4
56	132.8	3.111	60.2	5.6
58	136.4	3.222	62.0	5.8
60	140.0	3.333	63.8	6.0
62	143.6	3.444	65.6	6.2
64	147.2	3.556	67.4	6.4
66	150.8	3.667	69.2	6.6
68	154.4	3.778	71.0	6.8
70	158.0	3.889	72.8	7.0
72	161.6	4.000	74.6	7.2
74	165.2	4.111	76.4	7.4
76	168.8	4.222	78.2	7.6
78	172.4	4.333	80.0	7.8
80	176.0	4.444	81.8	8.0
82	179.6	4.556	83.6	8.2
84	183.2	4.667	85.4	8.4
86	186.8	4.778	87.2	8.6
88	190.4	4.889	89.0	8.8
90	194.0	5.000	90.8	9.0
92	197.6	5.111	92.6	9.2
94	201.2	5.222	94.4	9.4
96	204.8	5.333	96.2	9.6
98	208.4	5.444	98.0	9.8
100	212.0	5.556	99.8	10.0

Table 1. Conversion of temperature from Fahrenheit to Celsius, Reaumur, Newton, and Delisle scales.

The following table gives the conversion of temperature from the Fahrenheit scale to the Celsius, Reaumur, Newton, and Delisle scales. The Fahrenheit scale is the most commonly used in the United States, while the Celsius scale is the most commonly used in the rest of the world. The Reaumur scale is used in some countries, and the Newton and Delisle scales are used in some scientific applications.

The conversion formulas are as follows:

Celsius = (Fahrenheit - 32) / 1.8

Reaumur = (Fahrenheit - 32) / 2.25

Newton = (Fahrenheit - 32) / 3.3

Delisle = 212 - (Fahrenheit - 32) / 1.8

3.4. Differentialthermoanalytische Untersuchungen

3.4.1. Meßapparatur und Meßbedingungen

Zur Untersuchung der Mahlproben verwendeten wir das DTA-Gerät der Firma Netzsch Selb/Bayern System Linseis. Die Registrierung der DTA- und der Ofenkurve erfolgte photographisch. Für unsere Messungen entschieden wir uns für die Benutzung von Pt-PtRh-Thermoelementen, um einen unnötigen Verschleiß an Pellaplat-Elementen, wie er bei dauernden Silikatanalysen auftritt, zu verhindern. Die Aufnahmebedingungen sind nachfolgend angegeben.

Aufheizgeschwindigkeit	20°/min
Empfindlichkeit	$\frac{1}{t}$
Substanzeinwaage	0,35 g
Schütthöhe	12 mm
Platinhülse	8 mm $\varnothing$ 24 mm Höhe

Die halbe Empfindlichkeit des Gerätes erwies sich im vorliegenden Falle als optimal und gewährleistete noch eine ausreichende Nulllinienkonstanz. Die Thermoperlen befanden sich direkt in der Probe sowie in der Inertsubstanz (Korund).

Quarz zeigt bei 573° C eine reversible Modifikationsänderung von β - (Tief-) zu α - (Hoch-)Quarz, die mit einem endothermen Wärmeeffekt verbunden ist. Ziel der Untersuchungen war es, den Einfluß der Schwingmahlung auf den endothermen Umwandlungseffekt festzustellen.

3.4.2. Auswertung der Thermogramme

Die DTA-Kurven des Ausgangsquarzes und aller Mahlproben sind in Abb. 20 ersichtlich. Mit zunehmender Mahldauer bildet sich der β - α -Umwandlungspeak bei 573° C zurück und ist ab 100 h Mahldauer nicht mehr feststellbar, obwohl in einem Sonderversuch 3 % Ausgangsquarz in Korund noch mit etwa 1 mm Peakhöhe nachgewiesen werden konnten. Verschiebungen des Umwandlungseffektes in Abhängigkeit von der Mahldauer ergaben sich nicht. Ebenso konnte mit zunehmender Mahldauer keine

Abb.: 20 DTA - Kurven der Mahlproben
Parameter: Mahldauer

1847

1848

1849

1850

1851

1852

1853

1854

1855

1856

1857

1858

1859

1860

1861

1862

1863

1864

1865

Verschmierung oder Verbreiterung des Effektes festgestellt werden, wie sie von Flörke /56/ bei Pulvern verschiedener Quarzvorkommen beobachtet wurde.

Unter den von uns gewählten Aufnahmebedingungen waren 3 % Ausgangsquarz verdünnt mit der 400 h-Probe - welche keinen Umwandlungseffekt bei 573° C zeigte - mit vergleichbarer Peakhöhe wie in Korund nachweisbar. Daraus ergibt sich, daß das Ausbleiben des Effektes bei hohen Mahldauern nicht auf ein extrem schlechtes Wärmeleitvermögen feinstgemahlener Quarzpulver zurückgeführt werden kann, denn die Wärmemengen der zugemischten 3 % Ausgangsquarz müßten ebenfalls über eine Vielzahl sehr schlecht leitender Quarzkörner zur Thermoperle befördert werden. Dieser Wärmetransport vollzieht sich dabei über jedes einzelne Korn, d.h. unter gleichen Bedingungen wie bei dem von einigen Autoren angenommenen Modell des Vorliegens eines restkristallinen Kerns mit umgebender wärmeisolierender amorpher Schicht. Die "Isolationsschicht" wird aber, wie obiger Versuch beweist, offenbar zur Wärmeleitung benutzt, so daß auch restkristalline Anteile im Inneren eines Kornes in der Lage sein werden, ihre Umwandlungswärme nach außen zu transportieren. Der Einfluß des schlechteren Wärmeleitvermögens der feinen Pulver auf die Peakhöhe wird daher sekundär vorhanden sein, vermag aber nicht das völlige Ausbleiben des Umwandlungseffektes zu erklären.

Das Nichtauftreten des β - α -Umwandlungseffektes von Quarz bei 573° C deuten wir als eine Folge der weitgehenden Amorphisierung des Quarzes durch die intensive Schwingmahlung. Die für die Tief-Hoch-Quarzumwandlung benötigte Koordination der SiO_4 -Tetraeder ist nicht mehr in ausreichendem Maße vorhanden, um die reversible Quarzumwandlung vollziehen zu können.

In Abb. 20 ist ferner bei Mahldauern zwischen 13 und 24 h die Ausbildung eines exothermen Peaks zwischen 300 und 400° C zu bemerken, dessen Existenz weder auf Verunreinigungen durch Porzellanabrieb noch auf Anwesenheit von organischen Stoffen in den Mahlproben zurückgeführt werden konnte. Ein beim Aufheizen der Proben auftretender Masseverlust entsprach

- wie eine thermogravimetrische Messung im Derivatographen ergab - dem Feuchtigkeitsgehalt der Substanzen. Rückbildung des endothermen Peaks bei 573°C und Ausbildung des exothermen Peaks bei $300 - 400^{\circ}\text{C}$ laufen parallel. Es handelt sich bei letzterem um einen irreversiblen Effekt, d.h. beim Benutzen der für die DTA-Aufnahmen verwendeten Substanz für eine nachfolgende zweite DTA-Aufnahme konnte der Effekt in keinem Falle wiedergefunden werden. Die DTA-Kurven des Ausgangsquarzes, der 72 h-Probe und der getemperten 72 h-Probe sind in Abb. 21 zu sehen.

Die gleiche Irreversibilität des Effektes konnte festgestellt werden, wenn die Temperung statt in der DTA-Apparatur selbst (in 50 min erfolgte eine Aufheizung auf 1000°C) in einem Muffelofen bei 400°C durchgeführt wurde, d.h. bei einer Temperatur, die etwa 100°C über der des beobachteten Effektes lag. Stufenweise Variation der Tempertemperatur zwischen 100 und 400°C führt zu einer allmählichen Rückbildung des DTA-Effektes bis zu seinem völligen Ausbleiben und ist in Abb. 22 dargestellt.

Allgemein war eine Verschiebung dieses exothermen Effektes mit steigender Mahldauer nach tieferen Temperaturen bei gleichzeitiger Vergrößerung des Maximums feststellbar. Die Lage des exothermen Effektes in Abhängigkeit von der Mahldauer ist in Abb. 23 gegeben. Interessant an diesem Kurvenverlauf ist der sich bis zu etwa 100 h Mahldauer steil vollziehende Abfall der Temperatur des Maximums von 360°C auf etwa 310°C , während anschließend die Kurve in einen geradlinigen Verlauf übergeht, und sich wahrscheinlich einem Grenzwert von 300°C nähert. Diese Charakteristik im Kurvenverlauf konnten wir bereits in allen ermittelten Funktionen der Amorphisierung feststellen.

Die verhältnismäßig große Ausdehnung des exothermen Effektes ($100 - 500^{\circ}\text{C}$), seine Lage zwischen 300 und 400°C sowie sein Ausbleiben auf den DTA-Aufnahmen nach kurzfristiger Temperung ließen einen Ausheil- bzw. Rekristallisationseffekt der durch den Mahlprozeß stark beanspruchten Quarzpulver vermuten. Röntgenographische und ultrarotspektroskopische Unter-

Die erste Abtheilung des Werkes ist gewidmet der Beschreibung der Gesteine des Harzes. In der zweiten Abtheilung wird die geologische Entwicklung des Harzes dargestellt. Die dritte Abtheilung enthält die Beschreibung der Mineralien des Harzes. Die vierte Abtheilung enthält die Beschreibung der Pflanzen des Harzes. Die fünfte Abtheilung enthält die Beschreibung der Thiere des Harzes. Die sechste Abtheilung enthält die Beschreibung der Vögel des Harzes. Die siebente Abtheilung enthält die Beschreibung der Fische des Harzes. Die achte Abtheilung enthält die Beschreibung der Insekten des Harzes. Die neunte Abtheilung enthält die Beschreibung der Amphibien des Harzes. Die zehnte Abtheilung enthält die Beschreibung der Reptilien des Harzes. Die elfte Abtheilung enthält die Beschreibung der Säugethiere des Harzes. Die zwölfte Abtheilung enthält die Beschreibung der Menschen des Harzes.

Die erste Abtheilung des Werkes ist gewidmet der Beschreibung der Gesteine des Harzes. In der zweiten Abtheilung wird die geologische Entwicklung des Harzes dargestellt. Die dritte Abtheilung enthält die Beschreibung der Mineralien des Harzes. Die vierte Abtheilung enthält die Beschreibung der Pflanzen des Harzes. Die fünfte Abtheilung enthält die Beschreibung der Thiere des Harzes. Die sechste Abtheilung enthält die Beschreibung der Vögel des Harzes. Die siebente Abtheilung enthält die Beschreibung der Fische des Harzes. Die achte Abtheilung enthält die Beschreibung der Insekten des Harzes. Die neunte Abtheilung enthält die Beschreibung der Amphibien des Harzes. Die zehnte Abtheilung enthält die Beschreibung der Reptilien des Harzes. Die elfte Abtheilung enthält die Beschreibung der Säugethiere des Harzes. Die zwölfte Abtheilung enthält die Beschreibung der Menschen des Harzes.

Die erste Abtheilung des Werkes ist gewidmet der Beschreibung der Gesteine des Harzes. In der zweiten Abtheilung wird die geologische Entwicklung des Harzes dargestellt. Die dritte Abtheilung enthält die Beschreibung der Mineralien des Harzes. Die vierte Abtheilung enthält die Beschreibung der Pflanzen des Harzes. Die fünfte Abtheilung enthält die Beschreibung der Thiere des Harzes. Die sechste Abtheilung enthält die Beschreibung der Vögel des Harzes. Die siebente Abtheilung enthält die Beschreibung der Fische des Harzes. Die achte Abtheilung enthält die Beschreibung der Insekten des Harzes. Die neunte Abtheilung enthält die Beschreibung der Amphibien des Harzes. Die zehnte Abtheilung enthält die Beschreibung der Reptilien des Harzes. Die elfte Abtheilung enthält die Beschreibung der Säugethiere des Harzes. Die zwölfte Abtheilung enthält die Beschreibung der Menschen des Harzes.

Die erste Abtheilung des Werkes ist gewidmet der Beschreibung der Gesteine des Harzes. In der zweiten Abtheilung wird die geologische Entwicklung des Harzes dargestellt. Die dritte Abtheilung enthält die Beschreibung der Mineralien des Harzes. Die vierte Abtheilung enthält die Beschreibung der Pflanzen des Harzes. Die fünfte Abtheilung enthält die Beschreibung der Thiere des Harzes. Die sechste Abtheilung enthält die Beschreibung der Vögel des Harzes. Die siebente Abtheilung enthält die Beschreibung der Fische des Harzes. Die achte Abtheilung enthält die Beschreibung der Insekten des Harzes. Die neunte Abtheilung enthält die Beschreibung der Amphibien des Harzes. Die zehnte Abtheilung enthält die Beschreibung der Reptilien des Harzes. Die elfte Abtheilung enthält die Beschreibung der Säugethiere des Harzes. Die zwölfte Abtheilung enthält die Beschreibung der Menschen des Harzes.

Abb: 21 DTA - Kurven des Ausgangsquarzes, der 72h-Probe und der getemperten 72h-Probe.

Abb: 22 Rückbildung des exothermen Effektes der 72h -
Probe durch Temperung
Parameter: Tempertemperatur

Abb. 12. Entwicklung der ersten Effekte der 12. Klasse
Gross durch Temperatur
Folgende Temperatur

1921

Abb: 23 Lage des exothermen Effektes in Abhängigkeit von der Mahldauer

suchungen an gemahlener und den entsprechenden anschließend getemperten Quarzproben, welche weitgehend amorph vorlagen, erwiesen jedoch nie mit Sicherheit ein Anwachsen der Quarzpeaks bzw. eine Rückbildung der amorphen Bande in den Diffraktogrammen nach der Temperung. Die Temperung erfolgte bewußt bei 400° C, um eine Bildung von Cristobalit von vornherein auszuschließen.

Das aus diesen Feinstrukturuntersuchungen resultierende Ausbleiben von Hinweisen auf einen Rekristallisationseffekt legte den Verdacht nahe, daß dieser exotherme Peak mit der Ausbildung von Radikalen verknüpft sei.

3.5. Elektronenspinresonanzuntersuchungen

3.5.1. Meßapparatur und Aufnahmebedingungen

Zur Klärung des in Teil 3.4. aufgefundenen exothermen DTA-Effektes erfolgten Elektronenspinresonanzmessungen an gemahlener Quarzpulvern und ihren Temperprodukten. Butjagin und Mitarbeiter /57/ hatten bereits auf die Existenz freier Elektronen an den Oberflächen gemahlener Quarzpulver hingewiesen.

Die Untersuchungen wurden an der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin im Institut für physikalische Chemie an einem in den dortigen Akademiewerkstätten hergestellten Gerät durchgeführt. x) Die Aufnahmebedingungen sind nachstehend gegeben.

Modulationsamplitude	10 Gauss
Magnetfeldvorschub	1000 Gauss/10 min
Zeitkonstante	2 sec.

Die Methode gestattet die qualitative und quantitative Bestimmung von ungepaarten Elektronen in einem veränderlichen Magnetfeld und ist hierbei nicht auf Oberflächeneffekte beschränkt, da eine Wechselwirkung des Magnetfeldes mit der gesamten Materie stattfindet.

x) Für die Ausführung der Messungen sowie der Hilfe bei ihrer Auswertung möchten wir besonders Frh. Dr. Ebert sowie Herrn Dr. Seifert danken.

Die Existenz von freien Elektronen bzw. daraus resultierend von Radikalen wird durch das Auftreten eines Absorptionssignals in einem bestimmten Feldbereich angezeigt, dessen g-Faktor in der Nähe des für ein freies Elektron bekannten g-Faktors von 2,0023 liegt.

3.5.2. Meßergebnisse

Die ESR-Aufnahme des Ausgangsquarzes, der 72 h-Mahlprobe sowie ihres Temperproduktes im Bereich zwischen 3170 und 3370 Gauss sind in Abb. 24 ersichtlich. Aus der Abb. folgt, daß der ungemahlene Ausgangsquarz - wie zu erwarten - im untersuchten Bereich kein Signal liefert (Abb. 24a). Die 72 h-Mahlprobe - als weitgehend amorphisierte Probe - zeigt ein ausgeprägtes Signal mit g-Faktoren von $g_{\parallel} = 2,062$, $g_{\perp} = 2,012$ und $g_0 = 2,008$ (g_0 = Nulldurchgang der vom Apparat aufgezeichneten Kurve der 1. Ableitung bzw. das eigentliche Maximum des Signals) - (Abb. 24b). Die Festlegung der g-Faktoren erfolgte unter Bezug auf das der Substanz zugemischte organische Radikal 1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl (DPPH) mit einem g-Faktor von 2,0036 in einer besonderen Aufnahme.

Die quantitative Messung der 72 h-Probe ergab unter Verwendung von Kupfersulfat $\cdot 5$ Wasser als Eichsubstanz $5 \cdot 10^{18}$ Spins/Gramm. Aus den durchgeführten Messungen ist ersichtlich, daß durch die Schwingmahlung in der Substanz ungepaarte Elektronen bzw. Radikale erzeugt werden. Vermutlich handelt es sich dabei um Defektelektronen, die von Sauerstoffionen des SiO_4 -Tetraeders herrühren und sich an bestimmten Stellen der Substanz lokalisiert haben. Griffiths /58/ konnte an röntgenbestrahltem Quarz ähnliche g-Faktoren messen. Das Auftreten von ungepaarten Elektronen in der Größenordnung von $10^{14} - 10^{15}$ Zentren pro Gramm in grob gemahlenden Quarz- und Quarzglasproben ($90-50 \mu\text{m}$) wurde in einer neueren Arbeit von Arends und Mitarbeitern /59/ gefunden. Unsere gemessenen g-Faktoren sind jedoch im Vergleich zu Arends etwas höher und die Absorption findet im Gegensatz zu obengenannten Autoren über einen relativ großen Feldbereich statt (~ 71 Gauss). Zur Klärung dieser

24

24

77

Abb. 24 Elektronenspinresonanzaufnahmen
von Quarz
a. Ausgangsquarz
b. 72h-Mahlprobe
c. getemperte 72h-Mahlprobe

Unterschiede sind weitere Untersuchungen über die Ausbildung und Lage des Signals in Abhängigkeit von der Mahldauer erforderlich.

Die getemperte 72 h-Probe liefert dagegen - ebenso wie der Ausgangsquarz - unter gleichen Bedingungen kein ESR-Signal (Abb. 24c). Bei 10-facher Empfindlichkeit war nur noch ein schwaches Restsignal erkennbar, d.h. durch thermische Energie kommt es zu einer weitgehenden Stabilisierung des durch Mahlung erzeugten Zustandes.

Die im vorliegenden Falle gegenüber Arends um 4 Zehnerpotenzen größere Zahl der Zentren pro Gramm kann einmal in Extrapolation auf größere Oberflächen zurückgeführt werden, scheint jedoch auch über eine im Inneren des Korns durch Schwingmahlstöße erzeugte plastische Deformation - die bis zum Sprengen von Bindungen führt - erklärbar zu sein. Es war nicht Aufgabe dieser Arbeit, diese Aspekte im einzelnen zu untersuchen.

3.5.3 Vergleich zwischen DTA und ESR

Die differentialthermoanalytischen und Elektronenspinresonanzuntersuchungen führen bezüglich des Verhaltens der Mahlproben zu übereinstimmenden Resultaten, was im folgenden kurz skizziert werden soll (vgl. Abb. 21 und 24).

Der ungemahlene Ausgangsquarz weist mit Hilfe der DTA - abgesehen von dem bei 573°C auftretenden endothermen β - α -Umwandlungseffekt - bei 300°C keinen exothermen Peak auf und liefert bei der ESR-Messung auch kein Signal, das auf die Anwesenheit von Radikalen schließen läßt. Der 72 h gemahlene Quarz - welcher praktisch vollständig amorph vorlag - zeigt bei 300°C ein gut erkennbares breites exothermes DTA-Maximum und ergibt mit Hilfe der ESR ein starkes, für die Existenz freier Radikale charakteristisches Signal. Die getemperte Mahlprobe hingegen erweist sich bei DTA- bzw. ESR-Messungen als völlig indifferent, d.h. das exotherme DTA-Maximum sowie das starke ESR-Signal der Mahlprobe sind verschwunden.

Unterschiede sind weitere Untersuchungen über die Ausbildung
und Lage des Systems in Abhängigkeit von der Schieferung erforderlich.

Das Gestein ist in zwei Hauptgruppen - Quarzporphyr -
und Quarz - unterteilt. Die Quarzporphyr besteht aus Quarz, Feldspat
(Albit, Anorthit) und in geringer Menge aus Hornblende, Biotit
und Epidot. Die Quarz - besteht aus Quarz, Feldspat, Hornblende,
Biotit, Epidot und in geringer Menge aus Zirkon, Rutil und
Sphäropilit.

Die Quarzporphyr ist in zwei Hauptgruppen - Quarzporphyr
und Quarz - unterteilt. Die Quarzporphyr besteht aus Quarz, Feldspat
(Albit, Anorthit) und in geringer Menge aus Hornblende, Biotit
und Epidot. Die Quarz - besteht aus Quarz, Feldspat, Hornblende,
Biotit, Epidot und in geringer Menge aus Zirkon, Rutil und
Sphäropilit.

Die Quarzporphyr ist in zwei Hauptgruppen - Quarzporphyr
und Quarz - unterteilt. Die Quarzporphyr besteht aus Quarz, Feldspat
(Albit, Anorthit) und in geringer Menge aus Hornblende, Biotit
und Epidot. Die Quarz - besteht aus Quarz, Feldspat, Hornblende,
Biotit, Epidot und in geringer Menge aus Zirkon, Rutil und
Sphäropilit.

Die Quarzporphyr ist in zwei Hauptgruppen - Quarzporphyr
und Quarz - unterteilt. Die Quarzporphyr besteht aus Quarz, Feldspat
(Albit, Anorthit) und in geringer Menge aus Hornblende, Biotit
und Epidot. Die Quarz - besteht aus Quarz, Feldspat, Hornblende,
Biotit, Epidot und in geringer Menge aus Zirkon, Rutil und
Sphäropilit.

Eine Radikalbildung wird prinzipiell dann auftreten können, wenn SiO-Si-Bindungen während des Mahlprozesses stark beansprucht bzw. aufgespalten werden. Dies wird besonders dann der Fall sein, wenn die durch Mahlung erzeugten Gitterstörungen hohe Werte erreichen und damit die Ausbildung der amorphen SiO₂-Phase forciert wird. Vermutlich kommt es dabei zum Bruch von eckenverknüpften SiO₄-Tetraedern unter Bildung von Si-O-Radikalen. Dieser Vorgang ist endotherm und wird mit Hilfe der Schwingmahlung erreicht. Eine schematische Darstellung der Radikalbildung ist in Abb. 25 zu sehen, wonach unter Sprengung Si-O-Si-Bindung zwei Strukturen mit je einem einsamen Elektron entstehen.

Abb. 25: Schematische Darstellung der Radikalbildung

Es ist durchaus möglich, daß es während der mechanischen Bearbeitung - in Anlehnung an die Arbeiten von Thiessen und Mitarbeitern /60/ - zur Emittierung von Exoelektronen kommt. Die im Vergleich zum Sauerstoff geringere Elektronenaffinität des Siliziums könnte dabei die Ursache für das Ablösen eines Exoelektrons aus Struktur I sein.

Wie bereits festgestellt wurde, liefert die getemperte Mahlprobe kein ESR-Signal. Während der Temperung findet jedoch - unter Bezugnahme auf die DTA-Aufnahme - eine exotherme Reaktion statt, die verschiedene Ursachen haben kann. Zunächst wäre eine direkte Rekombination der durch Mahlung erzeugten Radikale zu vollständigen Koordinationstetraedern denkbar, wobei allerdings die amorphe Struktur der Substanz erhalten bleibt. Andere Möglichkeiten zur Erreichung eines stabileren Zustandes wären in einer Reaktion der Radikale mit dem Sauerstoff der Luft bzw. des in der Mahlprobe entsprechend ihres Feuchtigkeitsgehaltes enthaltenen adsorptiv gebundenen Wassers möglich. Aufgrund der Elektronenaffinität des Sauerstoffs kann man außerdem die Ausbildung eines Elektronenpaares am Radikal-

sauerstoff in Struktur II durch Überwechseln des weniger fest an Silizium lokalisierten ungepaarten Elektrons (I) annehmen. Dies führt zu Sauerstoffmangel-(III) und Sauerstoffüberschußzentren (IV) in Form von Ionen, wie sie in Arbeiten von Adamtschik /61/ und Weyl /62/ angenommen werden. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 26 gegeben.

Abb. 26: Schematische Darstellung der Radikalausheilung durch Ionenbildung

Alle kurz angerissenen Reaktionsmöglichkeiten, die ein Ausbleiben des ESR-Signals nach der Temperung erklären könnten, sind mit dem Auftreten einer exothermen Reaktion gekoppelt. Das breite auf den DTA-Aufnahmen sichtbare Temperaturintervall (100-500° C) dieser exothermen Reaktion deutet auf das Vorliegen energetisch recht unterschiedlicher Defekte hin.

Weitere Untersuchungen ließen erkennen, daß der exotherme DTA-Effekt bei 300° C nach dem Behandeln der Mahlprobe mit destilliertem Wasser oder Salzsäure (nachfolgendes Waschen mit dest. Wasser) und anschließendem Trocknen der Substanz und ihrer nunmehrigen DTA-Untersuchung erhalten blieb, während er nach dem Laugen mit Natriumhydroxid verschwand und nur der für SiOH-Gruppen typische endotherme Peak bei 200° C sichtbar war. Aus diesem Verhalten schließen wir ebenfalls, daß die Bildung von Radikalen als Folge der Mahlung auf die amorphe SiO₂-Phase beschränkt ist. Die allmähliche Verschiebung des exothermen DTA-Peaks bei höheren Mahldauern nach einem Grenzwert von 300° C läßt ähnliche Abhängigkeiten für die Lage bzw. die Intensität des ESR-Signals erwarten. Wahrscheinlich ist die Reaktionsfähigkeit der gebildeten Radikale umso größer, je aufgelockelter und gestörter die Struktur des amorphen SiO₂-Anteils ist.

Die vorliegenden Untersuchungen lassen deutlich einen Zusammenhang zwischen der Radikalbildung und dem exothermen DTA-Maximum erkennen und erfordern weitere Untersuchungen.

3.6. Bestimmung der BET-Oberfläche

Im Zusammenhang mit der in den vorangegangenen Teilen der Arbeit festgestellten Amorphisierung des Quarzes ergab sich die Frage nach Änderungen der freien Oberfläche während des Schwingmahlprozesses. Die Sprödigkeit des Quarzes allgemein sowie elektronenoptische Betrachtungen des Habitus (Teil 3.8.) ließen eine Vergrößerung der freien Oberfläche mit steigender Mahldauer erwarten.

3.6.1. Meßapparatur und Meßbedingungen

Zur Bestimmung der Oberflächengröße unserer Quarzmahlproben benutzten wir das Verfahren nach Brunauer, Emmett und Teller /63/ (BET-Verfahren). Eine entsprechende Apparatur war im Institut vorhanden /64/.

Nach dem Verfahren läßt sich die spezifische Oberfläche aus den Adsorptionsisothermen inerte Gase gewinnen. Im vorliegenden Falle wurden die Proben bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ($-195,8^{\circ}\text{C}$) mit Stickstoff belegt, wobei jeder Messung eine 1½-stündige Ausheizung zum Zwecke der Entgasung der Proben bei 150°C vorausging. Die Substanzwaage variierte je nach den zu erwartenden Oberflächenwerten zwischen 5 und 2 g. Die Auswertung der Adsorptionskurven und die daraus resultierende Berechnung der Oberfläche erfolgte in der für das BET-Verfahren üblichen Weise.

Unter Annahme kugelig-kubischer Teilchen kann ferner aus der BET-Oberfläche die Sekundärteilchengröße nach Gleichung 13 berechnet werden.

$$d = \frac{6 \cdot 10^3}{\rho \cdot O} \quad (13)$$

d = Kantenlänge eines Würfels [nm]

ρ = Dichte [g/cm³]

O = BET-Oberfläche [m²/g]

Die Ermittlung der Sekundärteilchengrößen aus den entsprechenden BET-Oberflächen schien angebracht, um einen Vergleich mit den röntgenographisch bestimmten Primärkristallit-

3.1.1. Die Bedeutung der ...

Die Bedeutung der ... ist ...

3.1.2. Die Bedeutung der ...

Die Bedeutung der ... ist ...

Die Bedeutung der ... ist ...

Die Bedeutung der ... ist ...

Die Bedeutung der ... ist ...

Die Bedeutung der ... ist ...

Die Bedeutung der ... ist ...

Die Bedeutung der ... ist ...

Die Bedeutung der ... ist ...

größen durchführen zu können. Als Dichten wurden die in Teil 3.7. dieser Arbeit gemessenen Werte eingesetzt.

3.6.2. Meßergebnisse

Die den einzelnen Mahlproben entsprechenden BET-Meßwerte sind in den Tabellen 16-Anhang bis 24-Anhang, die daraus resultierenden Adsorptionsisothermen in Abb. 3-Anhang bis 7-Anhang dargestellt. Eine erklärende Zusammenstellung der zur Rechnung verwandten Symbole ist in Tab. 25-Anhang gegeben. Nähere Angaben sind bei Grund /64/ ersichtlich. Die BET-Oberfläche und der aus ihnen berechnete Gang der Sekundärteilchengröße in Abhängigkeit von der Mahldauer sind in Abb. 27, die zu ihrer Berechnung benötigten Werte in Tab. 26-Anhang gegeben. Aus der Abbildung folgt, daß in der ersten Stunde der Mahlung bereits eine Verzehnfachung der freien Oberfläche stattfindet (Ausgangsquarz: $0,78 \text{ m}^2/\text{g}$; 1 h-Probe: $7,05 \text{ m}^2/\text{g}$). Diese Änderung der freien Oberfläche stellt die prozentual größte Oberflächenzunahme während des gesamten Mahlprozesses überhaupt dar, und erklärt sich aus der hohen Sprödigkeit des Quarzkornes. Bei einer Mahldauer von 13 h biegt die Oberflächenkurve langsam in einen linear ansteigenden Verlauf ein, um sich bei extrem hohen Mahldauern einem Grenzwert entsprechend eines sich einstellenden Mahlungsgleichgewichtes zu nähern. Gemessen an der 1 h-Probe findet bis zur 400 h-Probe lediglich noch etwa eine Vervierfachung der BET-Oberfläche statt (1 h-Probe: $7,05 \text{ m}^2/\text{g}$; 400 h-Probe: $30,6 \text{ m}^2/\text{g}$).

Eine Betrachtung des Verlaufes der Sekundärteilchengröße - aus der BET-Oberfläche berechnet - erweist ebenfalls in der ersten Stunde des Mahlprozesses eine starke Abnahme von 2900 nm nach 340 nm. Nach 13 h Mahldauer (230 nm) nähert sich die Sekundärteilchengröße bei höheren Mahldauern einem Grenzwert von etwa 100 nm (= 1000 Å).

Eine Gegenüberstellung der röntgenographisch ermittelten Primärteilchengrößen mit den aus BET-Messungen errechneten Sekundärteilchengrößen zeigt Tab. 8.

Abb.: 27 BET-Oberfläche und Sekundärteilchengröße aus BET-Messungen in Abhängigkeit von der Mahldauer.

Mehldauer [h]	Primärteilchen- größe [nm]	Sekundärteilchen- größe [nm]
0	57	2900
1	52	340
13	42	230
24	41	210
48	31	175
100	27	115
200	-x)	110
400	-x)	90

x) nicht bestimmbar

Tab. 8: Gegenüberstellung der Primärteilchen- und Sekundärteilchengrößen

Abgesehen von der Probe des Ausgangsquarzes zeigen die Sekundärteilchen der Mehldosen allgemein eine 4 bis 6-fache größere Ausdehnung als die röntgenographisch ermittelte Größe der kohärent streuenden Bezirke, wobei das Verhältnis in Richtung großer Sekundärteilchen enorm anwächst (Ausgangsquarz). Dieses Resultat deutet darauf hin, daß jeweils 4 bis 6 in sich einheitlich gebaute Kristallite zu einem Sekundärteilchen zusammengelagert sind.

Mit etwa $0,1 \mu\text{m}$ (= 100 nm) Ausdehnung besitzen die Sekundärteilchen der 100 h-Probe die gleiche Größe wie die kleinsten elektronenoptisch sichtbaren Partikel (Teil 3.8.). Aus dieser Gegenüberstellung ist eine relativ gute Übereinstimmung der Aussagen bezüglich der Sekundärteilchenausdehnung nach zwei verschiedenen Verfahren zu erkennen.

3.7. Dichtebestimmungen

3.7.1. Meßverfahren

Beim längeren Zerkleinern von Quarz fanden Rey und Mitarbeiter /2/ eine Dichteänderung von $2,638 \text{ g/cm}^3$ zu $2,528 \text{ g/cm}^3$. In Anlehnung an die in den vorangegangenen Teilen dieser Arbeit festgestellte strukturelle Ähnlichkeit des schwinggemahlenden Quarzes mit Kieselglas, wäre in unserem Falle auch eine Dichteänderung bis zur Größenordnung der des Kieselglases für die Mahlproben zu erwarten.

Die Dichten unserer Mahlchargen bestimmten wir unter Vakuum in einem normalen 10 cm^3 -Pyknometer. Die Messung unter vermindertem Druck war besonders deshalb nötig, da es sich bei den untersuchten Substanzen um weitgehend feindisperse Stoffe handelte und somit die Gefahr der Verfälschung der Meßergebnisse durch anhaftende Luftblasen besonders gegeben war /65, 66/. Als Pyknometer-Flüssigkeit verwendeten wir Toluol. Die Messungen erfolgten bei 25° C . Die Dichten ergaben sich aus der Beziehung 14

$$\rho_{\text{Sub}}^{25} = \frac{E \cdot D_T^{25}}{T_V} \quad (14)$$

- E = Einwaage [g]
 D_T^{25} = Dichte des Toluols bei 25° C [g/cm^3]
 T_V = Masse des verdrängten Toluolvolumens [g]

Die Dichte des frisch destillierten Toluols wurde experimentell zu $0,8585 \text{ g/cm}^3$ bestimmt.

3.7.2 Meßergebnisse

Die für die einzelnen Mahlproben berechneten Dichten sind in Tab. 27-Arhang zusammengestellt. Die Dichte der Mahlchargen in Abhängigkeit von der Mahldauer ist aus Abb. 28 ersichtlich. Mit Beginn der mechanischen Bearbeitung (1, 4, 8 h Mahldauer) sind außerordentlich geringe Dichteänderungen festzu-

stellen. Von der 13 h- zur 76 h-Probe erfolgt ein relativ großer Dichterückgang, dem sich eine weitere, verflachende Dichteabnahme bis zu 400 h-Mahlzeit anschließt. Diese Substanz besitzt eine von uns gemessene Dichte von $2,235 \text{ g/cm}^3$ und unterscheidet sich von der des Kieselglases mit $2,202 \text{ g/cm}^3$ nicht wesentlich. Als Ergebnis der Schwingmahlung findet also ein kontinuierlicher Übergang von der Dichte des kristallinen Quarzes in die des Kieselglases statt. Den in Abb. 28 sich andeutenden weiteren Dichteabfall - der wahrscheinlich einem Grenzwert zustrebt - interpretieren wir als Ausdruck der sich in der Substanz infolge der weiteren mechanischen Bearbeitung ständig vollziehenden Veränderung, verbunden mit dem Erreichen immer ungeordneterer amorpher Strukturen.

Wir möchten mit den angegebenen Dichtewerten keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit erheben. Die erkennbare Tendenz stimmt jedoch ohne weiteres mit den theoretischen Vorstellungen überein. Zum anderen konnten bei kleinen Mahldauern trotz erheblicher Zunahme der Dispersität (Ausgangsquarz $\rightarrow$ 1 h-Probe) keine oder nur unwesentliche Dichteänderungen festgestellt werden.

Abb. 28 Dichte der Mahlproben in Abhängigkeit von der Mahldauer

3.8. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Elektronenmikroskopische Untersuchungen gestatten allgemein wertvolle Ergänzungen zu röntgenographischen Befunden. Zu diesem Zwecke untersuchten wir mehrere Proben hinsichtlich ihrer Sekundärteilchenform und -größe sowie auf ihre Einheitlichkeit. Außerdem ergab sich aus Teil 3.2.1. dieser Arbeit die Frage, ob die durch unsere Mahlung bewirkte Auslöschung der Röntgeninterferenzen nur eine Folge der Existenz sehr kleiner Kristallite ($< 10^{-6} \mu\text{m}$) darstellt, deren enorm verbreiterte Interferenzen in die Untergrundintensität eingehen. Hierzu sollten Elektronenbeugungsaufnahmen bestimmter Präparate angefertigt werden. x)

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen erfolgten am Elektronenmikroskop Elmi D 2 des VEB Carl Zeiss Jena. Die angewandte Beschleunigungsspannung betrug 50 kV. Die Untersuchungsproben wurden mit Hilfe einer Ultraschallapparatur in Wasser dispergiert und auf eine Kollodiumfolie des Präparatträgers aufgesprüht. Die Ultraschallbehandlung führte, wie wir durch trockenes Aufstäuben des feinen Materials auf den Objektträger nachprüfen konnten, nur zu unwesentlicher Zerkleinerung der Sekundärpartikel.

Elektronenoptische Untersuchungen

Entsprechend ihrem unterschiedlichen Gehalt an amorpher SiO_2 -Phase untersuchten wir die ungemahlene, die 24 h und 400 h gemahlene Probe. Die elektronenmikroskopisch sichtbaren Sekundärteilchen dieser Mahlproben zeigen Abb. 29 - 31 in 2000-facher Vergrößerung. Die Aufnahmen lassen deutlich den Übergang der scharfkantigen ungemahlenden Quarzpartikel - die in der 24 h-Probe teilweise noch erkennbar sind - in eine feine körnige Struktur erkennen. Eine 30 000-fache Vergrößerung

x) Für die Anfertigung der elektronenmikroskopischen sowie der Elektronenbeugungsaufnahmen im Institut für Metallkunde der Bergakademie Freiberg (Direktor Prof. Dr.-Ing. W. Lange) und die Unterstützung bei ihrer Auswertung danken wir an dieser Stelle Herrn Dipl.-Met. Dietzmann und Frau Weichelt.

Die Bergbauwissenschaften haben sich im Laufe der Jahrhunderte als interdisziplinäre Wissenschaften entwickelt, die Erkenntnisse aus der Geologie, der Ingenieurwissenschaften, der Chemie, der Physik und der Wirtschaftswissenschaften integrieren. In der Vergangenheit waren Bergbau und Hüttenwesen eng miteinander verbunden, da die Gewinnung von Erzen für die Metallurgie von zentraler Bedeutung war. Mit der Industrialisierung und der Erfindung des Dampfes wurde der Bergbau mechanisiert, was zu einer Steigerung der Produktion und zur Entwicklung neuer Verfahren führte. Die wissenschaftliche Erforschung des Bergbaus begann im 18. Jahrhundert mit der Gründung von Bergbauakademien und der Veröffentlichung von Fachzeitschriften. Im 19. Jahrhundert wurde der Bergbau zunehmend als Ingenieurberuf angesehen, was zu einer stärkeren Integration von technischen und wissenschaftlichen Aspekten führte.

Im 20. Jahrhundert haben die Bergbauwissenschaften weitere Fortschritte gemacht, insbesondere durch die Einführung von neuen Technologien wie der Flotation, der Zementation und der Biotecnologie. Die Forschung hat sich von der Gewinnung von Erzen hin zu einer ganzheitlichen Betrachtung des Bergbaus als Wirtschaftszweig erweitert. Dies umfasst die Optimierung von Prozessen, die Reduzierung von Umweltauswirkungen und die Verbesserung der Arbeitsbedingungen. Die Bergbauwissenschaften sind heute ein integraler Bestandteil der Ingenieurwissenschaften und spielen eine wichtige Rolle in der globalen Rohstoffversorgung.

3.5. Die Bergbauwissenschaften im 21. Jahrhundert

Im 21. Jahrhundert stehen die Bergbauwissenschaften vor neuen Herausforderungen. Die zunehmende Knappheit von Rohstoffen und der steigende Druck auf Umweltschutz und soziale Verantwortung erfordern innovative Lösungen. Die Forschung konzentriert sich auf die Entwicklung nachhaltiger Bergbauverfahren, die den Einsatz von Wasser und Energie reduzieren und die Umweltauswirkungen minimieren. Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der Automatisierung und der Digitalisierung des Bergbaus, um die Effizienz zu steigern und die Sicherheit zu verbessern. Die Bergbauwissenschaften müssen auch die gesellschaftlichen Aspekte des Bergbaus berücksichtigen, wie die Integration von Bergbau in die lokale Wirtschaft und die Förderung der sozialen Gerechtigkeit. Nur durch die Zusammenarbeit von Wissenschaft, Industrie und Gesellschaft kann der Bergbau in der Zukunft erfolgreich und nachhaltig betrieben werden.

der 400 h-Probe in Abb. 32 erlaubt die Abschätzung der Sekundärteilchen dieser Partikel zu $0,1 - 0,5 \mu m$ und bestätigt das Vorhandensein einer kugelig-kubischen Gestalt, wobei die Randzonen sich als mehr oder weniger fein gezeichnete Bezirke erwiesen. Ein Kohlenstoffhüllabdruck der gleichen Probe in Abb. 33 - hergestellt durch Bedampfen der Probe mit Kohlenstoff und anschließendes Weglösen des SiO_2 -Anteils mit Flußsäure - ermöglicht das genaue Erkennen der Oberflächengestalt dieser Teilchen. Einen Einblick in die räumliche Ausdehnung der Hüllabdruckteilchen der 400 h-Probe sollen Abb. 34 und 35 in 6000 und 12000-facher Vergrößerung geben, die nur unter Verwendung eines handelsüblichen Stereogerätes zu betrachten sind. Auf diesen Bildern ist die Strukturierung der übereinander angeordneten Teilchen gut erkennbar. Ein wesentlicher Anteil unter $0,1 \mu m$ läßt sich nicht erkennen. Die einzelnen Partikel erscheinen mehr oder weniger abgerundet.

Die Abbildungen bestätigen, daß die Sekundärteilchen während des Mahlprozesses außerordentlichen Deformationen ausgesetzt sind und dabei ihren Ausgangshabitus völlig verlieren. Die Oberfläche erscheint dabei stark ungeordnet und deutet weniger auf kleinste anhaftende Teilchen hin. Die kleinsten sichtbaren Teilchen besitzen schon die 2 bis 4-fache Größe der von uns im Teil 3.2.3. bestimmten röntgenographischen Primärteilchengrößen ($0,1 - 0,2 \mu m = 100 - 200 nm$). Gibb und Ritchie /67/ stellten an gemahlene Quarzteilehen der Größe 1 bis $5 \mu m$ eine 30 - 60 nm dicke amorphe Schicht fest.

Elektronenbeugungsuntersuchungen

Zum Unterschied von Röntgenstrahlen besitzen Elektronenstrahlen eine wesentlich geringere Eindringtiefe in das zu untersuchende Material. In unserem Falle betrug das maximale Durchstrahlvermögen etwa $7 \cdot 10^{-5} cm$. Da wir im vorliegenden Falle kleinste Sekundärteilchengrößen von $0,1 \mu m$ feststellten und außerdem die Randbezirke solcher Teilchen in ihrer Zeichnung dünner erschienen, benutzten wir mehrere solcher Partikel, um Elektronenbeugungsuntersuchungen durchzuführen. Der Elek-

tronenstrahl wurde dabei auf die Randbezirke oder auf das gesamte Teilchen gerichtet, um möglichst Durchstrahlung zu erreichen. Zur Aufnahme gelangten ungemahlener Quarz (Abb. 36) und die 400 h-Probe (Abb. 37). Die Proben wurden ohne Ultraschallbehandlung aufgestäubt, um den störenden Einfluß des Kohlenstoffinterferenzringes zu vermeiden. Die Punktauflösung und teilweise Zeichnung von Interferenzringen bei ungemahlenem Quarz deuten auf ein für Elektronenbeugungsuntersuchungen zu grobkristallines Material hin. Die 400 h-Probe zeigte bei einer Vielzahl von Einstellungen verschiedener Partikel nur selten einige Quarzreflexe, sondern nur verwaschene Beugungsbilder. Dieser experimentelle Befund stellt eine wichtige Ergänzung zu den röntgenographischen Ergebnissen dar und das Ausbleiben der Beugungsbilder der Röntgenuntersuchungen kann somit nicht auf das Vorhandensein von mikrokristalliner Materie zurückgeführt werden, sondern muß auf Grund der elektronenmikroskopischen Ergebnisse der Existenz eines tatsächlich amorphen Anteils entsprechen. Der Nachweis einer amorphen Schicht von 500 - 1000 Å Dicke an feingemahlenden Quarzteilen gelang auch J.G. Sayse und J.W. Michener /12/. Die elektronenmikroskopisch sichtbar vorliegenden Teilchengrößen dürfen auf keinen Fall zu kleine Dimensionen besitzen, um sich nicht auf der Beugungsaufnahme in Form von Quarzreflexen bemerkbar machen zu können. Die Resultate widersprechen auch der Annahme, daß das Ausbleiben der Elektronenbeugungsreflexe eine Folge zu großer Teilchen ist, d.h. der Elektronenstrahl wurde in einer Art amorpher Schicht, bevor er den kristallinen Kern erreicht, absorbiert. Unter dieser Voraussetzung wäre dann der Erhalt von Beugungsreflexen (als Punktauflösung) beim ungemahlenden Quarz schwer vorstellbar, da dieser wesentlich dickere und damit noch schwieriger durchstrahlbare Teilchen enthält, jedoch Beugungsreflexe liefert.

Zusammenfassend läßt sich aus den elektronenmikroskopischen Untersuchungen feststellen, daß sie für die Verfolgung des Zerkleinerungsvorganges und für Aussagen der Strukturierung geeignet sind. Die Beugungsuntersuchungen gestatten die Aussage, daß durch die Schwingmahlung ein echt amorpher Anteil gebildet wird.

Abb. 29: Ausgangsquarz 2000-fach

Abb. 30: 24 h-Probe 2000-fach

Abb. 31: 400 h-Probe 2000-fach

Abb. 32: 400 h-Probe 30 000-fach

Abb. 33: 400 h-Probe (Hülleabdruck)
30 000-fach

Abb. 36: Ausgangsquarz
(Elektronenbeugung)

Abb. 34: Stereosaufnahme der 400 h-Probe
6000-fach (Hüllabdruck)

Abb. 35: Stereosaufnahme der 400 h-Probe
12 000-fach (Hüllabdruck)

Abb. 37: 400 h-Probe
(Elektronenbeugung)

4. Verhalten der Quarzproben

4.1. Temperung der aktivierten Quarzproben

4.1.1. Qualitative Untersuchungen

Die röntgenographischen Untersuchungen von weitgehend amorphisierten Quarzproben nach der DTA-Aufnahme - also Substanzen, die einer Aufheizung auf 1000°C in 50 min ausgesetzt waren - ergaben das Vorhandensein der intensivsten β - (Tief-) Cristobalitinterferenzen. Diese schwach erkennbaren Röntgeninterferenzen ließen auf äußerst geringe Cristobalitmengen schließen und entzogen sich einem Nachweis mit Hilfe der DTA.

Naesser und Scholz /68, 69/ berichteten allgemein von einer Intensivierung des Modifikationswechsels durch Mahlung. - Bei der Herstellung von halbsanitären Porzellanmaterialien fanden Mosowa und Smirnowa /70/ eine Erhöhung des Cristobalitgehaltes von 4 auf 15 %, wenn sie schwinggemahlene Sand verwendeten.

Uns interessierte in diesem Zusammenhang zunächst allgemein, welche Abhängigkeiten sich in Bezug auf die gebildete Cristobalitmenge mit der Mahlung bei anschließender Temperung ergeben. Durch Temperung teilmorphisierter Schwingmahlproben wäre eventuell - aufgrund vorhandener Quarzkristallkeime - ein Umschlag des amorphisierten SiO_2 -Anteils in Quarz zu erwarten.

Wie wir durch Vorversuche ermitteln konnten, war die Anwendung von Temperaturen unter 1200°C ungünstig, da sich unter diesen Bedingungen nur relativ geringe Mengen Cristobalit bildeten, während bei 1200°C eine spontane Umwandlung aller Mahlproben einsetzte. Zu diesem Zweck erfolgte eine Temperung des Ausgangsquarzes (zum Vergleich) und aller Mahlproben bei 1200°C über einen relativ langen Zeitraum von 66 Stunden. Die Ausschnitte von Röntgengoniometeraufnahmen des getemperten Ausgangsquarzes sowie der 48 und 100 h-Mahlproben zwischen $\delta = 9-17^{\circ}$ sind in Abb. 38 dargestellt. Während der Ausgangsquarz kaum eine Cristobalitbildung erkennen läßt, ist mit wachsender Mahldauer neben der Abnahme der Intensitäten der (100)- und

(101)-Interferenz des Quarzes (Q) ein Anwachsen der (111)-Interferenz des Cristobalits (C) zu erkennen. Obwohl alle Proben über relativ lange Zeit getempert waren, scheint sich eine für jede Charge charakteristische Menge Cristobalit zu bilden. Das Auftreten von Tridymit konnte in sämtlichen Temperversuchen nicht festgestellt werden.

Abb. 38: Goniometeraufnahmen zur Cristobalitbildung (Ausgangsquarz, 48 und 100 h-Probe) 1200° C/66 h

Gleiche Resultate bezüglich der Cristobalitbildung zeigten die DTA-Aufnahmen der 66 h bei 1200° C getemperten Proben, die in Abb. 39 zu sehen sind. Auf den Aufnahmen sind die beiden für Quarz (β - α -Umwandlung 573° C) und Cristobalit (β - α -Umwandlung zwischen 160 und 270° C) typischen Umwandlungen ersichtlich. Dem Anwachsen des Cristobalituwandlungspeaks läuft eine ständige Abnahme des Peaks der Quarzuwandlung parallel. Die Lage der Cristobalituwandlung (180-210° C) läßt nach Flörke /46/ auf stark fehlgeordnete Cristobalite schließen. Interessant ist ferner die Verschiebung des Cristobalituwandlungspeaks mit zunehmender Mehldauer nach tieferen Temperaturen. Die Reduktion des Quarzpeaks konnten wir schon

Abb:39 DTA-Kurven der 66h bei 1200°C getemperten Mahlchargen.

Parameter: Mahldauer

Q = β - α -Quarzumwandlung

C = β - α -Cristobalitumwandlung

experimentell in Teil 3.4 (Abb. 20) dieser Arbeit als Folge des Mahlprozesses nachweisen und scheint damit nicht unmittelbar für die gebildete Cristobalitmenge verantwortlich zu sein. Diese Feststellung und die auf den Röntgenaufnahmen erkenntliche graduelle Abstufung der gebildeten Cristobalitmengen sprechen mehr dafür, daß sich die neue Modifikation aus dem von uns als amorph angesehenen Anteil bildet.

Wie wir durch weitere Versuche feststellten, machte sich die Anwendung einer extrem langen Temperzeit von 66 Stunden, die wir zunächst bewußt zur besseren Erkennbarkeit der Differenzierung der Cristobalitbildung in Abhängigkeit von der Mahldauer der Proben anwandten, nicht erforderlich, sondern es genügte schon eine Temperung über 5 Stunden bei 1200°C . Unter diesen Bedingungen erfolgten alle weiteren Untersuchungen.

In diesem Zusammenhang sind die mittels der DTA sich ergebenden Resultate der Temperung der 100 h-Probe bei verschiedenen Temperzeiten bei 1200°C (Abb. 41) bezüglich der Geschwindigkeit der Cristobalitbildung interessant. In Abb. 41 ist mit 0 h Temperzeit die DTA-Kurve der 100 h-Probe angegeben, welche sich bei der 2. DTA-Aufnahme ergibt (vgl. Teil 3.4. Abb. 21). Die Cristobalitbildung ist praktisch schon an der Entwicklung des Cristobalitm wandlungspeaks in der ersten $\frac{1}{2}$ Stunde zu erkennen. Eine Verlängerung der Temperzeit über 3 h führte in den meisten Fällen nur zu unwesentlichen Vergrößerungen des Peaks, wobei sich allerdings der Effekt nach etwas höheren Temperaturen verschob.

Zur Prüfung, ob die Cristobalitbildung durch Mineralisator-einfluß hervorgerufen wird, führten wir Versuche aus, deren Ergebnisse röntgenographisch in Abb. 40 dargestellt sind.

Eine mineralisierende Wirkung wäre im vorliegenden Falle der Mahlung durch den Porzellanabrieb zu erwarten. Der Ausschnitt einer Goniometeraufnahme des Porzellans läßt deutlich Quarz erkennen, was wir ebenfalls aufgrund von DTA-Untersuchungen des Porzellans feststellen konnten (Abb. 40a). Eine Schwingmahlung der Porzellanmasse (48 h) führt analog der Mahlung des Quarzes zu einer Rückbildung des (101)-Quarzpeaks

Abb. 41 DTA-Kurven der 100h-Probe bei
verschiedenen Temperzeiten (1200°C)
Parameter: Temperzeit

(Abb. 40b). Temperung der ungemahlene Porzellamasse und des ungemahlene Quarzes (1:1) weist auf keinen Cristobalit (Abb. 40c) hin. Wurde schwinggemahlene Porzellan (48 h) der Temperung unterworfen, zeigten sich Cristobalitinterferenzen (Abb. 40d), also wieder analoges Verhalten zum gemahlene Quarz. Ungemahlener Quarz und 48 h schwinggemahlene Porzellamasse im Verhältnis 1:1 gemischt zeigen als Ergebnis des Brennprozesses Quarz neben Cristobalit, wobei letzterer jedoch entsprechend der Peakhöhe dem gemahlene Porzellan zu entsprechen scheint (Abb. 40e).

Abb. 40: Cristobalitbildung
(Mineralisatoreinfluss)

Zum Vergleich ist eine getemperte 100 h-Mahlprobe mit angegeben (Abb. 40f). In diesem Diffraktogramm ist der sehr hohe Cristobalitanteil neben einem geringen Quarzgehalt zu erkennen. Als weiteren Versuch vermischten wir 0,1 g der 48 h schwinggemahlene Porzellamasse mit 0,9 g einer 1 h schwinggemahlene Quarzprobe - also einer schon feingemahlene Probe - zunächst intensiv mit der Hand, des weiteren durch 15-minütige Schwingmahlung. Die Mischung und die 1 h-Mahlprobe wurden

unseren Temperbedingungen (5 h/1200° C) ausgesetzt und anschließend unter streng vergleichbaren Bedingungen Röntgenaufnahmen angefertigt. Die Aufnahmen ergaben in beiden Proben eine gleich starke Bildung von Cristobalit. Mit diesen Versuchen kann gezeigt werden, daß die Cristobalitbildung aus dem schwinggemahlenden Quarz durch Mineralisatoren (entsprechend dem Porzellanabrieb) höchstens in geringem Maße beeinflusst wird.

Gemäß Teil 3.2.2. dieser Arbeit müßte der Cristobalit jeweils über die mit der Mahlung sich ausbildende amorphe SiO_2 -Phase in Form der amorphen Bande bei $\vartheta = 13^\circ$ entstehen. Tatsächlich konnten wir in den Proben nach dem Tempern bei 1200° C röntgenographisch die amorphe Bande nicht mehr feststellen. Von kleinen nach großen Glanzwinkeln war nur eine kontinuierliche Untergrundabsorption feststellbar, während alle Cristobalitinterferenzen deutlich hervorgetreten waren. Die röntgenographische Verfolgung der Cristobalitbildung an Hand der 100 h-Probe im Glanzwinkelbereich $\vartheta = 5 - 25^\circ$ vor und nach dem Tempern bei 1200° C ist in Abb. 42 gegeben. Außer den gut ausgebildeten Cristobalitinterferenzen ist noch der entsprechend dem Amorphisierungsgrad vorhandene (101)-Quarzpeak zu erkennen. Zum Vergleich wurde der Abbildung die Röntgenaufnahme einer bei 1600° C hergestellten Cristobalitprobe beigelegt.

Analoge Resultate ergaben sich bei der ultrarotspektroskopischen Verfolgung der Cristobalitbildung (Abb. 43). Aus dem für das amorphe SiO_2 typischen Spektrum entsteht durch das Auftreten der Banden bei 615 und 800 cm^{-1} das Cristobalitspektrum. Auch hier wurde zum Vergleich das Spektrum einer bei 1600° C hergestellten Cristobalitprobe eingezeichnet.

Schwiete und Stollenwerk /71/ beobachteten während des Brennens von Bergkristall der Korngröße 0 - 5 μm bei 1500° C auf den Goniometeraufnahmen mit zunehmender Brenndauer zunächst ein Anwachsen, nachfolgend ein Zurückgehen einer amorphen Bande bei $\vartheta = 11^\circ$. (Die Lage dieser Bande ist durch die Verwendung von $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung der Autoren mit der zu

Abb. 42 Röntgenographische Verfolgung der Cristobalitbildung der 100h - Probe.

SLUB

Wir führen Wissen.

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

Abb.:43 Ultrarotspektroskopische Verfolgung der Cristobalitbildung der 100h-Probe.

13 - 14° von uns beobachteten Bande unter Verwendung von Co-K_{α1}-Strahlung identisch). Unmittelbar daneben vollzieht sich während des Prozesses die Bildung der Cristobalit- und die Reduktion der Quarzinterferenzen. Die Autoren machen für die amorphe Bande bei $\vartheta = 11^\circ$ die Existenz eines zusammengebrochenen Quarzgitters bzw. das Vorhandensein eines stark fehlgeordneten, vorgebildeten Cristobalits verantwortlich. Chaklader und Roberts /72/ fanden beim Modifikationswechsel Quarz/Cristobalit ebenfalls das Vorhandensein einer amorphen Zwischenphase.

Wie wir experimentell nachweisen können, vollzieht sich die Ausbildung der amorphen Phase bereits während der mechanischen Bearbeitung (Auftreten der amorphen Bande bei $\vartheta = 13 - 14^\circ$) und nicht erst beim Brennprozeß. Diese durch Mahlung aktivierte amorphe Phase wandelt sich fraktioniert vom restkristallinen Anteil bei tieferen Temperaturen um. Inwieweit dieser amorphe Zustand einer Vorbildung von stark fehlgeordnetem Cristobalit entspricht, wäre gegebenenfalls durch eine Fourier-Analyse zu untersuchen. Wir nehmen allerdings an, daß das Vorliegen stark ungeordneter SiO₄-Tetraeder unterschiedlicher Packungsdichte thermodynamisch schon große Bereitschaft zum Modifikationswechsel zeigt und die Ausbildung des Cristobalits nur eine Frage der Zeit und der Temperatur ist. Die Kristallisationstemperatur von Cristobalit aus SiO₂-haltigem Material ist eine Folge der Kristallinität. Je besser die Kristallinität, umso höher ist die Umwandlungstemperatur (Kieselgel wandelt sich z.B. schon unterhalb 1000° C um).

Die verschiedenen Umwandlungsgeschwindigkeiten von Quarz /71/ unterschiedlicher Herkunft (Bergkristall, Findlingsquarzit) erklären sich daher wahrscheinlich aus einem mehr oder weniger großen Anteil an amorpher gestörter Phase, die sich praktisch auch bei jeder Quarzzerkleinerung ausbildet. Unter diesen Aspekten ist ebenfalls die unterschiedliche Cristobalitbildung von Bergkristall und Findlingsquarzit gleicher Körnung (0 - 5 µm) bei tiefen Temperaturen (1300° C) zu verstehen, wobei Bergkristall sich praktisch überhaupt nicht umwandelt. Dafür spricht auch die in Findlingsquarziten

optisch wahrnehmbare Einbettung von Quarzkristallen in amorpher Kieselsäure.

Die mit zunehmender Mahldauer unserer Proben in den entsprechenden zu Cristobalit getemperten Substanzen festgestellte Erniedrigung des β - α - Cristobalitm wandlungspeaks (Abb. 39) läßt sich von diesem Standpunkt über eine mit der Mahlung weiter zunehmende "Unordnung" des Substanzgefüges erklären.

Im folgenden sollten die bei der Temperung unserer Mahlproben entstehenden Cristobalitmengen quantitativ bestimmt werden.

4.1.2. Quantitative ultrarotspektroskopische Bestimmung der Cristobalitphase

Die Problematik des Auffindens einer geeigneten Methode zur quantitativen Bestimmung des Cristobalits in Temperproben war oftmals Gegenstand von Veröffentlichungen /46, 71, 55, 73/. Hierbei zeigte sich, daß die bei niederen Temperaturen (1000 - 1200° C) gebildeten Cristobalite mit Hilfe der DTA relativ tiefe Temperaturbereiche für die β - α - Cristobalitm wandlung aufwiesen (180 - 210° C), während die bei 1500 - 1700° C gebrannten Materialien einen β - α - Umwandlungseffekt zwischen 250 und 270° C besaßen, beide Proben jedoch röntgenographisch nur die für β - (Tief-)Cristobalit typischen Interferenzen zeigten. Die Intensitäten der Röntgeninterferenzen nehmen allerdings mit steigender Brenntemperatur zu. Dies ist einmal damit zu erklären, daß bei tiefen Brenntemperaturen wahrscheinlich sehr kleine Cristobalitikristallite entstehen, die sich dem röntgenographischen Nachweis zunächst entziehen. Mit fortschreitender Erhöhung der Brenntemperatur erfolgt eine Sinterung unter Ausbildung größerer Teilchen, wodurch eine Vergrößerung der Intensitäten hervorgerufen wird. Flörke /46/ konnte allerdings nachweisen, daß die thermischen Effekte einer Cristobalitprobe mit einer tiefen β - α - Umwandlungstemperatur nur sehr wenig hinter denen einer Probe mit einer β - α - Umwandlung bei 270° C nachstehen, was gegen eine unvollständige Ausbildung

von Cristobalit bei gleichzeitiger Anwesenheit von Glasphase in den Proben mit niedrigen Umwandlungstemperaturen spricht. Der Autor definiert aufgrund seiner vielfältigen Untersuchungen die jeweils entstehenden Cristobalite bezüglich der Lage ihrer DTA-Umwandlung als stark fehlgeordnete bis gut geordnete Cristobalite. Unter Berücksichtigung des Fehl Ordnungsgrades leitet Flörke /46/ eine quantitative Cristobalitbestimmung ab, indem er zur Eichung für röntgenographische Bestimmungen Cristobalitproben verwendet, die gleiche DTA-Umwandlungstemperaturen besitzen, wie die zu untersuchenden Proben.

Wie wir in Teil 4.1.1. dieser Arbeit experimentell nachweisen konnten, entstanden beim Tempern unserer Schwingmahlproben ($1200^{\circ}\text{C}/5\text{ h}$) Cristobalitproben mit $\beta - \alpha$ -Cristobalitumwandlungen im Temperaturintervall $180-210^{\circ}\text{C}$. In Anlehnung an die Flörke'schen Arbeiten benutzten wir deshalb als Eichcristobalit eine Probe mit einem DTA-Umwandlungspunkt von 235°C . Diese mittelmäßig geordnete Cristobalitprobe besitzt - im Gegensatz zu unseren fehlgeordneten Temperprodukten - etwas größere Röntgenpeakintensitäten sowie eine etwas größere Extinktion der Cristobalitbande im UR-Spektrum, wie aus den Untersuchungen von Lipinski und Schwiete /55/ resultiert und entspricht damit nicht ganz dem Zustand unserer Proben. Diese Abweichung im Verhalten der Substanz dürfte sich bei der quantitativen Bestimmung unserer Proben in einer Minderbestimmung bis zu 15 % Cristobalit bei hohen Gehalten bemerkbar machen. Aufgrund der nach dem Temperprozeß in den Röntgenaufnahmen ausbleibenden amorphen Bande bei $\vartheta = 13 - 14^{\circ}$, die dem durch die Mahlung erzeugten Grad der Amorphisierung entspricht, machten wir ferner die Annahme, daß unsere Temperproben nur die Phasen Quarz und Cristobalit enthalten. Ein Restgehalt von unter 10 % amorpher Substanz scheint allerdings wegen der schlechten Erfassung der amorphen Bande in diesem Bereich nicht ausgeschlossen. Ein Restquarzgehalt um 5 % (entsprechend der in den Mahlproben und in den getemperten Mahlproben bei hohen Mahldauern noch sichtbaren (101)-Quarzinterferenz) ist ebenfalls nicht auszuschließen (vgl. Abb. 42).

Eichkurve

Zur Aufstellung der Eichkurve wurden die Ultrarotspektren von verschiedenen Eichquarz/Eichcristobalitmischungen (gleiche Korngröße) unter Anwendung der Kaliumbromidpreßmethode aufgenommen. Die Messungen erfolgten gegen eine Kaliumbromidvergleichstablette. Zur Untersuchung gelangten jeweils 4 mg. Die Auswertung erfolgte unter Zugrundelegung der bei 695 cm^{-1} gelegenen Quarzbande und der bei 615 cm^{-1} befindlichen Cristobalitabsorption nach dem in Abb. 44 gegebenen Schema (Ermittlung der maximalen Extinktion).

Abb. 44: Schematische Darstellung zur ultrarotspektroskopischen Cristobalitbestimmung.

Die Festlegung der Intensität I_0 erfolgte dabei willkürlich als das zwischen beiden Ultrarotabsorptionen befindliche Minimum. Im vorliegenden Falle entschieden wir uns für die Anwendung des Verfahrens der Extinktionsdifferenz. Unter Extinktionsdifferenz soll dabei die Differenz zwischen der jeweiligen Extinktion der Cristobalitbande (E_c) und der Extinktion der Quarzbande (E_q) verstanden werden ($\Delta E = E_c - E_q$). Die Eichkurve und die entsprechenden Werte befinden sich in Abb. 8-Anhang und Tab. 28-Anhang. Die ersichtliche Gerade bestätigt die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes im

44

untersuchten Konzentrationsbereich. Die Bildung von Extinktionsquotienten verschiedener Cristobalitbanden innerhalb einer Probe als Maß für den Cristobalitgehalt, wie sie von Lipinski und Schwiete /55/ zur Berücksichtigung der Fehlordnungseffekte vorgeschlagen wurde, war in unserem Falle nicht möglich, da praktisch infolge der gleichzeitigen Anwesenheit von Quarz und Cristobalit in unseren teilmorphisierten getemperten Proben eine gegenseitige unkontrollierbare Beeinflussung sämtlicher anderen Banden des Spektrums stattfand.

Die durch die Temperung etwas gesinterten Mahlproben wurden zunächst im Mörser fein pulverisiert, um den Körnungseinfluß auf die Bestimmung möglichst auszuschalten. Die Proben selbst wurden unter analogen Bedingungen wie bei der Aufstellung der Eichkurve untersucht.

Meßergebnisse

Der ultrarotspektroskopisch bestimmte Cristobalitanteil in Abhängigkeit von der Mahldauer ist in Abb. 45 dargestellt, die entsprechenden Werte befinden sich in Tab. 29-Anhang. Nach der Kurve erfolgt bis zu 48 h Mahldauer ein starker Anstieg des Cristobalitgehaltes in den entsprechenden getemperten Proben, während höhere Mahlungszeiten kaum zu über 90 % stark fehlgeordneten Cristobalits führen. In Anbetracht der von Lipinski und Schwiete festgestellten Abhängigkeit der Analysenbande bei 615 cm^{-1} vom Fehl Ordnungsgrad des Cristobalits (bessere Ordnung der Probe bedingt einen etwas größeren Extinktionswert) und der von uns zur Eichung verwendeten mittelmäßig geordneten Probe kann im vorliegenden Falle praktisch auf nahezu 100 %ige Cristobalitproben mit starker Fehlordnung bei getemperten Mahlproben über 48 h Mahldauer geschlossen werden.

Bei 10-maliger Präparation der getemperten 24 h-Probe ergab sich - analog den Fehlerbetrachtungen in Teil 3.3.2 - ein mittlerer Fehler der Einzelmessung von $f_m = \pm 1,4\%$ und ein mittlerer Fehler des Mittelwertes von $F_m = \pm 0,5\%$.

Abb: 45 Ultrarotspektroskopisch und röntgenographisch bestimmter Cristobalitanteil in Abhängigkeit von der Mahldauer (Temperproben)

4.1.3. Quantitative röntgenographische Bestimmung der Cristobalitphase

Die Messungen erfolgten am gleichen Röntgengerät und unter gleichen Aufnahme- und Präparationsbedingungen wie in Teil 3.2.3. dieser Arbeit.

Für die quantitative Auswertung wurden die (102)-Interferenz des Cristobalits und die (112)-Interferenz des Quarzes ausgewählt. Die relativ große Glanzwinkeldifferenz ($\sim 11^\circ$) war nicht vermeidbar, da andere Quarz- bzw. Cristobalitinterferenzen oftmals nicht frei von wechselseitiger Beeinflussung waren.

Eichkurve

Zur Aufstellung der Eichkurve wurden die obengenannten Peaks von verschiedenen Eichquarz-/Eichcristobalitmischungen aufgenommen und deren Integralintensitäten durch 5-maliges Ausplanimetrieren bestimmt. Als Maß für den Cristobalitgehalt wurde das Verhältnis der Intensität der Quarzinterferenz I_Q zur Intensität der Cristobalitinterferenz I_C verwendet. Die Eichkurve zur röntgenographischen Bestimmung des Cristobalitanteils in den getemperten Mahlproben ist in Abb. 9-Anhang ersichtlich.

Meßergebnisse

Der röntgenographisch bestimmte Cristobalitanteil in Abhängigkeit von der Mahldauer ist in Abb. 45 dargestellt (Tab. 31-Anhang). Der Kurvenverlauf ergibt sich völlig analog zu dem ultrarotspektroskopisch bestimmten Anteil und bestätigt, daß die jeweils gebildete Cristobalitmenge von der Schwingungsdauer abhängig ist.

In allgemeinen dürfte bei den hier durchgeführten ultrarotspektroskopischen und röntgenographischen Cristobalitbestimmungen mit einem Fehler von $\pm 10\%$ bei hohen Cristobalitgehalten zu rechnen sein.

1. Die Bedeutung der ...

Die Bedeutung der ...

Die Bedeutung der ...

2. Die Bedeutung der ...

Die Bedeutung der ...

3. Die Bedeutung der ...

Die Bedeutung der ...

Die Bedeutung der ...

4.2 Löseversuche mit Natriumhydroxid

Der Übergang des kristallinen Quarzes in eine amorphe Struktur ähnlich der des Kieselglases oder Kieselgels durch Schwingmahlung läßt ebenfalls eine erhöhte Lösebereitschaft in Natriumhydroxid erwarten. Zu diesem Zwecke sollten Laugungen durchgeführt und die gelösten SiO_2 -Anteile der einzelnen Mahlchargen sowie die verbleibenden Löserückstände untersucht werden. Vom Quarz ist allgemein eine geringe Auflösbarkeit bekannt, während Kieselglas und Kieselgel bedeutend größere Mengen SiO_2 beim Laugen mit Natriumhydroxid in Lösung geben.

4.2.1 Festlegung der optimalen Lösebedingungen

Von den zu untersuchenden Proben wurden jeweils 0,5 g in eine Polyäthylenflasche eingewogen und mit 100 ml 1 N Natriumhydroxidlösung versetzt. Die verwendete Menge Natriumhydroxid entsprach somit einem 6-fachen Überschuß der zum völligen Auflösen der Einwaage benötigten Menge. In die Flasche wurde ein von Kunststoff umhüllter Magnetprüher eingebracht und diese mit einem Gummistopfen fest verschlossen. Die Verwendung des Polyäthylengefäßes und dieses Prühers machte sich erforderlich, um die bei Benutzung von Glasgegenständen mögliche SiO_2 -Auflösung von vornherein zu vermeiden. Die verschiedenen Lösetemperaturen wurden mittels eines thermostatierten Wasserbades erzielt. Die Konstanz der Prürgeschwindigkeit war gegeben. Nach der Laugung wurden die Proben abzentrifugiert und die für die Bestimmung des gelösten SiO_2 -Anteils benötigten Zentrifugatmengen entnommen. Das gelöste SiO_2 bestimmten wir gravimetrisch nach dem Gelatineverfahren. Da mit recht unterschiedlichen SiO_2 -Mengen zu rechnen war, benutzten wir bis zur 24 h-Probe 50 ml und für die folgenden Mahlchargen jeweils 25 ml Lösung, um das Abfiltrieren und Waschen großer SiO_2 -Mengen bei den Bestimmungen zu vermeiden.

Die abgenommenen Volumina wurden mit 60 ml Schwefelsäure (1:1) und einigen Tropfen Wasserstoffperoxid versetzt. Danach erfolgte ein Eindampfen der Lösung bis zum Ausflocken der Kieselsäure. Die Lösung wurde auf 60° C abgekühlt, mit 20 ml

Gelatinelösung (10 g Gelatine/1 Liter Wasser) versetzt und auf ca. 200 ml verdünnt. Nach kräftigem Durchrühren ließen wir den Niederschlag absitzen und filtrierten über ein mittleres Filter. Anschließend erfolgte ein Auswaschen des Niederschlages mit warmen Wasser, das 10 ml Salzsäure konz. und 10 ml Gelatinelösung im Liter enthielt, und das SiO_2 wurde wie üblich gravimetrisch bestimmt. Der Streubereich der Analysenwerte betrug etwa 0,5 %.

Zur Analyse des ungelösten Rückstandes benutzten wir die in Teil 3.1.1. dieser Arbeit angegebene Vorschrift des Abrauchens mit Flußsäure. Der Löserückstand wurde zu diesem Zweck mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Flußsäure abgeraucht.

Zur Festlegung der Lösetemperatur gaben wir eine Lösezeit von 2 Stunden vor und bestimmten die Temperaturabhängigkeit der gelösten Menge SiO_2 von 20° C bis 85° C. Die gelöste Menge SiO_2 in Abhängigkeit von der Lösetemperatur ist in Abb. 46 für zwei verschiedene Proben ersichtlich. Die entsprechenden Werte befinden sich in Tab. 28-Anhang. Aus den Kurven ist deutlich eine Zunahme der gelösten SiO_2 -Menge mit der Temperatur zu erkennen. Während sich bei Zimmertemperatur in beiden Fällen relativ geringe Mengen lösen, erfolgt mit der Erhöhung der Temperatur auf 60° C ein starker Anstieg der Lösekarve, der bei höheren Temperaturwerten allmählich verflacht und sich einem Grenzwert zu nähern scheint.

Im vorliegenden Falle entschieden wir uns für eine Lösetemperatur von 75° C, da oberhalb dieser Temperatur nur noch relativ geringe Erhöhungen der Lösbarkeit stattfanden.

Zur Ermittlung einer optimalen Lösezeit bestimmten wir die gelöste SiO_2 -Menge mehrerer Proben unter Zugrundelegung einer Lösetemperatur von 75° C in Abhängigkeit von der Lösezeit, wie in Abb. 47 dargestellt ist. Die entsprechenden Werte sind in Tab. 29-Anhang zusammengestellt. Die ungewahlene Probe (Ausgangsquarz) zeigt eine nur geringe Abhängigkeit von der Lösezeit. Typisch für die in Abb. 47 ersichtlichen Kurven

Abb. 46 Gelöste Menge SiO_2 in Abhängigkeit von der Lösetemperatur (Laugung in 1N NaOH)
Parameter: Mahldauer

End
500

Abb. 47. Gelöste Menge SiO_2 in Abhängigkeit von der Lösezeit (Laugung in 1 N NaOH)
Parameter: Mahldauer

der 4, 24 und 100 h-Probe ist das relativ starke Ansteigen der gelösten SiO_2 -Mengen in den ersten 15 min des Löseprozesses. Dieser Teil der Funktion gelöste Menge SiO_2 /Lösezeit scheint den Löseprozeß des amorphisierten SiO_2 -Anteils zu charakterisieren. Nach 45 min Lösezeit zeigen alle Kurven praktisch nur noch eine schwache Tendenz zur Erhöhung des gelösten Anteils. Besonders charakteristisch scheint allerdings die auffallende Parallelität der Kurvenäste oberhalb 45 min zu sein. Das ist unserer Meinung nach darauf zurückzuführen, daß nach Lösung des mechanisch aktivierten bzw. amorphisierten Anteils nun bei länger währender Lösezeit eventuell restliche kristalline Quarzanteile von Natriumhydroxid angegriffen werden, was durch die gleiche Tendenz der Lösokurve des ungemahlten Quarzes bestätigt wird. Aufgrund vorliegender Ergebnisse wählten wir eine Lösedauer von 2 Stunden. Mit dieser Lösezeit gelangten wir für jede Mahlprobe praktisch außerhalb des Gebietes mit dem größten Anstieg der Lösbarkeit (0 - 45 min). Gleichzeitig ist jedoch zu beachten, daß von 45 min bis 120 min Lösedauer eine weitere geringe Erhöhung der gelösten SiO_2 -Menge stattfindet, die nicht dem amorphen, sondern dem restkristallinen Anteil zu entsprechen scheint. Diese Menge läßt sich durch Extrapolation des geradlinigen Verlaufs der Lösokurven nach der Lösezeit 0 min abschätzen und beträgt in allen Fällen etwa 2 - 3 % SiO_2 . Unter unseren gewählten Lösebedingungen (75° C, 2 h Lösezeit) werden jeweils 2 - 3 % mehr SiO_2 bestimmt, als dem Wert nach 45 min Lösedauer entspricht. Diese Differenz ist für unsere Aussagen relativ unbedeutend und wurde vernachlässigt.

4.2.2 Meßergebnisse

Die Funktion der gelösten und ungelösten SiO_2 -Mengen in Prozenten in Abhängigkeit von der Mahldauer und die entsprechenden Werte sind in Abb. 48 und Tab. 30-Anhang zu sehen. Die Kurve des nach der Laugung noch als ungelöste SiO_2 -Menge bestimmten Rückstandes ist gestrichelt eingezeichnet. Bemerkenswert ist dabei der symmetrische Verlauf beider Kurven. Die jeweilige Addition des als gelöst und als ungelöst be-

Abb. 48 Gelöste und ungelöste SiO_2 -Menge in Abhängigkeit von der Mahldauer. (Laugung in 1 N Natriumhydroxid)

stimaten SiO_2 -Anteils führt - abgesehen von 1 - 2 % Abweichung - zu einem Wert von 100 %. Damit ist auch eine ausreichende Genauigkeit der angewandten Analysemethoden bestätigt.

Der gelöste SiO_2 -Anteil zeigt bis zu einer Mahldauer von 48 h eine starke zunehmende Tendenz. Bei Verlängerung der Mahldauer erfolgt ein weiterer nur geringer Anstieg der Lösbarkeit, die mit der 400 h-Probe nahezu 100 % erreicht. Tatsächlich konnte man dieses Verhalten der Substanzen schon rein visuell in den einzelnen Polyäthylenflaschen beobachten. Die Proben mit geringer Schwingmahldauer bildeten eine weiße Suspension, während die extrem lange gemahlene Proben (100, 200, 400 h) eine relativ klare Lösung ergaben, in der wenige voluminöse Teilchen sichtbar waren.

Gleichzeitig zur gravimetrischen Bestimmung des gelösten SiO_2 -Anteils führten wir eine fotometrische Bestimmung des SiO_2 mit Ammoniummolybdat als gelbe Silicomolybdänsäure unter Verwendung des "Elpho"-Photometers durch. Dabei wurde die Extinktion der Proben mit denen in einer ermittelten Eichkurve verglichen. Eine Betrachtung der gravimetrisch und fotometrisch bestimmten gelösten SiO_2 -Anteile ist in Tab. 9 für unsere Quarzmahlproben gegeben.

Mahldauer in [h]	0	1	4	8	13	24	48	76	100	200	400
grav. Methode	5	14	18	21	29	50	75	85	89	90	99
fotometr. Methode	5	12	17	26	30	52	71	84	91	92	95

Tab. 9: Vergleich der gravimetrisch und fotometrisch bestimmten gelösten SiO_2 -Anteile in Prozenten

Die gute Übereinstimmung des nach beiden Verfahren ermittelten gelösten Siliziumdioxides bestätigt das Vorliegen eines echt gelösten Anteils in den Lösungen, da die Reaktion zur gelben Silicomolybdänsäure - wie aus der Literatur bekannt ist - nur dem monomeren Kieselsäureanion zukommt. Damit ist

Die erste Aufgabe ist die Bestimmung der
Zahlen 1 bis 100 in der Reihenfolge der
Aufgabe.

Die zweite Aufgabe ist die Bestimmung der
Zahlen 1 bis 100 in der Reihenfolge der
Aufgabe.

Die dritte Aufgabe ist die Bestimmung der
Zahlen 1 bis 100 in der Reihenfolge der
Aufgabe.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
91	92	93	94	95	96	97	98	99	100

Die vierte Aufgabe ist die Bestimmung der
Zahlen 1 bis 100 in der Reihenfolge der
Aufgabe.

Die fünfte Aufgabe ist die Bestimmung der
Zahlen 1 bis 100 in der Reihenfolge der
Aufgabe.

erwiesen, daß sich Quarz bei genügend langer Schwingmahlung und anschließender Laugung in Natriumhydroxid nahezu 100 %ig auflöst.

Die Resultate der Lösbarkeitsuntersuchungen lassen erkennen, daß die Möglichkeit besteht, Wasserglas über eine trockene Schwingmahlung und anschließendes Auflösen in Natriumhydroxid bei höheren Temperaturen (75°C) herzustellen. Dieser Prozeß dürfte unter Umständen - wie entsprechende ökonomische Betrachtungen ergeben müßten - dem bisherigen Schmelzprozeß Quarz/Soda rentabler gegenüberstehen. Auf den Einsatz feingemahlener Quarzes zur Wasserglasherstellung hatte bereits Rehbindner /24/ hingewiesen.

Die relativ gute Reproduzierbarkeit der Mahlergebnisse Tabelle 10 - soll an einigen Beispielen über die gravimetrisch bestimmte gelaugte SiO_2 -Menge demonstriert werden. Im allgemeinen muß man - wie aus der Tabelle erkennbar - mit einer möglichen Abweichung im Langeverhalten verschiedener, gleiche Zeit gemahlener Chargen von $\pm 5\%$ rechnen.

Mahldauer [h]	Mahlprobe 1 gelöstes SiO_2 [%]	Mahlprobe 2 gelöstes SiO_2 [%]
4	19	18
24	54	50
100	85	89

Tab. 10: Reproduzierbarkeit der
Mahlergebnisse

Die erste Aufgabe der Chemie ist es, die
Eigenschaften der Stoffe zu untersuchen und
ihre Zusammensetzung zu bestimmen.

Die zweite Aufgabe ist es, die
Veränderungen, die bei chemischen
Reaktionen stattfinden, zu untersuchen und
ihre Ursachen zu erklären.

Die dritte Aufgabe ist es, die
Veränderungen, die bei physikalischen
Reaktionen stattfinden, zu untersuchen und
ihre Ursachen zu erklären.

Zusammensetzung		Veränderungen	
[a]		[b]	
1	2	3	4
5	6	7	8
9	10	11	12

Die vierte Aufgabe ist es, die
Veränderungen, die bei biologischen
Reaktionen stattfinden, zu untersuchen und
ihre Ursachen zu erklären.

Die fünfte Aufgabe ist es, die
Veränderungen, die bei geologischen
Reaktionen stattfinden, zu untersuchen und
ihre Ursachen zu erklären.

4.2.3. Röntgenographische und ultrarotspektroskopische Untersuchung der Löserückstände

Die röntgenographische Untersuchung der Mahlproben vor und nach der Laugung zeigte zunächst, daß die amorphe Bande bei einem Glanzwinkel von $\vartheta = 13 - 14^\circ$ nach dem Laugeprozeß nicht mehr sichtbar war, während die restlichen Quarzinterferenzen wieder verstärkt auftraten. Ein Anwachsen der Quarzpeaks nach dem Ätzen mit Flußsäure an teilamorphisierten Quarzproben beobachteten Rieck und Koopmans /23/ ebenfalls. Danach scheint ein enger Zusammenhang zwischen der in Lösung gehenden Menge an SiO_2 und dem amorphen Peak bei $\vartheta = 13 - 14^\circ$ zu bestehen.

Zur quantitativen Betrachtung des Quarzgehaltes in den Proben vor und nach der Laugung erfolgten ultrarotspektroskopische Messungen, die analog denen in Teil 3.3.2. durchgeführt wurden. Die Auswertung wurde nach dem Verfahren der maximalen Extinktion durchgeführt. Der ultrarotspektroskopisch bestimmte Quarzgehalt in den Mahlproben und in den entsprechenden Löserückständen ist in Abb. 49 als Funktion der Mahldauer dargestellt. Der Quarzgehalt in den Löserückständen ist als durchgezogene Kurve eingezeichnet, während der Quarzanteil der entsprechenden Mahlchargen in gestrichelter Form in Abb. 49 mit enthalten ist.

Danach erfolgte im Löserückstand der 24 h-Probe wieder eine Anreicherung von Quarz bis zu 100 %. Die zu etwa 90 % amorphisierte 76 h-Charge weist im Rückstand nur 50, die 100 h-Charge nur 13 % und die 200 h-Probe - gemessen an der Analysenlinie bei 695 cm^{-1} - überhaupt keinen Quarzanteil auf. Die Rückstände der 400 h-Probe konnten nicht quantitativ bestimmt werden, da die nach der Laugung zurückgebliebenen Mengen außerordentlich gering waren. Im Falle der 200 h-Probe war eine Andeutung der Ultrarotbande des Quarzes bei 780 cm^{-1} zu bemerken. Diese Bande scheint etwas intensiver als die zur Untersuchung verwendete bei 695 cm^{-1} zu sein, aufgrund des vorliegenden Spektrums muß jedoch der Gehalt an Quarz im Löserückstand weit unter 3 % liegen, da wir diese Menge mit der Analysenbande bei 695 cm^{-1} noch sicher nachweisen konnten.

Die Bedeutung der ...

Die Bedeutung der ...

Die Bedeutung der ...

Die Bedeutung der ...

Abb:49 Ultrarotspektroskopische Bestimmung von Quarz im Löserückstand (Laugung in 1N NaOH)

1

Im folgenden soll eine Bilanzierung des Quarzanteils in den Mahlchargen und den entsprechenden Quarzgehalten in den Löserückständen beweisen, daß jeweils der als amorph angesehene Anteil sich in Natriumhydroxid löst, während der kristalline Anteil unverändert bleibt. Zur Berechnung wurden die ultrarot-spektroskopisch bestimmten Quarzwerte der Mahlchargen benutzt. Die zur Berechnung des Quarzgehaltes der Mahlproben aus den Quarzgehalten der Löserückstände benötigten Werte und die Ergebnisse sind in Tab. 11 zusammengestellt.

Mahldauer [h]	24	76	100	200
I Quarzgehalt gemessen [%]	56	8	2	0
II Einwäge für Lösung [mg]	500	500	500	500 <u>Mahlprobe</u>
III Quarzgehalt entsprechend der Einwäge [mg]	280	40	10	-
IV Löserückstand [mg]	250	65	50	62,5
V Quarzgehalt [%]	100	50,3	13	0
VI Quarzgehalt [mg]	250	32,5	6,5	- <u>Löserückstand</u>
VII berechneter Quarzgehalt der Mahlprobe [%]	50	6	1,3	0

Tab.11: Berechnung des Quarzgehaltes der Mahlproben aus den Quarzgehalten der Löserückstände

Wie aus der Tabelle ersichtlich, besteht weitgehende Übereinstimmung zwischen den direkt in den Mahlproben ultrarotspektroskopisch bestimmten Quarzgehalten (Spalte I) und den nach der gleichen Methode aus den Quarzgehalten der Lössrückstände für die Mahlproben berechneten Quarzanteilen (Spalte VII). Im Hinblick auf die mit den Mahlchargen durchgeführten Laugeversuche in Natriumhydroxid ergibt sich somit, daß der gelöste Anteil jeweils der als amorph anzusehenden Phase entspricht und der Restquarzanteil - also die kristalline Phase - unverändert zurückbleibt.

Ein weiterer Beweis ergibt sich röntgenographisch durch das Verschwinden der amorphen Bande nach dem Laugeprozeß. Andererseits bestätigen die vorliegenden Ergebnisse, daß die angewandten Laugebedingungen eine optimale Annäherung an die Eigenschaften der entsprechenden Substanzen darstellen.

Die aus der Tabelle ersichtliche, ebenfalls sehr
bedeutende Zunahme der Arbeit an der Universität
wird durch die Zunahme der Zahl der Lehrer
und der Zahl der Schüler bedingt. Die Zahl der
Lehrer ist von 1871 bis 1890 von 120 auf 150
gestiegen, die Zahl der Schüler von 1200 auf
1800. Die Zunahme der Zahl der Schüler ist
also um 50% größer als die Zunahme der
Zahl der Lehrer. Dies ist ein Beweis dafür,
dass die Universität in der letzten Zeit
sehr stark gewachsen ist.

Die Zunahme der Zahl der Schüler ist
bedeutend größer als die Zunahme der
Zahl der Lehrer. Dies ist ein Beweis dafür,
dass die Universität in der letzten Zeit
sehr stark gewachsen ist.

4.3. Löseversuche mit Salzsäure

Im folgenden sollte geprüft werden, inwieweit sich eine durch Schwingmahlung hervorgerufene Aktivierung der Substanzen auf die Lösbarkeit in Salzsäure auswirkt. Aufgrund der hierzu erforderlichen Wechselwirkung Kieselsäure / Salzsäure war von vornherein gegenüber den mit Natriumhydroxid durchgeführten Versuchen eine bedeutend geringere Lösbarkeit im Falle der Salzsäure zu erwarten.

4.3.1. Festlegung der optimalen Lösebedingungen

Am zweckmäßigsten für die Bestimmung der in Salzsäure gelösten SiO_2 -Mengen erwies sich die fotometrische Methode unter Benutzung eines Lange-Colorimeters. Das gelöste SiO_2 wurde nach Eckardt /86/ unter Zusatz von Ammoniummolybdat zur gelben Molybdatkieselsäure entwickelt und anschließend sofort gemessen. Wie aus der Literatur bekannt ist, wird mit dem Molybdatverfahren nur die monomere Kieselsäure erfasst. Sämtliche Analysenlösungen wurden mit tridestilliertem Wasser angesetzt und in Polyäthylengefäßen aufbewahrt. Die Messungen erfolgten in einer 50 ml-Küvette gegen Wasser als Blindwert unter Verwendung einer Glühlampe als Lichtquelle (Filterung mit blauen BG 12-Filtern).

Eichkurve

Zur Aufstellung der Eichkurve wurden 0,535 g frisch ge-
glühtes SiO_2 mit der zehnfachen Menge Natriumcarbonat im Platin-
tiegel aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser gelöst und zu
500 ml aufgefüllt. Die Eichlösung ergab sich durch 10-fache
Verdünnung entsprechender Volumenteile dieser Lösung mit Wasser,
(1 ml Eichlösung $\hat{=}$ 0,107 mg SiO_2). Die Eichmengen wurden in
ein 50 ml-Eisbüchsen überführt und auf ca. 20 ml verdünnt. An-
schließend erfolgte der Zusatz von 10 ml einer Kaliumchlorid-
Lösung (100 ml 2 N Kaliumchloridlösung und 100 ml 2 N Salzsäure
vermischt und auf 1 Liter aufgefüllt) und 5 ml Ammoniummolybdat-
lösung (25 g Ammoniummolybdat in tridestilliertem Wasser gelöst
und auf 500 ml aufgefüllt) unter ständigem Umschwenken. Nach

Auffüllen bis zur Eichmarke wurde sofort gemessen. Die Bestimmung des durch Reduktion (Zinn-II-chlorid) aus der gelben Molybdäts Kieselsäure entstehenden Molybdänblaus führte zu schlecht reproduzierbaren Ergebnissen und war auch im Falle der vorliegenden SiO_2 -Konzentrationen weniger geeignet. Die Eichkurve zur fotometrischen SiO_2 -Bestimmung (Laugung mit 0,1 N Salzsäure) ist in Abb. 10-Anhang, die entsprechenden Werte sind in Tabelle 35-Anhang ersichtlich.

Vorversuche hatten ergeben, daß für 0,5 g zum Laugen eingesetzte Substanzmenge die Anwendung von 50 ml 0,1 N Salzsäure durchaus ausreichend war, indem Linearität bezüglich der in Lösung gehenden SiO_2 -Mengen und der zur Laugung eingesetzten Substanzmenge bestand (Abb. 50 - Tab. 32-Anhang).

Die Prüfung der Temperaturabhängigkeit des Löseverhaltens ergab eine optimale Lösetemperatur von 70°C (Abb. 51 - Tab. 33-Anhang). Die Kurve zeigt, daß oberhalb 60°C keine wesentlichen Lösbarkeitserhöhungen mehr stattfinden.

Variation der Lösezeit von 30 auf 240 min führte nicht - wie im Falle der Laugung mit Natriumhydroxid - zu einer Konstanz der in Lösung gehenden Anteile nach einer bestimmten vorgegebenen Lösezeit.

Unter Vorliegen der Resultate dieser Vorversuche wurden deshalb 0,5 g der Mahlproben in 50 ml 0,1 N Salzsäure bei einer Temperatur von 70°C und bei verschiedenen Lösezeiten gelaut. Durch anschließendes Zentrifugieren konnten die gelösten Bestandteile von den ungelösten getrennt werden. Für jede Bestimmung kamen 20 ml des Zentrifugates zum Einsatz. Die Entwicklung der gelben Farbe erfolgte unter gleichen Bedingungen wie bei der Aufstellung der Eichkurve. Die Reproduzierbarkeit der Messungen war gut.

4.3.2. Meßergebnisse

Die gelöste SiO_2 -Menge in Abhängigkeit von der Lösezeit ist in Abb. 52, die dazugehörigen Werte sind in Tab. 34-Anhang gegeben. Wie ersichtlich, besitzt jede Mahlcharge eine eigene

Abb: 50 Gelöste SiO_2 -Menge in Abhängigkeit von der zur Laugung eingesetzten Substanzmenge (Laugung in 0,1N Salzsäure)

Abb: 51 Gelöste SiO_2 -Menge in Abhängigkeit von der Lösetemperatur (Laugung in 0,1N Salzsäure)
Parameter: Mahldauer

Abb:52 Gelöste SiO_2 -Menge in Abhängigkeit von der Lösezeit
(Laugung mit 0,1 N Salzsäure)
Parameter: Mahldauer

ständig ansteigende Lösefunktion. Der Gleichgewichtszustand wird vermutlich bei den Proben mit kleinen Mahldauern noch relativ schnell erreicht werden, scheint jedoch unter Berücksichtigung der Richtungsfaktoren der Funktionen für die anderen Proben erst bei extrem langen Lösezeiten realisiert zu sein. Im Vergleich zur ungemahlten Probe lösen sich in den langfristig gemahlten Substanzen etwa die 15-25-fachen Mengen an SiO_2 in Salzsäure auf. Wie die Kurven jedoch andeuten, ist der Auflösbarkeit von SiO_2 unter diesen Bedingungen noch keine Grenze gesetzt und stellt damit nur eine Zeitfrage dar. Dies ist zunächst umso erstaunlicher, da bei der Wechselwirkung Säure/Säure eine derartig große Auflösung des Quarzes in molekularer Form nicht zu erwarten wäre.

Jander und Henkeshoven /73/ fanden, daß die Löslichkeit von Kieselgel in 0,01 - 0,1 m HCl-Lösung bei Zimmertemperatur am größten war, wobei 0,0009% SiO_2 in Lösung gingen. Okkarse und de Boer /74/ konnten bei ihren Löseversuchen in gepufferten sauren Systemen beim Einsatz von amorphen SiO_2 -Proben mit sehr großen freien Oberflächen ($717 \text{ m}^2/\text{g}$ und $293 \text{ m}^2/\text{g}$) mit zunehmendem pH-Wert eine verstärkte Auflösung beobachten. Unter sonst vergleichbaren Bedingungen der Verfasser (120 min Lösezeit / 60°C Lösetemperatur) bleiben ihre gelösten SiO_2 -Mengen bei $\text{pH} = 2$ (unsere Laugungen fanden bei etwa $\text{pH} = 1$ statt) mit 0,45 % unter den für unsere 400 h-Probe zu 1 % gemessenen zurück, obwohl unsere freien Oberflächen im Vergleich zu Okkarse und de Boer nur den 23-ten Teil darstellen und unsere Messungen bei einem kleineren pH-Wert erfolgten.

Für diese gute Auflösbarkeit von schwingungemahltem Quarz sollte daher weniger die freie Oberfläche, sondern vielmehr die Entstehung gestörter bzw. amorpher Schichten während der Mahlung verantwortlich zu machen sein, wobei der Auflösungsmechanismus im sauren (Salzsäure) und alkalischen Milieu (Natriumhydroxid) jedoch unterschiedlich sein wird. Dies geht aus einem Vergleich der Lösekurven mit denen der Natriumhydroxidlaugung (vgl. Teil 4.2.) hervor. Ersterer wechseln nach einem anfänglich steilen Anstieg nach kurzen Lösezeiten in einen sättigungsartigen Ast über, während letztere auch über lange

Lösezeiten hinaus weiter ansteigen.

Eine weitere Besonderheit beim Auflösen der Mahlproben in Salzsäure ergibt sich in Abb. 53, in der die gelöste SiO_2 -Menge in Abhängigkeit von der Mahldauer eingezeichnet ist. Charakteristisch für die Lösekurven ist dabei, daß bereits nach einer Mahldauer von 24 h ein Einschwenken der Kurve zu bemerken ist. Dieses Verhalten steht ganz im Gegensatz zu dem bei der Natriumhydroxidlaugung bis zu 100 h Mahldauer beobachteten steilen Anstieg des Gelösten, muß jedoch für die saure Laugung charakteristisch sein, da alle Lösekurven das gleiche Bild aufweisen. Dieses frühzeitige Abknicken der Kurve bei einer Mahldauer von 24 h könnte zunächst auf eine gewisse Parallelität mit der Kurve der BET-Oberfläche hinweisen. Gegen eine alleinige Abhängigkeit der gelösten SiO_2 -Mengen von der freien Oberfläche spricht jedoch der große Sprung der in Lösung gehenden Anteile zwischen der 13 und der 24 h-Probe bei einer nur sehr geringen Oberflächenänderung (13 h-Probe: 10 m^2 ; 24 h-Probe: 11 m^2). Sicherlich wird die 10-fache Vergrößerung der Oberfläche in der ersten Stunde der Mahlung nicht ohne Einfluß auf die in Lösung gehenden Anteile sein. Die weitgehende Ähnlichkeit der Lösbarkeitskurve mit dem Gang der Gitterstörungen (Abb. 56) legt jedoch nahe, daß im vorliegenden Falle das chemische Verhalten des Stoffes mit dem Ordnungszustand des Kristallgitters konform geht, unter Umständen über einen proportionalen amorphen Anteil. Das abweichende Verhalten im Kurvenverlauf der Funktionen gelöste Menge SiO_2 / Mahldauer für Natronlauge und Salzsäure erklärt sich daher für den Fall der Salzsäure im Vorliegen komplizierterer Reaktionen, eventuell in Form von Polymerisationsgleichgewichten.

Abb. 53 Gelöste SiO_2 -Menge in Abhängigkeit von der Mahldauer (Laugung in 0,1N Salzsäure)
Parameter: Lösezeit

5. Zusammenfassende Diskussion

Im folgenden sollen die nach den verschiedenen Untersuchungsverfahren erhaltenen Ergebnisse der Charakterisierung der einzelnen Mahlproben noch einmal kurz skizziert und miteinander verglichen werden. Anschließend ergeben sich Betrachtungen über den Mahlvorgang beim Quarz. Des weiteren sollen die für das Verhalten der gemahlten Substanzen typischen Merkmale herausgearbeitet werden.

Die Röntgenuntersuchungen ließen infolge Rückbildung sämtlicher Interferenzen mit zunehmender Mahldauer eine Amorphisierung des Quarzes erkennen, die bei Mahldauern über 76 h etwa 95 % erreicht (Abb. 54). Die röntgenographischen Ergebnisse konnten durch quantitative ultrarotspektroskopische Messung des Amorphisierungsgrades untermauert und bewiesen werden (Abb. 54). Im Vergleich zur röntgenographischen Bestimmung waren ultrarotspektroskopisch in den hochamorphisierten Proben 5 % Kristallphase nicht mehr sichtbar, so daß der Röntgenmethode unbedingt an Hand der (101)-Interferenz eine größere Empfindlichkeit zugemessen werden muß. Die mittlere Abweichung der nach beiden Verfahren ermittelten Gehalte an amorpher SiO_2 -Phase beträgt etwa 6 %.

Die differentialthermoanalytischen Untersuchungen (Abb. 20) der Quarzmahlproben in Abhängigkeit von der Dauer der Mahlung ergaben einen kontinuierlichen Rückgang des β - α -Quarzunwandelungspeaks bei 573°C , der bei den über 100 h mechanisch bearbeiteten Proben vollständig ausblieb, wobei das erhaltene Thermogramm jedoch denen amorpher SiO_2 -Modifikationen gleicht. Auch gegenüber dieser Methode besitzt die Röntgenmethode eine höhere Nachweisbarkeitsgrenze.

Die ausgeführten Dichtemessungen der Mahlproben ließen ebenfalls den Amorphisierungsprozeß in Abhängigkeit von der Mahldauer erkennen (Abb. 28), was sich in einer konstanten Abnahme der Quarzdichte bis zum Dichtewert des Kieselglases äußerte.

Die auf den Elektronenbeugungsaufnahmen in den hoch-

BET verflachte

194.7

Abb. 54 Zusammenfassende Darstellung der mechanischen Aktivierung von Quarz.

amorphisierten Quarzmahlproben nur noch vereinzelt auftretenden Quarzreflexe - die wahrscheinlich dem auch röntgenographisch noch feststellbaren Restquarzgehalt von etwa 5 % entsprechen - weisen aus, daß bei der Zerkleinerung nicht eine Vielzahl sehr kleiner Kristallite entsteht, sondern ein weitgehend amorphes Produkt (Abb. 37). Dieses Resultat ergab sich praktisch auch bei den röntgenographischen Messungen, wo bei mäßiger Interferenzverbreiterung in den Mahlladungen allgemein bei Mahldauern über 24 h immer noch Primärkristallitgrößen um 30 nm (300 Å) gemessen werden konnten.

Aus diesen Resultaten der zur Charakterisierung der Quarzmahlproben eingesetzten Verfahren (Röntgenographie, Ultrarotspektroskopie, Differentialthermoanalyse, Elektronenbeugung) ist gute Übereinstimmung zu erkennen. Dies trifft besonders für die Röntgen- und die DTA-Methode zu, für welche von verschiedenen Verfassern bei der Untersuchung natürlicher Quarzvorkommen abweichendes Verhalten festgestellt wurde (z.B. vorhandene Röntgeninterferenzen, aber kein DTA-Effekt). Wahrscheinlich sind für derartige Abweichungen unterschiedliche Empfindlichkeiten der verwendeten Geräte verantwortlich zu machen.

Bei Unkenntnis der Vorbehandlung der Quarzmahlproben, welche bis zur vollständigen Amorphisierung gemahlen wurden, kann man nach obigen Befunden und dem sich aus einer qualitativen und quantitativen chemischen Analyse ergebenden Resultat von 100 % SiO_2 vorurteilslos auf eine amorphe SiO_2 -Probe schließen. Praktisch ist die Erreichung dieses Zustandes nur eine Frage der Intensität der mechanischen Bearbeitung und wird - wie ein Vergleich mit Worten aus der Literatur beweist - mit anderen Zerkleinerungsmaschinen in längeren Zeiten nur teilweise erreicht. Unter Verwendung von Stahlkugeln und Stahlmahltopfen konnten im vorliegenden Falle die Aktivierungszeiten auf den vierten Teil herabgesetzt werden.

Der sich ergebende amorphe Zustand ist dabei nicht in einer regellosen Struktur der Si- und O-Atome zu verstehen. Wie neuere Untersuchungen von G. Carraro und M. Domencici /75/ mit Hilfe der Neutronenbeugung an glasartigem reinem SiO_2

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.]

zeigen, besteht schon ein SiO_4 -Tetraeder mit höherer Orientierung, nur seine gesetzmäßige Wiederholung in Form von SiO_4 -Tetraedern gleicher Si- und O-Abstände ist nicht gewährleistet. Dies entspricht im wesentlichen den Zacharias'schen Anschauungen über die Netzwerkstruktur der amorphen Modifikationen.

Die durchgeführten Untersuchungen weisen auf die bei quantitativen Bestimmungen (Röntgenographie, Ultrarotspektroskopie, Differentialthermoanalyse) von SiO_2 in Quarzmahlproben möglichen Fehler hin, wenn man z.B. die Vorbehandlung des Eichquarzes nicht kennt. In jedem Fall ist ein Eichquarz mit optimalster Interferenz-, Banden- und Peakhöhe anzustreben. In Hinblick der zu messenden Probe erhält man dann bestenfalls einen genauen Wert für die anwesende Quarzmenge, während eine quantitative chemische Analyse mehr SiO_2 liefert, wenn neben dem kristallinen Anteil noch ein amorpher in der Probe existiert.

In folgenden sollen Möglichkeiten diskutiert werden, die zur Erreichung dieser amorphen Struktur während des Schwingmahlprozesses führen können.

Bei kleinen Mahlzeiten (≤ 1 h) findet zunächst - entsprechend der Sprödigkeit des Quarzkorns - ein Zerspringen großer Quarzpartikel statt, was sich praktisch in einer enormen Vergrößerung der BET-Oberfläche bzw. einem steilen Abfall der Sekundärteilchengröße äußert (Abb. 27). Außer dem Kornzerfall (Sekundärteilchen) erfolgt gleichzeitig eine Primärteilchenzertrümmerung, die ihrerseits das Entstehen von Gitterstörungen bewirkt (Abb. 9). Die Störung des Gitters vollzieht sich dabei nicht nur an den Bruchstellen der Oberflächen, sondern kann in Form einer Kettenreaktion auch die Ionen bzw. Atome im Inneren der Probe erfassen. Im Grenzfall führen die Gitterstörungen zu solchen Deplacierungen der Atome in den Netzebenen, daß eine Symmetrie im röntgenographischen Sinne nicht mehr gewährleistet ist und eine amorphe Struktur entsteht. Die gemessenen Gitterstörungen stellen dabei nur einen statistischen Wert des Ordnungs- bzw. Unordnungszustandes dar, d.h. neben noch als Quarz vorhandenen Partikelchen befinden sich in der Probe bereits solche Teilchen, die eine wesentlich größere Störampli-

tude als die gemessene aufweisen und sich daher einem Nicht-quarz- bzw. amorphen Zustand schon weitgehend nähern haben. Die Ausbildung der amorphen SiO_2 -Phase setzt deshalb bei kleinen Mahldauern etwas zögernd ein, da zunächst erst ein bestimmter Grad der Gitterstörungen durch fortwährende Schwingmahlstöße erreicht werden muß.

Es ist leicht vorstellbar, daß der Einbau von Gitterstörungen in die Quarzkristallite im verstärkten Maße stattfinden kann, wenn es sich um sehr kleine Teilchen handelt. Die Einwirkung der Schwingmahlstöße erfolgt bei diesen kleinen Teilchen von allen Seiten bis zu ihrer vollständigen Amorphisierung. Oder anders ausgedrückt, bei sehr kleinen Teilchen ($< 1 \mu\text{m}$) findet praktisch eine im Verhältnis zum Gesamtvolumen vollständige Störung des Gitters bis ins Innere des Primärteilchens statt. Anzeichen dafür sind auch in dem fast völligen Ausbleiben von Elektronenbeugungsreflexen an diesen kleinen Teilchen gegeben. Auch der äußere Habitus der langfristig gemahlten Proben zeigte keinerlei Ähnlichkeit mit den kantigen Kristalliten des Ausgangs-quarzes (Abb. 32) und macht die enorme Beanspruchung der Teilchen durch den Mahlprozeß deutlich. Die dünnere Zeichnung der Randzonen läßt weniger dichte Teilchen vermuten und weist auf eine ungeordnete Struktur hin.

Mit der Auflockerung der Gefügestruktur der SiO_4 -Tetraeder als Folge der Amorphisierung läuft eine Abnahme der Dichte in Richtung Kieselglas parallel.

Die Erreichung des amorphen Zustandes ergäbe sich auch mit der Annahme eines während der Mahlung infolge der Schwingmahlstöße an den Oberflächen der Substanz stattfindenden Schmelzvorganges, bei dem die Quarzteilchen in eine glasige Struktur übergehen, die Idiberti und Devitofrancesco /76/ für wahrscheinlich halten. Rehbinde /24/ hält das Auftreten von Temperaturen um 1700°C - wie sie zum Schmelzen des Quarzes nötig wären - während des Mahlvorganges für nicht real. Chaklader /72/ machte mit seinen Versuchen - künstliches Auftragen einer glasigen Schicht auf Quarzkörner - jedoch deutlich, daß dieses Modell dann zwar mit seiner Oberfläche das röntgenographische Verhal-

Die erste Voraussetzung ist die, dass die
Zustände der Dinge, die in der Welt
vorhanden sind, in der Wirklichkeit
auch so vorhanden sind, wie sie in der
Wirklichkeit sind. Die zweite Voraussetzung
ist die, dass die Zustände der Dinge, die
in der Wirklichkeit vorhanden sind, in der
Wirklichkeit auch so vorhanden sind, wie
sie in der Wirklichkeit sind. Die dritte
Voraussetzung ist die, dass die Zustände
der Dinge, die in der Wirklichkeit
vorhanden sind, in der Wirklichkeit auch
so vorhanden sind, wie sie in der
Wirklichkeit sind. Die vierte Voraussetzung
ist die, dass die Zustände der Dinge, die
in der Wirklichkeit vorhanden sind, in der
Wirklichkeit auch so vorhanden sind, wie
sie in der Wirklichkeit sind. Die fünfte
Voraussetzung ist die, dass die Zustände
der Dinge, die in der Wirklichkeit
vorhanden sind, in der Wirklichkeit auch
so vorhanden sind, wie sie in der
Wirklichkeit sind. Die sechste Voraussetzung
ist die, dass die Zustände der Dinge, die
in der Wirklichkeit vorhanden sind, in der
Wirklichkeit auch so vorhanden sind, wie
sie in der Wirklichkeit sind. Die siebte
Voraussetzung ist die, dass die Zustände
der Dinge, die in der Wirklichkeit
vorhanden sind, in der Wirklichkeit auch
so vorhanden sind, wie sie in der
Wirklichkeit sind. Die achte Voraussetzung
ist die, dass die Zustände der Dinge, die
in der Wirklichkeit vorhanden sind, in der
Wirklichkeit auch so vorhanden sind, wie
sie in der Wirklichkeit sind. Die neunte
Voraussetzung ist die, dass die Zustände
der Dinge, die in der Wirklichkeit
vorhanden sind, in der Wirklichkeit auch
so vorhanden sind, wie sie in der
Wirklichkeit sind. Die zehnte Voraussetzung
ist die, dass die Zustände der Dinge, die
in der Wirklichkeit vorhanden sind, in der
Wirklichkeit auch so vorhanden sind, wie
sie in der Wirklichkeit sind.

ten bezüglich der gleichartigen Reduktion der Intensitäten aller Interferenzen erklärt, die Vergrößerung der BET-Oberfläche sowie die Störungen an den Oberflächen nicht mit erfaßt. Selbstverständlich wäre die Ausbildung der Glasphase durch eine teilschmelzende Oberfläche denkbar, Versuche in dieser Richtung wurden von uns allerdings nicht ausgeführt.

Die von uns experimentell durch ESR-Messungen nachgewiesenen Radikale (Abb. 24) müssen praktisch vollständig in der amorphen SiO_2 -Phase lokalisiert sein, wie wir durch das Verschwinden des exothermen DTA-Effektes nach der Laugung mit Natriumhydroxid an völlig amorphisierten Proben nachweisen konnten. Dies ist auch verständlich, da es doch rein energetisch an den Stellen des Kristalls oder amorphen Körpers zum Aufsprengen von Bindungen kommen muß, wo eine durch Mahlung besonders starke Beanspruchung zur enormen Deplacierung von Si- und O-Atomen führte, die praktisch ein Sprengen der Bindung bewirkt. Es ist dabei anzunehmen, daß die Bildung der Radikale bevorzugt an Ebenen mit einer geringen Zahl von Bindungen stattfindet, wie aus Spaltbarkeitsuntersuchungen an Quarz von Bloss und Gibbs /42/ hervorgeht. Durch thermische Behandlung konnten die Radikale beseitigt werden. Dieser Vorgang war als exotherm mit Hilfe der DTA nachweisbar (Abb. 21) und muß sich nicht nur auf die freiwerdende Rekombinationsenergie beschränken, sondern kann bei erneuter Ausbildung von Bindungen zu einer beginnenden Neuordnung im Sinne eines Kristalls unter Energieabgabe führen.

Die durchgeführten Untersuchungen zur Charakterisierung der Quarzmahlproben lassen erkennen, daß deren Zustand von einer durch Gitterstörungen erzeugten Amorphisierung sowie einer Radikalbildung bestimmt wird.

Die Prüfung des Verhaltens der Quarzmahlproben durch Temperung bei 1200°C hatte erhöhte Bereitschaft zum Modifikationswechsel in Richtung von Cristobalit ergeben. Die entstehenden Cristobalite sind dabei in der Regel stark fehlgeordnet, was an dem tiefen $\beta - \alpha$ -Cristobalitumwandlungspunkt zu erkennen ist. Die Temperung der einzelnen Mahlchargen mit den verschiedenen amorphen Anteilen ergab einen Cristobalitanteil, der in Abb. 54 dargestellt ist. Aus dem Gleichlauf der Funktionen

amorpher SiO_2 -Phase/Cristobalitanteil wird gefolgert, daß von den Phasengemischen der Mahlchargen der amorphe Anteil die Bildung zu Cristobalit erfährt, während der verbleibende Quarzanteil praktisch nicht angegriffen wird bzw. sich erst bei höheren Temperaturen (1500°C) in Cristobalit umwandelt.

Die in Form einer völligen Amorphisierung mögliche Aktivierung von Quarz ließ erhöhte chemische Reaktionsbereitschaft erwarten. Die quantitativ gravimetrisch und fotometrisch bestimmten gelösten SiO_2 -Anteile der Mahlchargen waren von der Dauer der Schwingmahlbehandlung abhängig und führten bei Mahldauern über 100 h zur fast völligen Auflösung des zur Laugung eingesetzten Materials (Abb. 54). Diese außerordentlich gute Auflösbarkeit von schwinggemahlenem Quarz in Natriumhydroxid kann zur Herstellung von Wasserglas genutzt werden, wobei dieses Verfahren dem üblichen Schmelzverfahren (Quarz-Soda) bedeutend rentabler gegenüberstehen dürfte. Die Parallelität des Verlaufes der Ausbildung der amorphen SiO_2 -Phase und den in Natriumhydroxid gelösten SiO_2 -Mengen (Abb. 54) gestattet die Aussage, daß der aktivierte amorphe Anteil für die hohe Löslichkeit des Quarzes verantwortlich zu machen ist. Dies konnte auch am Ausbleiben der amorphen Röntgenbande festgestellt werden.

Eine an Hand ultrarotspektroskopischer Bestimmung des Quarzanteils in den Löserückständen durchgeführte Bilanzierung des Quarzanteils in den Mahlchargen (Abb. 49) erbrachte den Beweis, daß der verbliebene nicht amorphe Quarzanteil in den Mahlchargen nicht gelöst wird.

Eine ebensolche Aktivierung führte - wie die Bestimmung der gelösten SiO_2 -Anteile der Mahlchargen in Salzsäure ergab - zu einer erhöhten Lösebereitschaft der Quarzmahlproben in Salzsäure (Abb. 53), wobei allerdings die in Lösung gehenden Mengen gegenüber der Natriumhydroxidlauge selbstverständlich sehr gering waren. Die Aktivierung durch Schwingmahlung verläuft hierbei so weit, daß es zur Auflösung von monomeren Anteilen in Salzsäure kommt.

Aus den durchgeführten Untersuchungen über das Verhalten der Quarzmahlproben ergab sich die Notwendigkeit nachzuprüfen,

inwieweit die freie Oberfläche das physikalische und chemische Verhalten bestimmt. Die gemessenen BET-Oberflächen der Mahlproben wiesen steigende Tendenz auf, d.h. mit der Ausbildung der amorphen SiO_2 -Phase findet gleichzeitig eine Vergrößerung der freien Oberfläche statt. Auf dieses Verhalten hatten bereits mehrfach Barta und Bruthans /15/ an Hand ihrer teilamorphisierten Proben hingewiesen.

Die von uns durchgeführte Bestimmung von Gitterstörungen an naßgemahlenden Proben (in dieser Arbeit nicht enthalten), welche gleichen Mahldauern wie die hier untersuchten trocken- gemahlenden Quarzpulver unterworfen wurden, zeigten nach anfänglichem Anstieg der Gitterstörungen bei weiterer Verlängerung der Mahldauer Konstanz der Werte. Vermutlich werden durch das Wasser die Schwingmahlstöße derart gedämpft, daß es nur am Anfang der Hauptzerkleinerung des Mahlprozesses zu gewissen Gitterstörungen kommt. Diese Konstanz der Gitterstörungen wäre nach unserer Theorie mit der Ausbildung eines bestimmten Anteils an amorpher Phase zu deuten, der sich bei weiterer Mahlung nicht vergrößert.

Zu ähnlichen Resultaten gelangten Liberti und Devitofrancesco /76/ in einer während unserer Bearbeitung erschienenen Veröffentlichung, indem sie an naßgemahlenden Proben keine oder nur unwesentliche Rückbildungen der Quarzbanden des Ultrarotspektrums beobachteten, was einer sehr geringen Amorphisierung entspricht. Eine Bestätigung dieser Annahme ergibt sich auch aus Arbeiten von Talbot und Kempis /77/, die beim Vermahlen von Quarz in Aceton keine Glasphase fanden. Rehbindner /24/ konnte ebenfalls an trocken- und naßgemahlenden teilamorphisierten Proben nachweisen, daß eine weitgehende Unabhängigkeit im Löseverhalten von der BET-Oberfläche bestand, indem die trocken- gemahlenden Proben mit gegenüber naßgemahlenden Proben kleineren BET-Oberflächen bedeutend mehr zur Auflösung neigten als naß- gemahlene Proben.

Es ist damit zu rechnen, daß das Verhalten der gemahlenden Substanzen nicht nur über die Ausbildung der amorphen SiO_2 -Phase erklärt werden kann. Besonders bei kleinen Mahldauern wird sich

zunächst der Einfluß der BET-Oberfläche nicht vernachlässigen lassen - hier ist entweder die Ausbildung der amorphen SiO_2 -Phase noch sehr gering oder ihre genaue Messung liegt in der unzureichenden Meßmethodik begründet - während bei hohen Mahldauern das Verhalten der Mahlproben besser über die amorphe SiO_2 -Phase charakterisiert wird.

Eine genauere Betrachtung der Ausbildung der amorphen SiO_2 -Phase während des Mahlprozesses - der ja die Natriumhydroxidlaugung und die Cristobalitbildung parallel läuft - in Abhängigkeit von der BET-Oberfläche (Abb. 55) zeigt, daß nach anfänglich starker Oberflächenzunahme bei geringer Ausbildung der amorphen SiO_2 -Phase im Bereich der stark einsetzenden Amorphisierung praktisch nur eine geringe Oberflächenzunahme zu verzeichnen ist, während nach Abschluß der Amorphisierung eine weitere erhebliche Zunahme der Oberfläche erfolgt. In Abb. 55 ist gleichzeitig der Gang der Gitterstörungen in Abhängigkeit von der gemessenen BET-Oberfläche mit eingezeichnet. Die bis zu 24 h Mahldauer erkennbare Parallelität der Funktionen bestätigt die Annahme, daß die Amorphisierung über Gitterstörungen erreicht wird.

Der in der zusammenfassenden Darstellung der mechanischen Aktivierung von Quarz (Abb. 54) mit eingezeichnete Verlauf der BET-Oberflächen bestätigt die gemachten Aussagen, indem der Verlauf der amorphen SiO_2 -Phase das chemische und physikalische Verhalten der Substanz besser widerspiegelt.

Speziell das Laugeverhalten (NaOH , HCl) läßt sich mit dem Verlauf der Gitterstörungen kombinieren, wie in Abb. 56 in einer Gegenüberstellung Laugeverhalten - Gitterstörung dargestellt ist. Dies kommt im Falle der Natriumhydroxidlaugung - die einen der amorphen SiO_2 -Phase analogen Verlauf aufweist - praktisch einer Gegenüberstellung amorpher SiO_2 -Phase / Gitterstörung gleich. Daraus folgern wir, daß zwischen Ausbildung von Gitterstörungen im kristallinen Quarz und Entstehung von amorpher SiO_2 -Phase Proportionalität besteht.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine energiereiche mechanische Bearbeitung von Quarz (Schwingmahlung in Luft)

Abb. 55 Amorphe SiO_2 -Phase und Gitterstörung $\bar{u}_x$ in Abhängigkeit von der BET-Oberfläche.
Parameter: Mahldauer.

Abb.:56 Vergleichende Darstellung
Laugeverhalten – Gitterstörung

zu einer völligen Veränderung der physiko-chemischen Eigenschaften des Mahlgutes führt. Mit allen für die Untersuchung zur Verfügung stehenden Meßmethoden ergab sich bezüglich des Zustandes der langfristig bearbeiteten Proben die übereinstimmende Aussage, daß der Quarz in einen nahezu 100 %ig amorphen Zustand übergeht. Die mechanische Aktivierung macht sich dabei in einer Intensivierung der Bereitschaft zum Modifikationswechsel sowie in einer sehr hohen Lösbarkeit in Natriumhydroxid und Salzsäure bemerkbar. Dieses Verhalten läßt sich besser über die Amorphisierung erklären, während die Entwicklung der freien Oberfläche diesen Vorgang nicht ausreichend beschreibt. Aus diesem Verhalten ergeben sich Aspekte für die Verwendung von schwinggemahlenem Sand in der Baustoff- und keramischen Industrie, sowie für die Wasserglasherstellung.

6. Hauptergebnisse der Arbeit

1. Quarz (Hohenbockaer Sand) wurde in einer Schwingmühle (Porzellantopf und -kugeln) bei verschiedenen Zeiten gemahlen.
2. Die einzelnen Mahlchargen wurden hinsichtlich des Abriebs quantitativ chemisch analysiert.
3. Röntgenographische Messungen der Quarzmahlproben ergaben eine Amorphisierung des Quarzes, welche quantitativ an Hand einer Eichkurve in Abhängigkeit von der Mahldauer verfolgt wurde und nahezu 100 % erreicht.
4. Ultrarotspektroskopische Messungen der Quarzmahlproben ließen die Ausbildung der amorphen SiO_2 -Phase direkt erkennen. Quantitative Aussagen über den Gang der Amorphisierung unter Verwendung von Eichkurven bei optimaler Annäherung an das Verhalten der Substanz ergaben analoge Aussagen wie die Röntgenmethode.
5. Qualitative differentialthermoanalytische Messungen führten infolge kontinuierlicher Rückbildung des β - α -Quarzumwandlungspeaks bzw. seinem völligen Ausbleiben bei hohen Mahldauern zur Annahme einer Amorphisierung während der Mahlung.
6. Pyknometrische Dichtemessungen ließen einen Übergang von der Quarz- zur Kieselglasdichte in Abhängigkeit von der Mahldauer erkennen.
7. Elektronenoptische Untersuchungen der Mahlchargen erwiesen keinerlei Ähnlichkeit bezüglich der Form des Ausgangs-quarzes.
8. Elektronenbeugungsuntersuchungen ergaben das fast völlige Ausbleiben von Beugungsreflexen bei hohen Mahldauern, was die Amorphisierung ebenfalls bestätigt.
9. Röntgenographische Gitterstörungsmessungen an den Mahlproben zeigten nach anfänglich starker Zunahme der Störungen bei hohen Mahldauern eine weitere steigende Tendenz, während

die Primärteilchengrößen einen reziproken Verlauf aufwiesen. An Hand des Gitterstörungenverlaufes ergibt sich, daß die Amorphisierung über extrem weit getriebenen Gitterstörungen erreicht wird.

10. Mit zunehmender Mahldauer findet eine Vergrößerung der freien Oberfläche der Quarzpulver statt, deren größte Änderung in der ersten Stunde der Mahlung auftritt.
11. Durch Elektronenspinresonanzmessungen konnten an den mechanisch amorphisierten Proben freie Radikale in der Größenordnung von 10^{18} Zentren/Gramm nachgewiesen werden. Diese sind thermisch instabil und verschwinden bei kurzzeitigem Tempern.
12. Die auftretenden freien Radikale lassen sich mit dem auf den DTA-Aufnahmen von Mahlproben über 13 h Mahldauer auftretenden irreversiblen exothermen Effekt in Verbindung bringen, der gleichartiges Verhalten zeigt. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesem Effekt um eine Radikal-Rekombination.
13. Die Mahlchargen zeichnen sich durch eine erhöhte Bereitschaft zur Cristobalitbildung bei relativ tiefen Temperaturen aus, wobei der amorphe SiO_2 -Anteil sich jeweils umwandelt, wie aus entsprechenden quantitativen Untersuchungen an Hand von Eichkurven hervorgeht.
14. Eine quantitative Verfolgung des Löseverhaltens der Mahlchargen in Natriumhydroxid erwies, daß die gelösten Anteile der amorphen SiO_2 -Phase proportional sind. Die durch Schwingmahlung erreichte Aktivierung des Quarzes kann bis zu seiner völligen Auflösung führen. Diese Tatsache könnte für ein neues Verfahren zur Herstellung von Wasserglas nutzbar gemacht werden.
15. Die mechanische Aktivierung führt zu einer Erhöhung der Lösobereitschaft der Mahlproben in Salzsäure, d.h. daß durch die mechanische Behandlung teilweise eine Depolymerisierung des SiO_2 bis zum Monomeren erfolgt.

16. Das physikalische und chemische Verhalten (Cristobalitbildung, Lösbarkeit) der Quarzmehlproben läßt sich besser mit der Amorphisierung in Einklang bringen, da mit der Entwicklung der BET-Oberflächen nur eine ungenügende Übereinstimmung besteht.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

[Handwritten mark or signature]

Literaturverzeichnis

- /1/ J. Langer, J. Amer. Chem. Soc. 43, 391 (1921)
- /2/ R.C. Ray, R.R. Chandra, A.J. Dale, Proc. Roy. Soc. A 102
640 (1923)
- /3/ P.D. Dempster, P.D. Ritchie, J. Appl. Chem. 3, 182 (1952)
- /4/ J.G. Gibb, P.D. Ritchie und J.W. Sharpe, J. Appl. Chem. 4,
213 (1953)
- /5/ D.W. Clelland, W.M. Cuning, P.D. Ritchie, J. Appl. Chem. 2,
31 (1952)
- /6/ P.D. Dempster, P.D. Ritchie, Nature 169, 39, (1952)
- /7/ J.G. Gibb, P.D. Ritchie, J. Appl. Chem. 4, 473 (1954)
- /8/ G. Nagelschmidt, R.L. Gordon, O.G. Griffin, Nature 169,
539 (1952)
- /9/ R.L. Gordon, C.W. Harris, Nature 175, 1135 (1955)
- /10/ H. Douel, R. Gentili, Helvetica Chim. Acta XXXIX,
Fasciculus IV 1586 (1956)
- /11/ R.E. Benson, J.B. Castle, J. phys. Chem. 62, 840 (1958)
- /12/ J.C. Sayse, J.W. Michener, Bull. Amer. Ceram. Soc. 35, 27 (1956)
- /13/ G.S. Chodakow, E.P. Plucis, Mitt. d. ADW (russ.) 123,
725 (1958)
- /14/ G.W. Brindley, S. Udagawa, J. Amer. Ceram. Soc. 42, 643 (1959)
- /15/ R. Berta, Z. Bruthans, Silikaty 6, 9 (1962)
- /16/ M.M. Jegorow, W.F. Kisseljew, K.S. Krassilnikow, J. physik.
Chem(russ.) 35, 2031 (1961)
- /17/ W. Schulle, J. Ulbricht, Silikattechnik 13, 229 (1962)
- /18/ W. Stöber, M. Arnold, Kolloidzeitschrift 174, 20 (1960)
- /19/ U. Hofmann, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 39, 272 (1962)
- /20/ K. Konopicky, zitiert von Flörke, Petr. Mineral. Petr.
311 (1961)
- /21/ J. Bergmann, C. Casswell, British Journ. Appl. Phys. 13,
621 (1962)
- /22/ J.H. Talbot, E.B. Kempis, Nature 188, 927 (1960)
- /23/ G.D. Rieck, K. Koopmans, British Journ. Appl. Phys. 15,
419 (1964)
- /24/ P.A. Reh binder, G.S. Chodakow, Silikattechnik 13, 200
(1962)
- /25/ S. Kieskalt, Z. Ver. dtsch. Ing. 91, 313 (1949)
- /26/ R. Schrader, G. Tetzner, Z. anorg. allg. Chem. 309, 55
(1961)
- /27/ R. Schrader, H. Marcy, Dechema-Monographien 41, 287 (1962)

- /28/ R.Schrader und Mitarbeiter, Wissenschaftl. Grundlagen der modernen Technik, Sonderdruck, Berlin, im Druck
- /29/ G.Büttner, Dissertation Bergakademie Freiberg 1961
- /30/ D.Löwe, G.Saltmann, Dissertation Bergakademie Freiberg 1964
- /31/ G.Nasser, S.Scholz, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 39, 106 (1962)
- /32/ G.S.Chodakow, P.A.Rehbinder, Dokl.Akad. Nauk SSSR 131, 1316 (1960)
- /33/ E.Brandenberger, W.Epprecht, Röntgenographische Chemie Birkhäuser Verlag Basel und Stuttgart (1960)
- /34/ P.H.Hermans, Kolloid.-Zeitschrift 120, 3 (1951)
- /35/ R.Fricke, K.Heinle, Z.Elektrochem. 55, 263 (1951)
- /36/ C.Pietsch, Diplomarbeit Bergakademie Freiberg (1961)
- /37/ G.-M.Schwab, Heterogene Katalyse I, Wien Springer-Verlag (1943).
- /38/ R.Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Springer-Verlag (1958)
- /39/ A.Kochendörfer, Z.Kristallogr. 105, 393 (1944)
- /40/ G.Tetzner, Dissertation Bergakademie Freiberg (1965) S.139
- /41/ M.v.Laue, Z. Kristallogr. A 64, 115 (1962)
- /42/ F.D.Elose, G.V.Gibbs, Amer. Mineralogist 48, 821 (1963)
- /43/ R.Fricke, E.Gwinner, Z.phys.Chem. Abt. A 183, 165 (1938)
- /44/ R.Schrader, Z.Kroll, S.Seifert, Z. anorg. allg. Chemie 336, 11 (1965)
- /45/ G.Tetzner, Dissertation Bergakademie Freiberg (1965) S.172
- /46/ O.W.Flörke, Ber.dtsch.Keram.Ges. 34, 343 (1957)
- /47/ J.Wiegmann, Bull.Soc.Franc.Céram. 36, 49 (1957)
- /48/ W.Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Verlag von Dr.Dietrich Steinkopf, Darmstadt (1957)
- /49/ E.R.Lipincott, A.van Valkenburg, Ch.W.Weir, E.N.Bunting Journal of Research of the National Bureau of Standards 61, 61 (1958)
- /50/ M.Haccuria, Bull. Soc.Chim.Belg. 62, 428 (1953)
- /51/ H.Moenke, Silikattechn. 12, 323 (1961)
- /52/ R.Soda, J.chem.Soc.Japan 34, 1491 (1961)
- /53/ D.Kunath, Z.Chem. 4, 182 (1964)
- /54/ W.Daschdorf, Diplomarbeit, TH Dresden (1961)
- /55/ D.Lipinski, A.E.Schwiete, Glas-Email-Kerame-Technik 14, 325 (1963)
- /56/ O.W.Flörke, Beitr. Mineral.Petr. 311 (1961)
- /57/ P.J.Butjagin, A.A. Berlin, A.E.Kalmanson, L.A.Plumenfeld Hochmolekulare Verbindungen (russ.) 1 865 (1965)

- /58/ I.H.G.Griffiths, J.Owen, I.M.Ward, Rept.Bristol Conf. on Defects in crystalline solids (1954 und 1955)
- /59/ J.Arends, A.J.Dekker, W.G.Perdok, Phys.stat.solidi 3, 2275 (1963)
- /60/ P.L.Thiessen, Z.f.Chemie 5, 162 (1965)
- /61/ K.A.Adamschik, Silikattechnik 3, 557 (1952)
- /62/ W.A.Weyl, Research Supplement 3-5, 230 (1950)
- /63/ S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, J.Amer.Chem.Soc. 60, 309 (1938)
- /64/ H.Grund, Dissertation Bergakademie Freiberg (1965)
- /65/ W.Biltz, E.Bink, Z.anorg.Chem. 121, 257 (1922)
- /66/ W.Biltz, Z.anorg.Chem. 134, 130 (1924)
- /67/ J.G.Gibb, P.D.Ritchie, J.W.Sharpe, J.Appl.Chem. 213 (Mai 1953)
- /68/ G.Naesser, W.Scholz, Kolloid.-Z. 156, 1 (1958)
- /69/ G.Naesser, W.Scholz, Naturwissensch. 48, 715 (1961)
- /70/ Z.A.Nosowa, K.A.Smirnowa, Glas und Keramik (russ.) 4, 18 (1956)
- /71/ H.E.Schwiete, H.Stollenwerk, Arch.f.d.Eisenhüttenwesen 28, 17 (1957)
- /72/ A.C.D.Chaklader, J.Amer.Ceram.Soc. 46, 66 (1963)
- /73/ G.Jander, W.Hankeshoven, Z.anorg.allgem.Chem. 196, 44 (1931)
- /74/ C.Okkarse, J.H.de Boer, Silicates Industriels, 195 (1960)
- /75/ G.Carraro, M.Domenici, Vetro e Silicati, 7, 5 (1963)
- /76/ A.Liberti, G.Devitofrancesco, Chemistry and Industry 1983 (1963)
- /77/ J.H.Talbot, E.B.Kempis, Nature 197, 66 (1963)
- /78/ G.S.Chodskow, Uspechi chimii 32, (1963) H.7
- /79/ K.Konopicky, I.Patzak, K.Wohlleben, Ber.Dtsch.Keram.Ges. 38, 403 (1961)
- /80/ J.Charbonnier, L. Le Bouffant, S.Durif, Rev.Ind.minerals. 42, 340 (1960)
- /81/ M.Cignitti, A.Uva, La Ricerca Scientifica 28, 1915 (1958)
- /82/ O.W.Flörke, Silicates Industriels 424 (1960)
- /83/ W.Drees, Bergakademie 14, 518 (1962)
- /84/ G.Legrand, A.Bertrand, Bull.Soc.franc.Ceram. 50, 69 (1961)
- /85/ O.S.Heavens, Acta Cryst. 6, 571 (1953)
- /86/ G.Eckardt, Z.analyt.Chem. 161, 421 (1958)

A n h a n g

(Abbildungen und Tabellen)

1844

Abhandlung von...

EXPIRATION

Abb. 1. Eichkurve zur fotometrischen Eisen-III-oxid - Bestimmung mit Sulfosalicylsäure

Abb: 2 Eichkurve zur röntgenographischen Bestimmung der amorphen SiO_2 - Phase

0.006

0.007

Abb: 3 Adsorptionsisothermen für BET - Messung
Parameter: Mahldauer

Abb: 4 Adsorptionsisothermen für BET-Messung
Parameter: Mahldauer

Abb:5 Adsorptionsisothermen für BET-Messung. Parameter: Mahldauer

$v/v_0 - p/p_0 = 0,015$

$v/v_0 - p/p_0 = 0,015$

Abb: 6 Adsorptionsisothermen für BET-Messung. Parameter: Mahldauer

Abb. 7 Adsorptionsisothermen für BET-Messung
Parameter: Mahldauer

Abb: 8 Eichkurve zur ultrarotspektroskopischen Cristobalitbestimmung in den getemperten Mahlproben

Absorp
[m]

30

20

10

Abb

Abb: 10 Eichkurve zur fotometrischen Bestimmung der gelösten SiO_2 -Menge (Laugung in 0,1N Salzsäure)

Abb. 10. Einfluß der fotografischen Bestimmung der
 Gestalt des Gegenstandes auf die Bestimmung der

Fe ₂ O ₃ - Gehalt [mg]	0,025	0,050	0,100	0,200	0,500
Extink- tion	0,02	0,05	0,12	0,24	0,64

Tab. 1: Fotometrische Eisen-(III)oxid-Bestimmung
mit Sulfosalicylsäure (Eichkurve)

Mehldauer [h]	Gemessene Extinktion	Fe ₂ O ₃ - Gehalt [mg]	Einwaage (Analyse) [mg]	Fe ₂ O ₃ -Gehalt der Mahlproben [%]
0	0,06	0,967	1006	0,096
1	0,09	1,335	1002	0,136
4	0,11	1,600	1006	0,158
8	0,08	1,200	1013	0,118
13	0,06	0,967	998	0,096
24	0,06	0,967	1002	0,096
48	0,10	1,470	1007	0,146
72	0,11	1,600	1004	0,159
100	0,12	1,670	1003	0,166
200	0,21	2,870	1001	0,287
400	0,16	2,240	1003	0,230

Tab. 2: Fotometrische Eisen-(III)oxid-Bestimmung
mit Sulfosalicylsäure (Mahlproben)

Quarz	Kieselglas	Quarzinterferenz I_Q	amorphe Bande I_A	$\frac{I_Q}{I_A}$
[%]	[%]	[cm]	[cm ²]	
90	10	8,20	2,3	3,57
85	15	8,10	3,0	2,70
75	25	7,85	4,5	1,72
67	33	5,75	7,0	0,82
50	50	4,30	10,5	0,41
33	67	3,10	15,8	0,20
25	75	2,25	18,4	0,12
10	90	0,70	20,3	0,03
0	100	0,00	21,1	0,00

Tab. 3: Quantitative röntgenographische Bestimmung der amorphen SiO_2 -Phase (Eichkurve)

Mahl-dauer	Quarzinterferenz I_Q	amorphe Bande I_A	$\frac{I_Q}{I_A}$	amorphe SiO_2 -Phase
[h]	[cm]	[cm]		[%]
4	6,25	1,8	3,47	13
8	5,50	3,6	1,53	24
13	5,10	6,1	0,84	36
24	4,50	9,3	0,48	48
48	1,10	17,3	0,06	82
72	0,60	18,0	0,03	90
100	0,30	20,8	0,01	96
200	0,25	21,0	0,02	94
400	0,40	21,1	0,02	94

Tab. 4: Quantitative röntgenographische Bestimmung der amorphen SiO_2 -Phase (Mahlproben)

Ausgangsquarz

hkl	B_I [mm]	B_O [mm]	b [mm]	$\cos \delta$	b. $\cos \delta$	b/tg δ	Teilchen- größe [mm]
(200)	12,35	0,39	0,33	0,9073	0,30	0,71	53,3
(112)	12,55	0,38	0,32	0,8704	0,28	0,57	57,1
(211)	14,66	0,46	0,39	0,8146	0,32	0,55	50,0
(302)	14,75	0,46	0,38	0,7022	0,27	0,37	59,1
(312)	17,21	0,54	0,44	0,5628	0,25	0,29	64,0

1 h-Probe

hkl	B_I [mm]	B_O [mm]	b [mm]	$\cos \delta$	b. $\cos \delta$	b/tg δ	Teilchen- größe [mm]
(200)	13,70	0,43	0,36	0,9073	0,33	0,78	48,7
(112)	14,72	0,46	0,39	0,8704	0,34	0,69	47,3
(211)	16,00	0,50	0,43	0,8146	0,35	0,60	46,0
(302)	16,30	0,51	0,43	0,7022	0,30	0,42	53,7
(312)	17,42	0,55	0,45	0,5628	0,25	0,31	64,4

4 h-Probe

hkl	B_I [mm]	B_O [mm]	b [mm]	$\cos \delta$	b. $\cos \delta$	b/tg δ	Teilchen- größe [mm]
(200)	15,55	0,49	0,43	0,9073	0,39	0,93	41,0
(112)	17,00	0,54	0,46	0,8704	0,40	0,81	40,0
(211)	17,40	0,55	0,48	0,8146	0,39	0,67	41,0
(302)	17,55	0,55	0,47	0,7022	0,33	0,46	48,4
(312)	19,46	0,61	0,51	0,5628	0,29	0,35	55,1

Tab. 5: Teilchengrößewerte der Mahlproben
(Ausgangsquarz, 1 h- und 4 h-Probe)

8 h-Probe

hkl	B_I [mm]	B_O [mm]	b [mm]	$\cos \vartheta$	$b \cdot \cos \vartheta$	$b / \tan \vartheta$	Teilchen- größe [nm]
(200)	14,56	0,46	0,40	0,9073	0,36	0,86	44,4
(112)	17,20	0,54	0,47	0,8704	0,41	0,83	39,0
(211)	17,12	0,54	0,47	0,8146	0,38	0,66	42,2
(302)	18,80	0,59	0,51	0,7022	0,36	0,50	44,4
(312)	20,77	0,65	0,55	0,5628	0,31	0,37	51,6

13 h-Probe

hkl	B_I [mm]	B_O [mm]	b [mm]	$\cos \vartheta$	$b \cdot \cos \vartheta$	$b / \tan \vartheta$	Teilchen- größe [nm]
(200)	15,50	0,49	0,43	0,9073	0,39	0,93	41,0
(112)	17,37	0,55	0,48	0,8704	0,42	0,85	38,1
(211)	17,40	0,55	0,48	0,8146	0,39	0,67	41,0
(302)	17,75	0,56	0,48	0,7022	0,34	0,47	47,3
(312)	17,93	0,56	0,46	0,5628	0,26	0,31	(61,5)

24 h-Probe

hkl	B_I [mm]	B_O [mm]	b [mm]	$\cos \vartheta$	$b \cdot \cos \vartheta$	$b / \tan \vartheta$	Teilchen- größe [nm]
(200)	15,95	0,50	0,44	0,9073	0,40	0,95	40,0
(112)	17,60	0,55	0,48	0,8704	0,42	0,85	38,1
(211)	18,40	0,58	0,51	0,8146	0,42	0,72	38,1
(302)	20,32	0,64	0,56	0,7022	0,39	0,55	41,0
(312)	21,13	0,66	0,56	0,5628	0,32	0,38	50,0

Tab. 6: Teilchengrößewerte der Mehlproben
(8 h-, 13 h- und 24 h-Probe)

48 h-Probe

hkl	B_I [mm]	B_O [mm]	b [mm]	$\cos \vartheta$	b · $\cos \vartheta$	Teilchen- größe [mm]
(101)	18,42	0,58	0,54	0,9636	0,52	30,8

72 h-Probe

hkl	B_I [mm]	B_O [mm]	b [mm]	$\cos \vartheta$	b · $\cos \vartheta$	Teilchen- größe [mm]
(101)	20,28	0,64	0,60	0,9636	0,58	27,5

100 h-Probe

hkl	B_I [mm]	B_O [mm]	b [mm]	$\cos \vartheta$	b · $\cos \vartheta$	Teilchen- größe [mm]
(101)	21,16	0,66	0,62	0,9636	0,60	26,6

Tab. 7: Teilchengrößewerte der Mahlproben
(48 h-, 72 h- und 100 h-Probe)

Mahl- dauer [h]	1	4	8	13	24
hkl					
(200)	8,80	7,51	7,16	6,29	4,40
(112)	19,35	16,70	16,30	14,50	11,22
(211)	14,27	12,00	11,60	10,00	7,40
(302)	5,15	4,55	4,10	3,30	2,00
(312)	6,58	5,60	4,85	4,50	2,40

Tab. 8: Integralintensitäten [cm^2] der verwen-
deten Interferenzen zur Gitterstörun-
gsbestimmung

Inter- ferenz- Komb.	Q_g	Q_u	Q	$\bar{u}_x^2 [\text{\AA}^2]$	$\bar{u}_x [\text{nm}]$
$\frac{(200)}{(112)}$	0,4548	0,4779	0,9517	-0,0152	-0,0120
$\frac{(200)}{(211)}$	0,6167	0,5864	1,0517	0,0064	0,0080
$\frac{(200)}{(302)}$	1,7087	1,6309	1,0477	0,0029	0,0054
$\frac{(200)}{(312)}$	1,3374	1,2666	1,0558	0,0022	0,0047
$\frac{(112)}{(211)}$	1,3560	1,2268	1,1053	0,0215	0,0147
$\frac{(112)}{(302)}$	3,7573	3,4120	1,1012	0,0074	0,0086
$\frac{(112)}{(312)}$	2,9407	2,6500	1,1097	0,0048	0,0069
$\frac{(211)}{(302)}$	2,7708	2,7811	0,9963	-0,0004	-0,0020
$\frac{(211)}{(312)}$	2,1687	2,1600	1,0040	0,0002	0,0015
$\frac{(302)}{(312)}$	0,7827	0,7766	1,0079	0,0009	0,0030

Tab. 9: Berechnete Störamplituden $\bar{u}_x$ aller Interferenzkombinationen für die 1 h-Probe

Inter- ferenz- Komb.	Q_g	Q_u	Q	$\bar{u}_x^2 [\text{\AA}^2]$	$\bar{u}_x [\text{nm}]$
$\frac{(200)}{(112)}$	0,4497	0,4779	0,9410	-0,0186	-0,0014
$\frac{(200)}{(211)}$	0,6258	0,5864	1,0672	0,0082	0,0091
$\frac{(200)}{(302)}$	1,6505	1,6309	1,0120	0,0007	0,0027
$\frac{(200)}{(312)}$	1,3411	1,2666	1,0588	0,0023	0,0048
$\frac{(112)}{(211)}$	1,3917	1,2268	1,1344	0,0271	0,0160
$\frac{(112)}{(302)}$	3,6703	3,4120	1,0757	0,0056	0,0075
$\frac{(112)}{(312)}$	2,9821	2,6500	1,1253	0,0054	0,0073
$\frac{(211)}{(302)}$	2,6374	2,7811	0,9483	-0,0063	-0,0079
$\frac{(211)}{(312)}$	2,1429	2,1600	0,9921	-0,0005	-0,0022
$\frac{(302)}{(312)}$	0,8125	0,7766	1,0462	0,0052	0,0072

Tab. 10: Berechnete Störamplituden $\bar{u}_x$ aller Interferenzkombinationen für die 4 h-Probe

Inter- ferenz- Komb.	Q_g	Q_u	Q	$\bar{u}_x^2 [\text{\AA}^2]$	$\bar{u}_x [\text{\AA}]$
$\frac{(200)}{(112)}$	0,4392	0,4779	0,9190	-0,0259	-0,0016
$\frac{(200)}{(211)}$	0,6172	0,5864	1,0525	0,0065	0,0081
$\frac{(200)}{(302)}$	1,7463	1,6309	1,0708	0,0042	0,0065
$\frac{(200)}{(312)}$	1,4762	1,2666	1,1655	0,0061	0,0078
$\frac{(112)}{(211)}$	1,4052	1,2268	1,1454	0,0292	0,0171
$\frac{(112)}{(302)}$	3,9765	3,4120	1,1652	0,0120	0,0110
$\frac{(112)}{(312)}$	3,3608	2,6500	1,2682	0,0108	0,0104
$\frac{(211)}{(302)}$	2,8229	2,7811	1,0150	0,0018	0,0042
$\frac{(211)}{(312)}$	2,3917	2,1600	1,1072	0,0059	0,0077
$\frac{(302)}{(312)}$	0,8453	0,7766	1,0885	0,0097	0,0985

Tab. 11: Berechnete Störamplituden $\bar{u}_x$ aller Interferenzkombinationen für die 8 h-Probe

1871	1872	1873	1874	1875	1876
1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00
1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00
1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00
1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00
1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00
1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00
1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00
1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00
1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00
1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00
1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00	1.100,00

Inter- ferenz- Komb.	Q_g	Q_u	Q	$\bar{u}_x^2 [\text{\AA}^2]$	$\bar{u}_x [\text{nm}]$
$\frac{(200)}{(112)}$	0,4338	0,4779	0,9077	-0,0300	-0,0173
$\frac{(200)}{(211)}$	0,6290	0,5864	1,0726	0,0089	0,0094
$\frac{(200)}{(302)}$	1,9060	1,6309	1,1687	0,0096	0,0098
$\frac{(200)}{(312)}$	1,3978	1,2666	1,1035	0,0039	0,0063
$\frac{(112)}{(211)}$	1,4500	1,2268	1,1819	0,0359	0,0190
$\frac{(112)}{(302)}$	4,3939	3,4120	1,2877	0,0193	0,0139
$\frac{(112)}{(312)}$	3,2222	2,6500	1,2159	0,0090	0,0095
$\frac{(211)}{(302)}$	3,0303	2,7811	1,0896	0,0102	0,0101
$\frac{(211)}{(312)}$	2,2222	2,1600	1,0288	0,0031	0,0056
$\frac{(302)}{(312)}$	0,7333	0,7766	0,9422	-0,0068	-0,0082

Tab. 12: Berechnete Störamplitude $\bar{u}_x$ aller Interferenzkombinationen für die 13 h-Probe

Interferenz-Komb.	Q_g	Q_u	Q	$\bar{u}_x^2 [\text{\AA}^2]$	$\bar{u}_x [\text{nm}]$
$\frac{(200)}{(112)}$	0,3922	0,4779	0,8207	-0,0606	-0,0240
$\frac{(200)}{(211)}$	0,5945	0,5864	1,0138	0,0017	0,0041
$\frac{(200)}{(302)}$	2,2000	1,6309	1,3489	0,0198	0,0141
$\frac{(200)}{(312)}$	1,8333	1,2666	1,4474	0,0148	0,0122
$\frac{(112)}{(211)}$	1,5162	1,2268	1,2358	0,0455	0,0213
$\frac{(112)}{(302)}$	5,6100	3,4120	1,6441	0,0379	0,0195
$\frac{(112)}{(312)}$	4,6750	2,6500	1,7641	0,0260	0,0161
$\frac{(211)}{(302)}$	3,7000	2,7811	1,3304	0,0337	0,0182
$\frac{(211)}{(312)}$	3,0833	2,1600	1,4274	0,0207	0,0144
$\frac{(302)}{(312)}$	0,8333	0,7766	1,0730	0,0080	0,0089

Tab. 13: Berechnete Störamplitude $\bar{u}_x$ aller Interferenzkombinationen für die 24 h-Probe

Einwaage Quarz [mg]	Einwaage Kieselglas [mg]	Quarz [%]	I_0	I	$\frac{I_0}{I}$	$\lg \frac{I_0}{I}$
4,00	0,00	100,00	82,0	37	2,22	0,3463
3,00	1,00	75,00	82,5	45	1,83	0,2624
2,00	2,00	50,00	83,0	55	1,51	0,1786
1,00	3,00	25,00	78,5	65	1,21	0,0824
0,50	3,50	12,50	89,0	81	1,10	0,0402
0,25	3,75	6,25	84,0	79	1,06	0,0265

Tab. 14: Quantitative ultrarotspektroskopische Bestimmung der amorphen SiO_2 -Phase (Eichkurve - Verfahren der maximalen Extinktion)

1870	1871	1872	1873	1874	1875
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000

Die in der Tabelle angegebenen Zahlen sind die durchschnittlichen jährlichen Erträge der Bergwerke in der Zeit von 1870 bis 1875.

1870	1871	1872	1873	1874	1875
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000
1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000

Die in der Tabelle angegebenen Zahlen sind die durchschnittlichen jährlichen Erträge der Bergwerke in der Zeit von 1870 bis 1875.

Mahl- dauer [h]	I_0	I	$\frac{I_0}{I}$	$\lg \frac{I_0}{I}$	Quarz [%]	amorphe SiO ₂ -Phase [%]
1	87,5	41,0	2,134	0,329	93	7
4	80,0	38,0	2,105	0,323	92	8
8	71,0	37,0	1,915	0,282	80	20
13	75,0	41,3	1,820	0,260	75	25
24	71,5	49,5	1,445	0,159	45	55
48	68,0	60,5	1,125	0,051	14	86
72	65,5	60,0	1,090	0,037	10	90
100	53,5	52,0	1,029	0,012	3	97
200	-	-	-	-	0	100
400	-	-	-	-	0	100

Tab. 14a: Quantitative ultrarotspektroskopische Bestimmung der amorphen SiO₂-Phase (Mahlproben - Verfahren der maximalen Extinktion)

Einwaage Quarz [mg]	Einwaage Kieselglas [mg]	Quarz [%]	Fläche [cm ²]
4,00	0,00	100,00	32,1
3,00	1,00	75,00	24,4
2,00	2,00	50,00	17,0
1,00	3,00	25,00	7,3
0,50	3,50	12,50	3,2
0,25	3,75	6,25	2,1

Tab. 15: Quantitative ultrarotspektroskopische Bestimmung der amorphen SiO₂-Phase (Eichkurve - Verfahren der integralen Extinktion)

Mahldauer [h]	Fläche [cm ²]	Quarz [%]	amorphe SiO ₂ -Phase [%]
1	-	-	- x)
4	29,15	91	9
8	26,50	82	18
13	26,00	79	21
24	13,80	43	57
48	2,50	8	92
72	2,20	7	93
100	0,50	2	98
200	-	0	100
400	-	0	100

x) nicht bestimmbar

Tab. 15a: Quantitative ultrarotspektroskopische Bestimmung der amorphen SiO₂-Phase (Mahlproben - Verfahren der integralen Extinktion)

Temp. in °C	Temp. in °F	$\frac{1}{T}$	$\frac{1}{T^2}$	$\frac{1}{T^3}$	$\frac{1}{T^4}$	$\frac{1}{T^5}$
10	50	0,1000	0,0100	0,0010	0,0001	0,00001
20	68	0,0500	0,0025	0,0001	0,000005	0,0000002
30	86	0,0333	0,0011	0,00003	0,000001	0,00000003
40	104	0,0250	0,0006	0,00001	0,0000002	0,000000005
50	122	0,0200	0,0004	0,000008	0,0000001	0,000000001
60	140	0,0167	0,0003	0,000004	0,00000005	0,0000000005
70	158	0,0143	0,0002	0,000002	0,00000001	0,0000000001
80	176	0,0125	0,0001	0,000001	0,000000005	0,00000000005
90	194	0,0111	0,0001	0,000001	0,000000001	0,00000000001
100	212	0,0100	0,0001	0,000001	0,000000001	0,00000000001

Table 1: Conversion factors for temperature and reciprocal temperature values.

Temp. in °C	Temp. in °F	$\frac{1}{T}$	$\frac{1}{T^2}$	$\frac{1}{T^3}$	$\frac{1}{T^4}$	$\frac{1}{T^5}$
10	50	0,1000	0,0100	0,0010	0,0001	0,00001
20	68	0,0500	0,0025	0,0001	0,000005	0,0000002
30	86	0,0333	0,0011	0,00003	0,000001	0,00000003
40	104	0,0250	0,0006	0,00001	0,0000002	0,000000005
50	122	0,0200	0,0004	0,000008	0,0000001	0,000000001
60	140	0,0167	0,0003	0,000004	0,00000005	0,0000000005
70	158	0,0143	0,0002	0,000002	0,00000001	0,0000000001
80	176	0,0125	0,0001	0,000001	0,000000005	0,00000000005
90	194	0,0111	0,0001	0,000001	0,000000001	0,00000000001
100	212	0,0100	0,0001	0,000001	0,000000001	0,00000000001

Table 2: Conversion factors for temperature and reciprocal temperature values.

Temp. in °C	Temp. in °F	$\frac{1}{T}$	$\frac{1}{T^2}$	$\frac{1}{T^3}$	$\frac{1}{T^4}$	$\frac{1}{T^5}$
10	50	0,1000	0,0100	0,0010	0,0001	0,00001
20	68	0,0500	0,0025	0,0001	0,000005	0,0000002
30	86	0,0333	0,0011	0,00003	0,000001	0,00000003
40	104	0,0250	0,0006	0,00001	0,0000002	0,000000005
50	122	0,0200	0,0004	0,000008	0,0000001	0,000000001
60	140	0,0167	0,0003	0,000004	0,00000005	0,0000000005
70	158	0,0143	0,0002	0,000002	0,00000001	0,0000000001
80	176	0,0125	0,0001	0,000001	0,000000005	0,00000000005
90	194	0,0111	0,0001	0,000001	0,000000001	0,00000000001
100	212	0,0100	0,0001	0,000001	0,000000001	0,00000000001

Table 3: Conversion factors for temperature and reciprocal temperature values.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
t_R	v_Z	P_{KA}	v_o	v_o	v_s	v	p	p_o	p/p_o	$\frac{p/p_o}{v(1-p/p_o)}$
[°C]	[ml]	[Torr]	[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[Torr]	[Torr]		

19,5	3,54	361	1,57	1,57	0,34	1,22	7,5	758	0,010	0,0081
20,7	5,49	361	1,87	3,45	2,48	0,97	55,0	760	0,072	0,0800
20,9	3,30	362	1,46	4,90	3,89	1,01	86,5	764	0,113	0,1254
21,0	2,69	362	1,19	6,09	5,06	1,03	112,5	752	0,150	0,1714
20,9	2,19	362	0,97	7,06	6,01	1,05	133,5	762	0,175	0,2013
20,8	1,90	362	0,84	7,90	6,86	1,04	152,5	764	0,200	0,2418
20,6	1,69	363	0,75	8,65	7,63	1,02	169,5	756	0,220	0,2760
20,3	1,86	363	0,83	9,47	8,37	1,10	186,0	748	0,250	0,3030
19,9	3,69	361	1,63	11,08	9,97	1,11	221,5	758	0,290	0,3674
19,5	2,77	361	1,23	12,33	11,18	1,15	248,5	754	0,330	0,4279
19,5	3,34	362	1,48	13,82	12,60	1,22	290,0	749	0,370	0,4826
20,2	2,65	362	1,17	14,99	13,77	1,22	306,0	756	0,400	0,5464

Tab. 16: Werte für BET-Messung (Ausgangsquarz)

19,9	2,44	362	1,08	1,08	0,05	1,04	1,0	762	0,001	0,0013
19,9	4,15	362	1,84	2,92	0,07	2,86	1,5	765	0,002	0,0006
19,8	4,68	362	2,08	5,00	0,14	4,86	3,0	760	0,004	0,0008
19,8	5,90	363	2,62	7,62	0,81	6,81	18,0	760	0,024	0,0036
19,5	5,19	363	2,31	9,93	2,30	7,64	51,0	763	0,061	0,0094
19,3	5,38	362	2,39	12,33	3,98	8,35	87,5	763	0,115	0,0155
19,1	6,13	362	2,73	15,05	5,92	9,14	131,5	763	0,172	0,0228
18,8	5,79	363	2,58	17,63	7,88	9,76	175,0	763	0,229	0,0305
18,6	5,97	363	2,66	20,29	9,97	10,32	221,5	767	0,289	0,0394
18,5	3,93	360	1,74	22,02	11,34	10,68	252,0	766	0,329	0,0459
18,3	4,17	360	1,84	23,87	12,74	11,13	283,0	767	0,369	0,0525
18,2	4,57	361	2,02	25,89	14,27	11,63	317,0	765	0,414	0,0608

Tab. 17: Werte für BET-Messung (1 h-Probe)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
t_R	v_Z	P_{KA}	v_o	v_o	v_S	v	p	p_o	p/p_o	p/p_o
[°C]	[ml]	[Torr]	[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[Torr]	[Torr]		$v(1-p/p_o)$
17,9	3,50	358	1,55	1,55	0,05	1,50	1,0	747	0,001	0,0009
17,6	5,93	358	2,62	4,17	0,11	4,05	2,5	752	0,003	0,0008
17,4	5,49	359	2,44	6,60	0,70	5,90	13,0	752	0,017	0,0030
17,3	5,04	360	2,24	8,84	1,67	7,18	37,0	746	0,050	0,0072
17,6	4,65	360	2,07	10,91	2,99	7,92	66,5	750	0,089	0,0123
18,7	5,76	359	2,54	13,45	4,82	8,64	107,0	743	0,143	0,0193
19,8	5,65	360	2,49	15,95	6,68	9,26	148,5	749	0,198	0,0267
20,4	5,03	361	2,22	18,17	8,44	9,73	187,5	749	0,250	0,0343
20,9	4,75	361	2,09	20,26	10,08	10,18	224,0	749	0,299	0,0419
21,1	3,57	362	1,58	21,84	11,30	10,54	251,0	746	0,337	0,0481
21,1	5,15	361	2,27	24,11	13,05	11,06	290,0	743	0,390	0,0579
20,7	4,76	362	2,11	26,21	14,65	11,57	325,5	747	0,436	0,0668

Tab. 18: Werte für BET-Messung (4 h-Probe)

18,9	4,36	361	1,94	1,94	0,02	1,91	0,5	752	0,001	0,0003
19,4	6,22	361	2,76	4,69	0,02	4,67	0,5	756	0,001	0,0001
19,7	5,38	362	2,39	7,08	0,09	6,99	2,0	756	0,003	0,0004
20,8	6,99	363	3,10	10,18	0,04	10,14	8,0	754	0,011	0,0011
21,8	4,99	361	2,19	12,37	0,88	11,49	19,5	759	0,026	0,0023
22,1	4,80	362	2,11	14,48	1,64	12,83	36,5	758	0,048	0,0040
22,0	4,96	362	2,18	16,67	2,70	13,97	60,0	760	0,079	0,0062
21,8	4,91	362	2,16	18,83	3,87	14,96	86,0	762	0,113	0,0085
21,4	4,54	363	2,01	20,84	5,11	15,73	113,5	760	0,149	0,0113
21,0	9,69	361	4,27	25,10	7,76	17,34	172,5	758	0,228	0,0170
20,9	8,72	362	3,85	28,96	10,26	18,70	228,0	762	0,299	0,0228
20,9	5,44	363	2,41	31,37	11,72	19,65	260,5	756	0,345	0,0270

Tab. 19: Werte für BET-Messung (13 h-Probe).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
t_R	v_Z	p_{KA}	v_o	v_o	v_g	v	p	p_o	p/p_o	p/p_o
[°C]	[ml]	[Torr]	[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[Torr]	[Torr]		$v(1-p/p_o)$

18,4	5,79	381	2,72	2,72	0,02	2,69	0,5	731	0,001	0,0003
18,5	8,49	382	3,99	6,71	0,74	5,97	16,5	746	0,022	0,0037
18,7	5,49	383	2,60	9,21	2,12	7,10	47,0	740	0,064	0,0094
18,9	3,88	384	1,83	11,05	3,24	7,80	72,0	735	0,098	0,0101
18,8	5,03	382	2,36	13,41	4,91	8,50	109,0	735	0,148	0,0205
18,7	3,17	382	1,49	14,90	6,01	8,89	133,5	737	0,181	0,0249
18,9	3,50	382	1,64	16,54	7,22	9,32	160,5	733	0,219	0,0301
18,8	3,36	383	1,58	18,12	8,41	9,71	187,0	732	0,256	0,0354
19,0	3,40	383	1,60	19,72	9,68	10,05	215,0	733	0,293	0,0413
19,1	2,73	384	1,29	21,01	10,59	10,44	235,0	728	0,323	0,0457
19,1	4,89	384	2,31	23,32	12,29	11,03	273,0	732	0,373	0,0540
19,2	3,19	384	1,50	24,82	13,05	11,77	290,0	734	0,395	0,0555

Tab. 20: Werte für BET-Messung (24 h-Probe)

23,1	3,64	387	1,70	1,70	0,02	1,68	0,5	725	0,001	0,0004
22,4	8,08	387	3,80	5,51	0,90	4,61	20,0	737	0,027	0,0061
22,2	5,32	387	2,50	8,01	2,48	5,53	55,0	737	0,075	0,0146
22,6	3,80	388	1,79	9,79	3,67	6,13	81,5	725	0,112	0,0206
22,8	3,11	388	1,46	11,26	4,70	6,56	104,5	731	0,143	0,0254
22,3	4,13	387	1,94	13,20	6,05	7,15	134,5	728	0,185	0,0317
21,7	4,44	387	2,09	15,30	7,49	7,80	166,5	742	0,224	0,0371
21,4	4,57	387	2,16	17,45	8,87	8,59	197,0	731	0,270	0,0430
21,0	4,18	388	1,98	19,43	10,15	9,28	225,5	731	0,309	0,0480
20,6	4,40	388	2,09	21,52	11,25	10,27	255,0	738	0,339	0,0499
20,2	4,95	385	2,33	23,85	13,01	10,84	289,0	738	0,391	0,0593
19,9	4,74	386	2,24	26,09	14,33	11,76	318,5	730	0,436	0,0659

Tab. 21: Werte für BET-Messung (48 h-Probe)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
t_R	v_Z	P_{KA}	v_o	v_o	v_S	v	p	p_o	p/p_o	$\frac{p/p_o}{v(1-p/p_o)}$
[°C]	[ml]	[Torr]	[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[Torr]	[Torr]		

22,0	7,30	362	3,23	3,23	0,02	3,21	0,5	762	0,001	0,0002
22,1	8,54	363	3,77	7,01	0,02	6,98	0,5	772	0,001	0,0001
22,0	8,55	364	3,79	10,79	0,09	10,70	2,0	770	0,003	0,0002
21,8	9,32	362	4,11	14,90	0,47	14,42	10,5	776	0,014	0,0009
21,4	7,65	363	3,38	18,28	1,22	17,06	27,0	772	0,035	0,0021
21,4	7,34	364	3,26	21,54	2,43	19,11	54,0	772	0,070	0,0039
21,5	8,21	362	3,62	25,06	4,05	21,01	90,0	772	0,117	0,0063
21,6	8,75	363	3,87	28,92	6,01	22,92	133,5	772	0,173	0,0091
21,6	6,91	363	3,06	31,98	7,58	24,40	168,5	772	0,218	0,0114
21,6	9,10	362	4,01	35,99	9,68	26,31	215,0	772	0,279	0,0147
21,7	6,27	363	2,77	38,76	10,94	27,83	243,0	767	0,317	0,0167
21,7	7,77	364	3,44	42,21	12,67	29,54	281,5	772	0,365	0,0124

Tab. 22: Werte für BET-Messung (100 h-Probe)

19,2	8,03	382	3,77	3,77	-	-	0	743	-	-
19,3	6,83	383	3,21	6,98	-	-	0	740	-	-
19,5	7,07	384	3,33	10,31	0,04	10,26	1,0	743	0,001	0,0001
20,6	8,19	383	3,83	14,14	0,11	14,03	2,5	743	0,003	0,0002
21,0	7,33	384	3,44	17,58	0,33	17,25	7,5	738	0,010	0,0006
21,0	7,26	385	3,41	20,99	0,83	20,16	19,0	738	0,026	0,0013
21,1	7,74	384	3,63	24,61	1,66	22,96	38,0	738	0,052	0,0024
20,8	7,54	385	3,55	28,16	2,83	25,32	65,0	738	0,088	0,0038
20,7	7,26	386	3,42	31,58	4,16	27,42	95,5	735	0,130	0,0054
20,0	7,22	384	3,40	34,98	5,53	29,44	127,0	731	0,174	0,0072
19,9	7,09	385	3,34	38,32	6,98	31,34	160,0	731	0,219	0,0089
19,9	7,80	385	3,68	42,00	8,63	33,37	198,0	726	0,273	0,0120

Tab. 23: Werte für BET-Messung (200 h-Probe)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
t_R	v_Z	p_{KA}	v_o	v_o	v_g	v	p	p_o	p/p_o	p/p_o
[°C]	[ml]	[Torr]	[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[Torr]	[Torr]		$v(1-p/p_o)$

19,1	7,61	382	3,58	3,58	-	-	0	743	-	-
18,9	7,85	383	3,70	7,28	0,02	7,25	0,5	743	0,001	0,0001
18,6	7,05	383	3,32	10,60	0,11	10,49	2,5	743	0,003	0,0003
18,7	7,31	380	3,42	14,02	0,49	13,53	11,0	745	0,015	0,0011
18,3	8,29	381	3,89	17,91	1,33	16,58	30,0	746	0,040	0,0025
18,4	7,11	382	3,34	21,25	2,77	18,48	62,5	743	0,084	0,0050
18,5	11,55	381	5,42	26,67	5,29	21,37	119,5	745	0,160	0,0089
19,2	4,48	382	2,10	28,77	6,34	22,43	143,0	745	0,191	0,0106
19,8	6,74	383	3,16	31,93	8,02	23,91	181,0	743	0,244	0,0140
20,0	6,15	382	2,88	34,81	9,50	25,30	214,5	743	0,287	0,0160
19,9	6,45	383	3,03	37,83	11,08	26,76	250,0	743	0,336	0,0190
19,8	4,32	383	2,03	39,86	12,12	26,74	273,5	743	0,368	0,0220

Tab. 24: Werte für BET-Messung (400 h-Probe)

Mahl- dauer [h]	a	b	c	v_m [ml]	Ein- wage [g]	spez. Oberfläche [m ² /g]
0	1,093	0,0050	219,6	0,91	5,00	0,78
1	0,122	0,0014	88,1	8,10	5,00	7,05
4	0,128	0,0010	129,0	7,75	5,00	6,74
13	0,071	0,0006	119,3	13,96	4,71	10,15
24	0,130	0,0012	109,3	7,62	3,00	11,05
48	0,125	0,0084	159,0	7,40	2,36	13,70
100	0,048	0,0009	54,3	20,40	4,18	21,20
200	0,043	0,0004	108,5	23,00	4,40	22,75
400	0,052	0,0005	105,0	19,04	2,70	30,60

Tab. 26: Berechnung der BET-Oberflächen der Mahlproben

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

Table 1. Results of the first series of experiments. The values are given in the following table.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

Table 2. Results of the second series of experiments. The values are given in the following table.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

- t_R = Zimmertemperatur
 v_z = zugegebene Stickstoffmenge
 p_{KA} = Druck der künstlichen Atmosphäre
 v_o = zugegebene Stickstoffmenge unter Normalbedingungen
 $v_s = p \cdot f$
 v_s = nicht adsorbierte Stickstoffmenge
 p = Gleichgewichtsdruck
 f = spezifisches Stickstoffvolumen (f wurden entsprechend der Einwaage und der Dichte der Proben der Eichkurve von Grund /64/ entnommen)
 $v = \sum v_o - v_s$ = adsorbierte Stickstoffmenge
 p_o = Sättigungsdruck des Adsorbates
 a = Richtungsfaktor der Adsorptionsisotherme
 b = Ordinatenabschnitt der Adsorptionsisotherme
 c = kalorische Größe; berechnet sich nach

$$c = \frac{a}{b} + 1$$

 v_m = das zur Ausbildung einer vollständigen 1-molekularen Schicht gebrauchte Stickstoffvolumen; berechnet sich nach $v_m = \frac{1}{b \cdot c}$

spez. Oberfl.

$$O \left[\frac{m^2}{g} \right] = \frac{4,35 \cdot v_m}{\text{Einwaage}} \quad (4,35 \frac{m^2}{ml} \text{ ist der Flächenbedarf pro ml Stickstoff, unter Berücksichtigung des Volumens und der Loschmidt'schen Zahl})$$

Tab. 25: Zusammenstellung und Erläuterungen der für die BET-Messung benötigten Rechensymbole

Mahldauer [h]	Dichte [g/cm ³]
0	2,628
13	2,576
24	2,552
48	2,450
72	2,367
100	2,334
200	2,290
400	2,235

Tab. 27: Dichte der Mahlproben

1. Die Aufgabe der Bergbauverwaltung ist es, die Bergbauindustrie zu fördern und zu schützen. Sie soll die Bergbauindustrie vor den Gefahren des Bergbaus schützen und die Bergbauindustrie zu einem sicheren und gesunden Betrieb bringen.

2. Die Bergbauverwaltung soll die Bergbauindustrie zu einem sicheren und gesunden Betrieb bringen. Sie soll die Bergbauindustrie vor den Gefahren des Bergbaus schützen und die Bergbauindustrie zu einem sicheren und gesunden Betrieb bringen.

3. Die Bergbauverwaltung soll die Bergbauindustrie zu einem sicheren und gesunden Betrieb bringen. Sie soll die Bergbauindustrie vor den Gefahren des Bergbaus schützen und die Bergbauindustrie zu einem sicheren und gesunden Betrieb bringen.

4. Die Bergbauverwaltung soll die Bergbauindustrie zu einem sicheren und gesunden Betrieb bringen. Sie soll die Bergbauindustrie vor den Gefahren des Bergbaus schützen und die Bergbauindustrie zu einem sicheren und gesunden Betrieb bringen.

5. Die Bergbauverwaltung soll die Bergbauindustrie zu einem sicheren und gesunden Betrieb bringen. Sie soll die Bergbauindustrie vor den Gefahren des Bergbaus schützen und die Bergbauindustrie zu einem sicheren und gesunden Betrieb bringen.

6. Die Bergbauverwaltung soll die Bergbauindustrie zu einem sicheren und gesunden Betrieb bringen. Sie soll die Bergbauindustrie vor den Gefahren des Bergbaus schützen und die Bergbauindustrie zu einem sicheren und gesunden Betrieb bringen.

7. Die Bergbauverwaltung soll die Bergbauindustrie zu einem sicheren und gesunden Betrieb bringen. Sie soll die Bergbauindustrie vor den Gefahren des Bergbaus schützen und die Bergbauindustrie zu einem sicheren und gesunden Betrieb bringen.

8. Die Bergbauverwaltung soll die Bergbauindustrie zu einem sicheren und gesunden Betrieb bringen. Sie soll die Bergbauindustrie vor den Gefahren des Bergbaus schützen und die Bergbauindustrie zu einem sicheren und gesunden Betrieb bringen.

9. Die Bergbauverwaltung soll die Bergbauindustrie zu einem sicheren und gesunden Betrieb bringen. Sie soll die Bergbauindustrie vor den Gefahren des Bergbaus schützen und die Bergbauindustrie zu einem sicheren und gesunden Betrieb bringen.

10. Die Bergbauverwaltung soll die Bergbauindustrie zu einem sicheren und gesunden Betrieb bringen. Sie soll die Bergbauindustrie vor den Gefahren des Bergbaus schützen und die Bergbauindustrie zu einem sicheren und gesunden Betrieb bringen.

Stärke	Werte
1	100
2	100
3	100
4	100
5	100
6	100
7	100
8	100
9	100
10	100

Löse- temperatur [°C]	20	40	60	70	75	80	85
13 h-Probe	40,0	36,8	155,6	171,2	176,0	184,4	182,7
48 h-Probe	71,2	228,0	324,4	337,2	354,8	358,2	357,1

Tab. 28: Gelöste SiO_2 -Menge [mg] in Abhängigkeit von der Löse-
temperatur (Laugung in 1 N Natriumhydroxid)

Mahl-dauer [h]	Lösezeit [min]						
	10	15	30	45	60	120	180
0	-	11	13	-	19	25	24
4	59	69	70	73	73	97	95
24	181	209	247	260	263	270	285
100	304	352	-	408	415	424	433

Tab. 29: Gelöste SiO_2 -Menge [mg] in Abhängigkeit von der Löse-
zeit (Laugung in 1 N Natriumhydroxid)

Mahl-dauer [h]	gelöste SiO_2 -Menge [%]	ungelöste SiO_2 -Menge [%]	Summe [%]
0	6,67	92,37	99,04
1	14,10	86,79	100,89
4	17,75	83,24	100,99
8	21,20	79,12	100,32
13	29,49	71,04	100,53
24	50,38	49,79	100,17
48	74,50	25,00	99,50
72	85,33	12,86	98,19
100	88,91	10,47	99,38
200	89,58	11,62	101,20
400	97,85	1,27	99,12

Tab. 30: Bestimmung der gelösten und ungelösten SiO_2 -
Menge in Abhängigkeit von der Mahldauer
(Laugung in 1 N Natriumhydroxid)

Eichlsg. [ml]	1	2	5	10	15	20	25	30
Eichlsg. [mg]	0,107	0,214	0,535	1,070	1,605	2,140	2,675	3,210
Absorption [%]	4,8	7,5	14,2	20,9	24,4	27,5	29,2	30,6

Tab. 31: Eichkurve zur fotometrischen Bestimmung der gelösten
 SiO_2 -Menge (Laugung in 0,1 N Salzsäure)

Einwaage [g]	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
gelöste SiO ₂ -Menge [%]	0,14	0,24	0,28	0,37	0,43

Tab. 32: Gelöste SiO₂-Menge in Abhängigkeit von der zur Laugung eingesetzten Substanzmenge (Laugung in 0,1 N Salzsäure)

Löse- temperatur [°C]	20	40	60	70	80
gelöste SiO ₂ -Menge [%] (13 h-Probe)	0,03	0,11	0,18	0,18	0,18
gelöste SiO ₂ -Menge [%] (24 h-Probe)	0,08	0,16	0,26	0,28	0,29

Tab. 33: Gelöste SiO₂-Menge in Abhängigkeit von der Lösetemperatur (Laugung in 0,1 N Salzsäure)

Lösezeit [min]		30		60		
Mahl- dauer [h]	Absorp- tion [%]	gelöstes SiO ₂ [mg]	gelöstes SiO ₂ [%]	Absorp- tion [%]	gelöstes SiO ₂ [mg]	gelöstes SiO ₂ [%]
0	2,8	0,086	0,02	3,5	0,133	0,03
1	7,3	0,485	0,10	10,0	0,806	0,16
4	9,0	0,695	0,14	13,0	1,175	0,24
13	11,2	0,934	0,19	14,6	1,414	0,28
24	14,5	1,418	0,28	20,0	2,410	0,48
72	16,3	1,685	0,34	20,9	2,675	0,53
100	17,7	1,950	0,39	21,5	2,810	0,56
400	22,2	3,130	0,63	24,0	3,875	0,78

Tab. 34: Bestimmung der gelösten SiO₂-Menge in Abhängigkeit von der Mahldauer (Laugung in 0,1 N Salzsäure)

1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0

Table 1: Results of the experiment. The values are given in the following table.

1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0

Table 2: Results of the experiment. The values are given in the following table.

1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0

Table 3: Results of the experiment. The values are given in the following table.

Lösezeit [min]		120		240		
Mahl- dauer [h]	Absorp- tion [%]	gelöstes SiO ₂ [mg]	gelöstes SiO ₂ [%]	Absorp- tion [%]	gelöstes SiO ₂ [mg]	gelöstes SiO ₂ [%]
0	1,0	0,267	0,05	6,5	0,505	0,10
1	4,9	1,310	0,26	15,5	1,660	0,33
4	6,9	1,840	0,37	21,0	2,950	0,59
13	9,4	2,520	0,50	24,0	3,880	0,78
24	14,9	3,980	0,80	30,0	6,420	1,29
72	16,8	4,500	0,90	29,5	6,950	1,39
100	17,0	4,550	0,91	29,8	7,220	1,44
400	19,5	5,240	1,04	31,5	8,050	1,61

Tab. 34: Bestimmung der gelösten SiO₂-Menge in Abhängigkeit von der Mahldauer (Laugung in 0,1 N Salzsäure)

Einwaage Cristobalit/ Quarz [mg]	Cristobalit/ Quarz [%]	$(\lg \frac{I_0}{I})_{C=E_C}$	$(\lg \frac{I_0}{I})_{Q=E_Q}$	ΔE
0,00/4,00	0,0/100,0	0,0000	0,2577	-0,2577
0,25/3,75	6,2/ 93,8	0,0128	0,2405	-0,2277
0,50/3,50	12,5/ 87,5	0,0253	0,2330	-0,2077
1,00/3,00	25,0/ 75,0	0,0374	0,1523	-0,1149
2,00/2,00	50,0/ 50,0	0,1206	0,0934	+0,0272
3,00/1,00	75,0/ 25,0	0,2253	0,0531	+0,1722
4,00/0,00	100,0/ 0,0	0,3075	0,0000	+0,3075

Tab. 35: Quantitative ultrarotspektroskopische Bestimmung des Cristobalits (Eichkurve)

Mahl- dauer [h]	$(\lg \frac{I_0}{I})_{C=E_C}$	$(\lg \frac{I_0}{I})_{Q=E_Q}$	ΔE	Cristobalit [%]
1	0,1239	0,3139	-0,1900	13
8	0,1703	0,2405	-0,0702	35
13	0,1931	0,1644	+0,0287	50
24	0,2625	0,1206	+0,1419	69
48	0,2742	0,0334	+0,2408	88
72	0,2810	0,0212	+0,2598	90
100	0,2405	0,0000	+0,2405	88
200	0,2601	0,0000	+0,2601	90
400	0,2577	0,0000	+0,2577	90

Tab. 36: Quantitative ultrarotspektroskopische Bestimmung des Cristobalits (Mahlproben)

Quarz/Cristobalit [%]	I_Q	I_C	$\frac{I_Q}{I_C}$
25/75	5,40	13,80	0,391
50/50	10,28	9,67	1,063
65/35	11,60	6,00	1,933
75/25	13,70	4,55	3,012
90/10	18,75	2,00	9,375

Tab. 37: Quantitative röntgenographische Bestimmung des Cristobalits
(Eichkurve)

Mehldauer [h]	I_Q	I_C	$\frac{I_Q}{I_C}$	Cristobalit [%]
1	15,50	3,20	4,84	16
8	12,20	4,65	2,62	28
13	9,55	6,30	1,52	41
24	7,50	9,37	0,80	57
48	1,85	12,05	0,15	89
72	1,00	12,70	0,08	93
100	0,70	14,00	0,05	96
200	0,85	14,67	0,06	95
400	0,65	14,40	0,05	96

Tab. 38: Quantitative röntgenographische Bestimmung des Cristobalits
(Mehlproben)