

Die Struktur des Hochquarzes

Von HEINRICH ARNOLD

Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg

(Eingegangen am 20. Juli 1962)

Abstract

The structure of high quartz was determined applying the space groups $P6_22$ (or $P6_42$) and, under supposition of twinning, $P3_12$ (or $P3_22$) at 650°C . The Wyckoff structure could be refined to 25% for relative mean deviation C . intensities ($R \sim 16.2\%$). Assuming a submicroscopic twinning of low quartz lead to 19.3% mean deviation ($R \sim 12.6\%$). Therefore must be assumed that high quartz is submicroscopically twinned according low-quartz symmetry.

Auszug

Die Struktur des Hochquarzes wurde unter Zugrundlegung der Raumgruppen $P6_22$ (oder $P6_42$) und, bei Annahme von Verzwilligung, der Raumgruppen $P3_12$ (oder $P3_22$) bei 650°C bestimmt. Die Wyckoff-Struktur konnte bis 25% für die mittlere Schwankung der Intensität verfeinert werden ($R \sim 16,2$). Unter Annahme einer submikroskopischen Verzwilligung von Tiefquarz konnte dagegen $19,3\%$ mittlere Abweichung erreicht werden ($R \sim 12,6\%$). Es muß daher angenommen werden, daß Hochquarz eigentlich submikroskopisch verzwilligter Tiefquarz ist.

GIBBS¹ und WYCKOFF² untersuchten die Struktur des Quarzes oberhalb seines Umwandlungspunktes bei 573°C überwiegend mit Hilfe von Laue-Aufnahmen. Aus kristallgeometrischen Überlegungen folgerten sie, daß die hexagonale Symmetrie durch den Übergang in die Raumgruppe $D_6^4-P6_22$ erreicht wird. Die Atomlagen der Struktur des Tiefquarzes (Raumgruppe $D_3^4-P3_121$) sollen dabei in die entsprechenden höher symmetrischen Punktlagen der Raumgruppe D_6^4 übergehen. Dieses Strukturmodell

¹ R. E. GIBBS, Structure of α -quartz. Proc. Roy. Soc. [London] A **110** (1926) 443–455.

² R. W. G. WYCKOFF, The crystal structure of the high temperature (β -)modification of quartz. Amer. J. Sci. [5] **11** (1926) 101–112; Kriterien für hexagonale Raumgruppen und die Kristallstruktur von β -Quarz. Z. Kristallogr. **63** (1926) 507–537.

läßt nur schwer die Messungen der spezifischen Wärme³ deuten, die schon bei wesentlich tieferen Temperaturen ($\sim 400^\circ\text{C}$) in einem anormalen Anstieg die beginnende Umwandlung andeutet.

Die Struktur eines Quarzes, angeblich von Minas Goyaz aus Brasilien, wurde bei 650°C bestimmt. Die Intensitäten von Schwenk- und Drehaufnahmen wurden photometriert und der Mittelwert von 6 bis 18 Messungen wurden endgültig für die Strukturbestimmung verwendet. Die Strukturbestimmung wurde zunächst mit isotropen Temperaturfaktoren durchgeführt, bei der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Die Rechnung ergab für die Si-Atome die von WYCKOFF angegebene Punktlage. Bezüglich der O-Atome mußte jedoch die hochsymmetrische Punktlage aufgegeben werden. Um die scheinbare Symmetrie D_6^4 aufrecht erhalten zu können, wurden folgende Modelle in Betracht gezogen. Die zu hohe Symmetrie des Beugungsbildes wird erreicht durch:

1. statistische Besetzung zweier Punktlagen durch ein O-Atom. Dabei bleibt im statistischen Sinne die Raumgruppensymmetrie D_6^4 erhalten und für die Intensitäten ergibt sich kein verschiedenes Beugungsbild, sofern man nur die Integralintensität der scharfen Reflexe betrachtet.

2. durch Verzwillingung in großen Bereichen; die Intensitäten in den scharfen Reflexen dürfen in diesem Fall inkohärent addiert werden.

Tabelle 1. *Parameter und Temperaturfaktoren des Hochquarzes*

in der Aufstellung nach $D_3^4-P3_121$ der „International Tables“, Si in a , O in c , für die Modelle: a) submikroskopisch verzwillingter Tiefquarz, b) Hochquarz nach WYCKOFF.

a) Hochquarz D_3^4 , nach Dauphinéer Gesetz verzwillingt, $\frac{\Sigma I}{\Sigma I} = 0,193$

O:	$x = 0,427_5$	$y = 0,187_4$	$z = 0,128_7$
	$\beta_{11} = 0,0037$	$\beta_{22} = 0,0037$	$\beta_{33} = 0,0179$
	$\beta_{12} = 0,001$	$\beta_{13} = -0,001$	$\beta_{23} = 0,0003$
Si:	$u = 0,499_9$		$z = 1/3$
	$\beta_{11} = 0,0033$	$\beta_{22} = 0,0033$	$\beta_{33} = 0,0025$
	$\beta_{12} = 0,0012$	$\beta_{13} = -0,0024$	

b) Hochquarz D_6^4 in gleicher Aufstellung, $\frac{\Sigma I}{\Sigma I} = 0,248$

O:	$u = x = 0,424_6$	$(y = u/2)$	$z = 1/6$
	Temperaturfaktor nicht positiv definit:		
	$\beta_{11} = 0,0001$		$\beta_{33} = 0,0967$
	$\beta_{12} = -0,0078$	$\beta_{13} = -0,0010$	
Si:	$u = 1/2$		
	$\beta_{11} = 0,0033$	$\beta_{22} = 0,0033$	$\beta_{33} = 0,0025$

³ H. MOSER, Messungen der spezifischen Wärme von Ag, Ni, β -Messing, Quarz, Kieselglas zwischen 50° und 700°C . Physik. Z. **37** (1936) 737–753.

Das zweite Modell erlaubt die bessere Übereinstimmung mit den Meßwerten. Unter der Annahme einer Dauphinéer Verzwillingung ($F_{hkl}^2 + F_{h\bar{k}l}^2$) konnte die Struktur für 89 unabhängige Reflexe mit einer mittleren Abweichung von 19,3% für die Intensitäten berechnet werden. Das entspricht einem R -Faktor von 12,6%. Hierbei wurde der Reflex (10 $\bar{1}$ 1) wegen starker Extinktion nicht berücksichtigt. Das Wyckoffsche Modell konnte nur bis 24,8% mittlere Abweichung der Intensität verfeinert werden. Als weiterer Beweis für die Richtigkeit der Vorstellung einer submikroskopisch verzwillingten Struktur kann der Umstand gelten, daß die individuellen Temperaturfaktoren für die O-Atome der Wyckoffschen Struktur sich bei der Verfeinerung als nicht positiv definit erwiesen. Die Ergebnisse der Strukturanalyse zeigt Tabelle 1. Dabei ist zu bemerken, daß β_{12} und β_{13} für die O-Atome im Falle der Verzwillingung nicht mit dem Verfahren der kleinsten Quadrate verfeinert werden konnten, da sich die Zwillinglagen überlappen.

Es ergibt sich also, daß die Struktur des Hochquarzes aus der Struktur des Tiefquarzes durch Zwillingsbildung über große Bereiche hervorgeht. Möglicherweise spielen dabei Verunreinigungen und die von PFENNINGER und LAVES⁴ beschriebenen Kanäle $\perp c$ eine Rolle.

Die Anregung zu dieser Arbeit erhielt ich von Herrn Prof. H. JAGODZINSKI. Ihm sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Hilfsmittel sei an dieser Stelle herzlichst gedankt.

⁴ H. H. PFENNINGER und F. LAVES, Defektkanäle in der optischen Achse von Quarzkristallen. *Naturwissenschaften* **48** (1961) 23.