

14. Cristobalit aus einem Schmelzofen.

Von

Gunnar Pehrman.

Dr.-Ing. B. TROBERG sandte im Frühjahr 1948 dem Verfasser eine Probe eines weissen, asbestähnlichen Minerals, das in einem Ofen für Herstellung von Schlackenwolle («Vulkanvadd») in den Fabriken von Vuoksenniska Aktiengesellschaft in Virasoja, Finnland, sich gebildet hatte. Zugleich teilte Dr. TROBERG Folgendes mit: Als Rohstoff für die Herstellung der Schlackenwolle wird Hochofenschlacke unter Zusatz von saureren Bestandteilen, wie andere Schlacken, Sand usw. benutzt. Das Gemisch wird in einem Lichtbogenofen bei etwa 1500° geschmolzen. Der Ofen wird mit Wechselstrom von 50 Per. zwischen einer Kohlenelektrode und dem Ofenboden von Kohlenstampfmasse getrieben. Bei einer längeren Betriebszeit entsteht an dem Boden eine Eisenscholle mit nachstehender Zusammensetzung:

Fe	ca. 93 %
C	ca. 2,2 %
Si	2—3 %
S	ca. 0,5 %

Ausserdem enthält das Eisen kleinere Mengen von Cr, Mo, Ca etc. So lange das Schmelzen vor sich geht, ist diese Eisenscholle flüssig und bedeckt den Ofenboden. Bei einer Umstellung des Ofens wurde die erstarrte Eisenmasse herausgerissen. Unter dieser wurde dann das fragliche Mineral entdeckt. Unter der Mitte der Eisenscholle, wo die Hitze am grössten war, bildete das Mineral eine etwa 2 cm dicke Schicht, die nach den Rändern allmählich dünner, bis < 1 cm, wurde. Das Mineral ist weiss und faserartig mit den Fasern senkrecht zu der Oberfläche der Eisenscholle orientiert. Im Mineral ist senkrecht zur Faserung eine Schichtung zu beobachten, die wahrscheinlich durch Abbruch im Betrieb des Ofens entstand. Die chemische Zusammensetzung des Minerals ist:

SiO ₂	98,40 %
CaO	0,85 %
FeO	0,68 %
Al ₂ O ₃	0,35 %
C	0,20 %
	<hr/>
	100,48 %

Der Analyse nach zu urteilen ist das Mineral irgend eine Modifikation von SiO_2 .

Eine nähere Untersuchung des Minerals wurde unternommen. Splitterchen desselben parallel den Fasern waren unter dem Mikroskop schwach doppelbrechend mit gerader Auslöschung und γ in der Faserrichtung. Das Mineral war gitterlamelliert parallel und senkrecht zu den Fasern. Die Lamellen waren isotrop. Der Brechungsindex wurde nach der Immersionsmethode zu $1,477 \pm 0,001$ in Na-Licht bestimmt. Die Doppelbrechung ist zu klein, um eine Bestimmung beider Indices nach dieser Methode zu gestatten. Mit Berek's Kompensator erhält man für die Doppelbrechung den Wert 0,001 (Na-Licht).

In Dünnschliffen parallel den Fasern war die Lamellierung nicht in gleich hohem Grad hervortretend wie in Splitterchen. Das Aggregat ist aus Schichten paralleler Fäden aufgebaut. Einige von diesen Schichten waren isotrop. Dickere Anschnitte waren schwach gelb und deutlich pleochroitisch mit $\gamma > \alpha$. Schnitte senkrecht zu den Fasern zeigten, dass diese ausserordentlich dünn waren. Diese Schnitte waren isotrop. Niemals konnte ein Achsenbild wahrgenommen werden. Dies beruht wohl auf der geringen Doppelbrechung und der nicht streng parallelen Orientierung der Fäden.

Nach Kochen, um die Luft der Poren zu beiseitigen, wurde die Dichte des Minerals nach der Schwebemethode zu 2,354 ($T = 22^\circ$) bestimmt.

Ein Röntgendiagramm wurde mit Drehkamera und CuK-Strahlung aufgenommen. Die Drehachse war parallel zu der Faserrichtung. Das Resultat war ein typisches Faserdiagramm mit sowohl Schichtlinien als Debye-Kurven. Das Schichtdiagramm ergab $4,9 \pm 0,2 \text{ \AA}$ als Einheitsabstand in der Richtung der Fasern. Nach JAY ist für Tiefcristobalit $a_0 = 4,9615 \text{ \AA}$.

Aus den Debye-Kurven wurden die »d«-Werte erhalten, vgl. Tabelle I. Die am stärksten hervortretenden Linien geben $d = 4,03, 2,49$ und $2,83 \text{ \AA}$. Nach »American Soc. for Testing Materials: Alphabetic Index of X-Ray Diffraction Patterns« sind die entsprechenden Werte des Tiefcristobalits

Tabelle I.

CuK Strahlung	A	B
	d	d
β	3,999 \AA	—
α	4,033	4,035 \AA
α	3,612	3,462
α	3,115	3,126
α	2,826	2,845
α	2,490	2,485
α	2,028	2,020

- A. Das Mineral aus dem Vuoksenniska-Ofen.
 B. Cristobalit, Crater Lake, nach GRUNER.

4,03, 2,48 und 2,83 Å. Auch die übrigen »d«-Werte unseres Minerals stimmen mit denen des Tiefcristobalits überein, vgl. Tabelle I. Bei Pulveraufnahmen kommt natürlich eine grössere Anzahl von Linien zum Vorschein.

Diese Untersuchung ergibt also, dass das Mineral von Vuoksenniska Tiefcristobalit ist. Ein Widerspruch besteht doch zwischen den optischen und den röntgenographischen Beobachtungen, indem die Faserrichtung nach jenen die c-Achse wäre, nach diesen aber die a-Achse. Wenn die Faserichtung c-Achse wäre, würde das Mineral optisch positiv sein, während der Cristobalit negativ ist. Die Isotropie der Schnitte senkrecht zu den Fasern kann doch vielleicht nur scheinbar und eine Folge der geringen Dimensionen der Fasern sein. Ist die Faserachse die a-Achse, so wäre es möglich, die isotropen Lamellen und Schichten in Schnitten parallel mit den Fasern zu erklären: einige Gruppen von Fasern wären mit der c-Achse senkrecht zum Schnitte orientiert.

Der Brechungsexponent des Minerals (1,477) ist kleiner als der gewöhnlich in Cristobalit (1,482—1,489) beobachtete. Dies kann zum Teil von den fremden Beimengungen verursacht sein. Diese erklären die Gelbfärbung des Minerals. HEDVALL und SJÖMAN haben gezeigt, dass Cristobalit nach Erhitzen mit Fe_2O_3 zu 1300° schwach gelb wird und 0,1 % Fe_2O_3 enthält.

Auch die Doppelbrechung (0,001) des Minerals ist kleiner als gewöhnlich in Cristobalit (0,003—0,007).

Es ist doch wahrscheinlich, dass nicht fremde Beimengungen, sondern eher der faserige Charakter die abweichende Licht- und Doppelbrechung des Cristobalits von Vuoksenniska verursacht. SOSMAN hebt hervor, dass der scheinbare Brechungsexponent des feinkristallinen Cristobalits sehr niedrige Werte annehmen kann. Er behauptet, dass ein niedriger scheinbarer Brechungsquotient nicht den kristallinen Partikeln eigen ist, sondern einen Mittelbrechungsexponent eines Aggregats von Kristallen und Luft- und Vacuumräumen ausmacht. Diese wären zu klein um im Mikroskop beobachtet werden zu können. Er hebt auch hervor, dass aus demselben Grunde feinkörniger Cristobalit bisweilen fälschlicher Weise als isotrop angenommen wird. Die Isotropie in Schnitten senkrecht zur Faserachse unseres Cristobalits wäre also von diesem Umstand abhängig und nicht davon, dass die Faserachse mit der c-Achse parallel wäre.

Der Cristobalit von Vuoksenniska erinnert an Lussatit infolge des positiven optischen Charakters der Längsrichtung. Nach NOVAK ist Lussatit ein faseriger Cristobalit mit γ in der Längsrichtung. WASHBURN und NAVIAS (nach SOSMAN) geben an, dass der durch Erhitzen von Chalzedon entstandene Cristobalit einen ungewöhnlich niedrigen Brechungsexponenten (1,456—1,470) hat.

Bei einer thermischen Analyse wurde beim Erhitzen des Cristobalits von Vuoksenniska eine endothermale Umwandlung bei 230° beobachtet. Beim Abkühlen stellte sich eine entsprechende Zustandsveränderung bei 220° ein.

Nach WINCHELL tritt die Umwandlung Tiefcristobalit \rightleftharpoons Hochcristobalit bei 198—240° bei steigender Temperatur, bei 275—220° bei fallender ein.

Wahrscheinlich entstand der Cristobalit von Vuoksenniska aus dem Si der Eisenscholle. Durch Diffusion wäre das Si aus dem Eisen ausgewandert und durch O oder Kohlenoxyde der Kohlenstampfmasse oxydiert. Denn der Cristobalit muss doch nach der Verfestigung des Eisens auskristallisiert sein. Andrenfalls wäre das leichtere Mineral im Ofen emporgeschwommen und hätte sich mit der Schlacke vereinigt. Hier läge also eine Diffusion im festen Zustande vor. Das Vermögen der Eisenkristalle, Siliciumatome einzubauen nahm zusehends mit sinkender Temperatur ab.

Die vorliegende Untersuchung ist im Mineralogisch-Geologischen Institut in Uppsala ausgeführt. Ich benutze diese Gelegenheit, dem Herrn Direktor des Instituts, Professor ERIK NORIN, meinen besten Dank auszusprechen.

Åbo, Juli 1948.

Literatur.

- GRUNER, JOHN W., Cristobalite in bentonite. *The Am. Min.* 25, S. 587, 1940.
HEDVALL, J. A. und SJÖMAN, P., Über die Bedeutung kristallographischer Umwandlung der Kieselsäure für ihre Reaktionsfähigkeit im festen Zustande. *Z. Elektrochem.*, 37, S. 130, 1931.
JAY, A. H., The X-ray pattern of lowtemperature cristobalite. *Min. Mag.* 27, S. 54, 1944.
NOVAK, JINI, Cristobalite from the serpentine of western Morava. *Ref. Min. Abstr.* 5, S. 476, 1934.
SOSMAN, ROBERT B., *The properties of silica.* New York 1927.
WINCHELL, A. N., *The microscopic characters of artificial inorganic solid substances or artificial minerals.* New York 1931.
-