

Optische Beobachtung der Umwandlung von Cristobalitkristallen und statistische Auswertung

Von O. KRISEMENT und G. TRÖMEL

Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf
(Z. Naturforschg. 14 a, 685—686 [1959]; eingegangen am 18. April 1959)

Cristobalit hat ähnlich wie die anderen kristallinen Modifikationen des SiO_2 , Quarz und Tridymit, eine Umwandlung des Kristallgitters von der Hochtemperaturform (α -Cristobalit) in die Tieftemperaturform (β -Cristobalit). Bei ihr findet eine gegenseitige Verlagerung und Verdrehung der SiO_4 -Tetraeder statt. Die Umwandlung ist ähnlich den Martensitumwandlungen von Metallkristallen. Sie erfolgt im einzelnen Kristall sehr schnell und ist mit einer Hysterese verknüpft.

Die $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung hängt sowohl in ihrem Ablauf als in der Temperaturlage von Verunreinigungen des Cristobalits durch eingelagerte Fremdatome und von Gitterstörungen ab^{1, 2}. Sie wird vielfach zur Beurteilung der „Güte“ des Cristobalits herangezogen. Um diese Zusammenhänge genauer verstehen zu können, wurde die Umwandlung an Pulverproben mikrokalorimetrisch untersucht^{3, 4}. Die Ergebnisse lassen sich durch eine Mengenfunktion darstellen, die angibt, welcher Bruchteil einer aus vielen Kristallen bestehenden Probe umgewandelt ist. Es zeigte sich, daß die Mengenfunktion eine reine Temperaturfunktion ist: $M = M(T)$ und daß die Mengenzunahme $M'(T) = dM(T)/dT$ durch eine Gaußsche Glockenkurve beschrieben wird, die durch Angabe der zu ihrem Maximum gehörenden Temperatur T^* und ihrer Halbwertsbreite B eindeutig festgelegt ist. Für die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung und die $\beta \rightarrow \alpha$ -Rückumwandlung ergeben sich zwei Temperaturen $T^* = T_u$ und $T^* = T_0$. Die Halbwertsbreite war bei Umwandlung und Rückumwandlung derselben Probe stets die gleiche. Die Differenz $T_0 - T_u$ gibt die Größe der Hysterese an. Verschiedene reinste Cristobalitproben zeigten eine Abhängigkeit der Größen T_0 , T_u (und teilweise B) von der Temperatur, bei der die Kristallisation des Cristobalits aus einem Gel erfolgt war.

Die mikrokalorimetrischen Versuche sagen nichts über die Umwandlung eines Einzelkristalls, sondern nur über die Umwandlung einer Kristallgesamtheit etwas aus. Insbesondere konnte für folgende Versuche keine rechte Erklärung gefunden werden: Nach der teilweisen $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung (etwa 50%) einer Probe wurde erneut erwärmt und die Rückumwandlung gemessen. Nach entsprechender Normierung ergab sich dieselbe Mengenfunktion wie bei einer vorher vollständig umgewandelten Probe. Dieses Ergebnis ist nicht leicht zu verstehen, da man sich normalerweise vorstellen würde, daß durch die teilweise Umwandlung eine Auswahl der Cristobalitkristalle bezüglich der Temperatur ihrer Rückumwandlung eingetreten ist. Das ist aber offenbar nicht der Fall.

¹ V. G. Hill u. R. Roy, J. Amer. Cer. Soc. (Ceramic Abstracts), **41**, 532 [1958].

² O. W. Flörke, Ber. Dt. Keram. Ges. **32**, 369 [1955].

Genauerer Aufschluß kann hier nur eine Beobachtung der Umwandlungstemperaturen der einzelnen Kristalle liefern. Da β -Cristobalit doppeltbrechend ist, bot sich eine Untersuchung mit einem Heiztischmikroskop im polarisierten Licht an. Von dem gleichen Cristobalit, dessen Umwandlung mikrokalorimetrisch gemessen worden war, wurden die Umwandlungstemperaturen von jeweils etwa 200 Einzelkristallen ermittelt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

a) Jeder einzelne Kristall hat zwei feste Umwandlungstemperaturen, nämlich T_u' für die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwand-

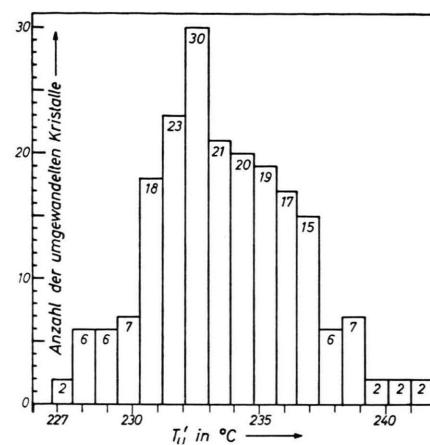


Abb. 1. Umwandlungstemperaturen T_u' von 203 Einzelkristallen.

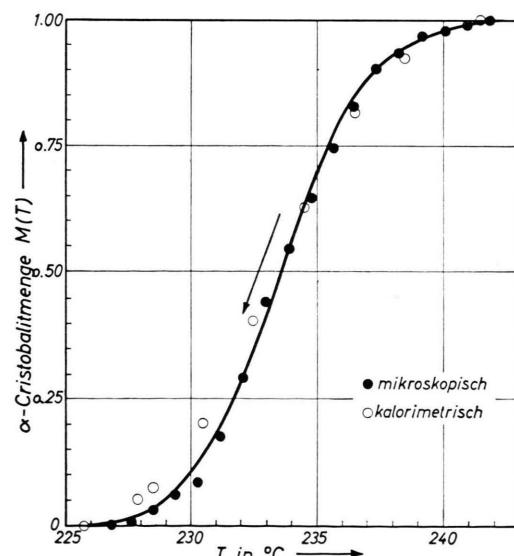


Abb. 2. Mengenkurve der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung. Mikroskopisch ermittelte Werte nach Abb. 1 im Vergleich mit mikrokalorimetrisch bestimmten Werten.

³ O. KRISEMENT, H. SCHÄDLER, G. TRÖMEL u. K. H. OBST, Arch. Eisenhüttenw. **28**, 523 [1957].

⁴ G. TRÖMEL u. O. KRISEMENT, Tonindustrie-Z. **6**, 188 [1959].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht:
Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

lung und T_0' für die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung. Das wurde durch häufig wiederholte Hin- und Rückumwandlung festgestellt. Die kleinste, in einer großen Anzahl von Kristallen beobachtete Hysterese $T_0' - T_u'$ betrug noch einige °C.

b) Die Umwandlung der Einzelkristalle, die im Mittel einen Durchmesser von $5\text{ }\mu$ hatten, erfolgte in kürzerer Zeit als 10^{-1} sec. Diese Tatsache wurde durch Filmaufnahmen belegt.

c) Die Temperaturen T_0' und T_u' einer großen Anzahl von Kristallen (~ 200) sind nach einer GAUSS-Kurve verteilt. Diese GAUSS-Verteilung entspricht der mikrokalorimetrisch gemessenen Mengenzunahme $dM(T)/dT$. Beide Verfahren lieferten übereinstimmende Mengenkurven. In Abb. 1 ist die Verteilung der Temperaturen

T_u' für eine Gesamtheit von 203 Kristallen dargestellt. Die daraus abgeleitete Mengenkurve ist zusammen mit dem Ergebnis der mikrokalorimetrischen Messung in Abb. 2 wiedergegeben.

d) Zwischen den Temperaturen T_0' und T_u' einer Kristallgesamtheit besteht keine Korrelation. Das bedeutet:

Greift man aus einer Kristallgesamtheit alle diejenigen Kristalle heraus, die im Temperaturintervall ΔT um T_u' ihre $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung haben, so ist die Verteilung der Temperaturen T_0' ihrer $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung unabhängig von T_u' . Ganz entsprechend verteilen sich die T_u' -Temperaturen derjenigen Kristalle, die in ΔT um T_0' von der β -Form in die α -Form umwandeln, stets in der gleichen Weise unabhängig von T_0' .

Kalium-Argon-Alter einiger Tektite

Von W. GENTNER und J. ZÄHRINGER

Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg
(Z. Naturforschg. 14 a, 686—687 [1959]; eingegangen am 15. Mai 1959)

Tektite sind eine Gruppe von Gläsern, die über größere Gebiete verstreut in jüngeren Formationen gefunden werden. Sie besitzen eine eigenartige Struktur und ihre chemische Zusammensetzung unterscheidet sich deutlich von den vulkanischen Gläsern. Man zweifelt deshalb an ihrer irdischen Herkunft und ordnet sie bisweilen als Glasmeteorite ein.

In den letzten Jahren erschienen mehrere Arbeiten, die sich mit ihrer Entstehung beschäftigten (Geochim. Cosmochim. Acta Vol. 14: Symposium on Tektites). EHMANN und KOHMAN¹ konnten kleinste Mengen der radioaktiven Isotope Al^{26} und Be^{10} nachweisen, was für eine außerirdische Herkunft der Tektite spricht. Sie geben als Altersgrenzen für Australite $< 0,5 \cdot 10^6$ a und für Moldavite $> 3 \cdot 10^6$ a an.

Ferner versuchte man, Uran-Blei-Alter² und Rubidium-Strontium-Alter³ an Tektiten zu messen. Mit keiner dieser Methode konnten jedoch radioaktive Zerfallsprodukte nachgewiesen werden.

Mit Kalium-Argon-Messungen konnten bisher nur obere Alterswerte bestimmt werden. SUESS, HAYDEN und INGHAM⁴ fanden für Australite eine obere Grenze von $32 \cdot 10^6$ a und für Philippinitate von $10 \cdot 10^6$ a, während GERLING und YASCHENKO⁵ als obere Grenze für Moldavite $< 3,1 \cdot 10^6$ a, für Indochinitate $< 4,6 \cdot 10^6$ a und für Philippinitate $< 12 \cdot 10^6$ a angeben.

Durch die Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit unserer Massenspektrometer war es uns jetzt möglich, die K-Ar-Alter von verschiedenen Tektiten zu bestimmen. Es standen uns Proben von Moldavitaten, Indochiniten,

Billitoniten und Australiten zur Verfügung, die wir durch die freundliche Unterstützung von Professor RAMDOHR erhielten.

Wir erhitzten ungefähr 1 g je Probe in einem Molybdäntiegel im Ultrahochvakuum auf 1600 °C und reinigten die entweichenden Gase nach schon früher beschriebenen Methoden^{6,7}. Mit einem empfindlichen Massenspektrometer bestimmten wir die Argonmenge und seine Isotopenzusammensetzung.

In Tab. 1 sind Argongehalt, Kaliumgehalt und die Alterswerte der vier verschiedenen Tektite zusammengestellt. Zur Berechnung des Alters wurde für den K-Zerfall das Verzweigungsverhältnis 0,123 und eine Halbwertszeit von $1,30 \cdot 10^9$ a verwendet. Bei den Moldaviten und Australiten wurden je 2 Proben verschiedener Tektite gemessen, deren Argongehalt auf 5% bzw. 10% übereinstimmt.

	Gehalt an A^{40}	Kaliumgehalt	Alter
Australit	$0,35 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$	1,54%	$0,58 \cdot 10^6$ a
Billitonit	0,44	2,11	0,53
Indochinit	0,49	2,25	0,56
Moldavit	9,7	2,91	8,5

Tab. 1. Meßergebnisse der untersuchten Tektitenproben.

Vergleicht man unsere Werte mit den früheren Messungen, so ist lediglich der Wert für Moldavite größer als die von GERLING und YASCHENKO angegebene obere Grenze von $3,1 \cdot 10^6$ a. Da die Entgasung der Proben jedoch auch bei 1600 °C sehr langsam erfolgt, so war die Aufschmelztemperatur dieser Autoren vermutlich nicht ausreichend.

Die oben gefundenen Alterswerte stimmen etwa mit dem Alter der Formation überein, in der sie gefunden wurden. Wir beziehen uns hierbei auf eine Ein-

¹ W. D. EHMANN u. T. P. KOHMAN, Geochim. Cosmochim. Acta 14, 364 [1958].

² G. R. TILTON, Geochim. Cosmochim. Acta 14, 323 [1958].

³ W. H. PINSON u. a., Geochim. Cosmochim. Acta 14, 331 [1958].

⁴ H. E. SUESS, R. J. HAYDEN u. M. INGHAM, Nature, Lond. 168, 432 [1951].

⁵ E. K. GERLING u. M. L. YASCHENKO, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 83, 6, 901 (Transl. ATS) [1952].

⁶ W. GENTNER u. J. ZÄHRINGER, Geochim. Cosmochim. Acta 11, 60 [1957].

⁷ O. A. SCHAEFFER u. J. ZÄHRINGER, Phys. Rev. 413, 674 [1959].