

	$\mathbf{B}(-kn)(hj)$	$-\mathbf{B}(kn)(hj)$	$\mathbf{B}(-kn)(-hj)$	$-\mathbf{B}(kn)(-hj)$
$n \geq 0, j \geq 0$	$(-m n) (i j)$	$(m n) (i j)$	$(-m n) (-i j)$	$(m n) (-i j)$
$n \geq 0, j < 0$	$(-m n) (i-1, j)$	$(m n) (i-1, j)$	$(-m n) (-i j)$	$(m n) (-i j)$
$n < 0, j \geq 0$	$(-m n) (i j)$	$(m-1, n) (i j)$	$(-m n) (-i j)$	$(m-1, n) (-i j)$
$n < 0, j < 0$	$(-m n) (i-1, j)$	$(m-1, n) (i-1, n)$	$(-m n) (-i j)$	$(m-1, n) (-i j)$

Für das Rechtssystem existiert f_{ij} in $(i=0, j<0)$ bzw. $(i=-\frac{1}{2}, j<0)$ gar nicht. Da f_{ij} aber für $(i=-\frac{1}{2}, j<0)$ im Linkssystem existiert, lassen sich für $(i=\frac{1}{2}, j<0)$ trotzdem die geforderten Dipolglieder in (47) aufstellen. Ebenso lassen sich die Punkte $(i=0, j \geq 0)$ in die Symmetriebetrachtung einbeziehen, so daß diese auch für die oben ausgeschlossenen Punkte gültig ist.

Etwas anders liegt der Fall für die Komponenten $\mathfrak{s}_{mn,2}$. Hier lassen sich die Dipolglieder nicht mehr so geschickt zusammenbauen. Die $(B)_{21}$ konvergieren natürlich, so daß es keine Schwierigkeiten macht, den Anteil, den die Kraftkomponenten $f_{ij,1}$ zu den Auslenkungen $\mathfrak{s}_{mn,2}$ beitragen, auszurechnen. Für die Komponenten $(B)_{22}$ bleibt jedoch nichts anders übrig als geeignete $f_{ij,2}$ zu suchen, die dem Betrage

nach ungefähr übereinstimmen, jedoch entgegengesetzte Richtungen besitzen. Jedenfalls lassen sich immer zwei Kombinationen aus solchen $f_{ij,2}$ finden, welche die geforderten Eigenschaften besitzen, da sonst der Kristall nicht stabil wäre. In der nachfolgenden numerischen Berechnung werden wir uns auf wenige wesentliche Kraftkomponenten $f_{ij,2}$ beschränken und die restlichen vernachlässigen. Die Diskussion dieses Problems wird, ebenso wie die weitere Konvergenzuntersuchung für eine notwendige Summation über n in (36 b), auf eine nächste Arbeit verschoben.

Herrn Professor Dr. E. FUES danke ich herzlich für die freundliche Förderung dieser Arbeit. Besonders gilt mein Dank Herrn Dr. H. STUMPF, der durch seine stete Kritik diese Darstellung wesentlich beeinflußt hat.

Die Umwandlung des Cristobalits

Von O. KRISEMENT und G. TRÖMEL

Aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf

(Z. Naturforsch. 14 a, 912—919 [1959]; eingegangen am 29. August 1959)

The $\alpha \rightleftharpoons \beta$ inversion of cristobalite has been investigated by observing optically the transformation of a sufficiently great number of single crystals of microscopic size. The derived transformation-temperature-function (Mengenkurve) is in good agreement with data from microcalorimetric measurements. Additional information is obtained from the distribution of the transformation temperatures of individual crystals. The behavior of the $\alpha \rightleftharpoons \beta$ inversion is determined by the superposition of two effects: the Gaussian distribution of the temperatures, for which the free energies of α - and β -phases are equal, and the Gaussian distribution of values for the hysteresis.

Cristobalit ist eine der kristallinen Modifikationen des SiO_2 neben Quarz und Tridymit¹. Die Struktur dieser verschiedenen Kristallarten läßt sich durch eine Anordnung von SiO_4 -Tetraedern beschreiben, bei der jedes O-Atom zwei Tetraedern gemeinsam ist. Beim Cristobalit ändert sie sich im Temperaturgebiet zwischen 200° und 300°C von der kubischen Hochtemperaturform (α -Cristobalit) in die tetragonale Tieftemperaturform (β -Cristobalit). Dieser $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung entsprechende Umwandlungen sind auch beim Quarz und Tridymit bekannt. Eine vollständige Strukturbestimmung des Cristobalits gibt es bis heute nicht, in erster Näherung läßt sich

sein Gitter als eine 3-Schicht-Struktur darstellen^{2,3}. Die $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung hat große Ähnlichkeit mit der Martensitumwandlung von Metallen, bei der in sehr kurzer Zeit eine größere Anzahl von Atomen in neue Gleichgewichtslagen übergeht. Sehr kurze Zeit bedeutet schnell gegenüber Diffusionsvorgängen, und man spricht deshalb auch von diffusionslosen Umwandlungen.

In den früheren Arbeiten über die $\alpha - \beta$ -Umwand-

¹ W. EITEL, The Physical Chemistry of the Silicates, The University of Chicago Press, Chicago 1954.

² O. W. FLÖRKE, Ber. DKG 32, 369 [1955].

³ V. G. HILL u. R. ROY, J. Amer. Cer. Soc. 41, 532 [1958].



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 des Cristobalits hat man sich meistens damit begnügt, die Temperaturen zu bestimmen, bei denen bei Erwärmung einer vielkristallinen Probe die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung und bei Abkühlung die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung beginnt²⁻⁴. Der Beginn der Umwandlung läßt sich jedoch nur angenähert messen, so daß diese Definition für eingehendere Untersuchungen nicht ausreicht. Immerhin konnte mit dem Dilatometer oder der Differential-Thermo-Analyse (DTA) festgestellt werden, daß die Umwandlung stets vollständig ist und daß zwischen Hin- und Rückumwandlung eine Hysterese von etwa 20° liegt. Außerdem wurde gefunden, daß die Umwandlungstemperaturen für Cristobalite verschiedener Herkunft unterschiedlich sind. Das Aussehen der mit der DTA für verschiedene Cristobalite gewonnenen Umwandlungskurven deutet darauf hin³, daß der Ablauf der Umwandlung von mehreren Einflußgrößen abhängt. Dafür wurden bereits Fremdatome und Gitterbaufehler in Betracht gezogen. Insbesondere über die Natur der Gitterbaufehler sind Hypothesen geäußert worden, deren experimentelle Bestätigung allerdings aussteht².

In unseren Untersuchungen wird die Umwandlung sehr reinen Cristobalits verfolgt. Er wurde hergestellt durch Glühen von amorpher Kieselsäure, die aus reinem Kieselsäureester gefällt wurde. Der Einfluß von Fremdatomen wird erst in einer späteren Arbeit behandelt werden. Zunächst soll aus experimentellen Daten möglichst genauer Aufschluß über die Umwandlung des reinen Cristobalits gewonnen werden.

Als erster Teil dieser Arbeiten ist die Umwandlung im Mikrokalorimeter untersucht worden⁵. Diese Methode ist in der verwendeten Form eine quantitative DTA. Sie mißt die in der Zeiteinheit abgegebene Wärmemenge als Funktion der Zeit. Die in der Zeiteinheit umgewandelte Menge Cristobalit ist proportional der in der Zeiteinheit abgegebenen Wärmemenge. Diese Messungen lieferten die folgenden Ergebnisse:

a) Die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung und die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung einer aus vielen Kristallen bestehenden Probe sind reine Temperaturfunktionen, d. h. die umgewandelte Menge M als Bruchteil der gesamten Menge der Probe hängt nur von der Temperatur T ab, $M = M(T)$.

⁴ G. TRÖMEL u. K. H. OBST, Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 307 [1955].

⁵ O. KRISEMENT, H. SCHÄDLER, G. TRÖMEL u. K. H. OBST, Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 523 [1957].

b) Die Mengenkurve $M(T)$ wird durch ein GAUSS-sches Fehlerintegral dargestellt. Es ist also

$$M'(T) = \frac{dM(T)}{dT} = M'(T^*) \exp\left(-\frac{(T-T^*)^2}{B^2}\right)$$

mit $M'(T^*) = \frac{1}{B\sqrt{\pi}}$,

wenn $M(T)$ auf Eins normiert ist. Hierin bedeutet T^* diejenige Temperatur, bei der die Mengenzunahme $M'(T)$ am größten ist. $T^* = T_u$ für die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung und $T^* = T_o$ für die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung⁶. Der Parameter B beschreibt die Breite der GAUSS-Verteilung und hat für die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung und die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung der gleichen Probe denselben Wert. Die Größe $H = T_o - T_u$ kann als Maß für die Hysterese genommen werden.

c) Die Temperatur bei der Bildung des Cristobalits beeinflußt die Umwandlungstemperaturen T_o und T_u . $T_m = \frac{1}{2}(T_o + T_u)$ nimmt mit höheren Glühtemperaturen und längeren Glühzeiten zu; s. Tab. 1.

Glüh-temp. °C	Glüh-zeit h	T_o in °C	T_u in °C	$T_m = \frac{1}{2}(T_o + T_u)$ in °C
1400	24	257	229	243
1400	240	257	231	244
1600 (dazu 1550)	1 (4)			
		265	237	251
1600	4	268,5	235	252
1600	240	270	234	252
1680	96	270	235	252,5

Tab. 1. Umwandlungstemperaturen T_o und T_u sehr reinen Cristobalits in Abhängigkeit von der Glühtemperatur der Primärkristallisation. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Substanz hat die eingerahmten Werte.

Gleichzeitig wird auch die Hysterese $H = T_o - T_u$ größer. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen von HILL und ROY³ überein, die ebenfalls angeben, daß die mit DTA bestimmten Umwandlungstemperaturen mit höheren Glühtemperaturen zunehmen. Gleichfalls hat FLÖRKE² – allerdings an Cristobaliten sehr verschiedener Herkunft und mit sehr wechselnden Gehalten an Fremdatomen – ähnliche Ansichten geäußert.

⁶ Die Temperaturen T_o und T_u , die die Mittelwerte der Umwandlungstemperaturen $T_{o'}$ und $T_{u'}$ der Einzelkristalle einer Kristallgesamtheit angeben, sind zu unterscheiden von den „mittleren“ Umwandlungstemperaturen T_m' der Einzelkristalle, die später definiert werden.

d) Wird eine Probe von hoher Temperatur bis zu einer Temperatur innerhalb des Umwandlungsbereiches der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung abgekühlt, so ist ein Teil der Kristalle bereits in die β -Form umgewandelt, während die restlichen Kristalle noch in der α -Form sind. Beim Wiedererwärmen nehmen also nur die ersten Kristalle an der $\beta \rightarrow \alpha$ -Rückumwandlung teil. Die mikrokalorimetrischen Messungen zeigten, daß die auf Eins normierte Mengenkurve der Rückumwandlung dieselbe war wie bei einer vorher vollständig umgewandelten Probe. Durch die teilweise Umwandlung ist also keine Auswahl der Kristalle in bezug auf die Temperaturlage der Rückumwandlung eingetreten. Wir glaubten, daraus folgern zu können, daß die einzelnen Cristobalitkristalle keine festen Umwandlungstemperaturen bei wiederholter Hin- und Rückumwandlung haben⁵. Mit dem mikrokalorimetrischen Verfahren wird jedoch, ähnlich wie mit der DTA und dilatometrischen Versuchen, das Verhalten einer Kristallgesamtheit während der Umwandlung gemessen. Über die Umwandlung der einzelnen Kristalle kann daher aus diesen Versuchen nichts ausgesagt werden. Unser Rückschluß auf die Umwandlungstemperaturen der einzelnen Kristalle mußte daher nachgeprüft werden. Eine Beobachtung der Umwandlung einzelner Kristalle läßt sich mit recht einfachen Mitteln durchführen. Der β -Cristobalit ist doppelbrechend, der α -Cristobalit nicht. Eine Betrachtung im polarisierten Licht muß also die Umwandlung einzelner Kristalle erkennen lassen.

Versuchsanordnung

Zu einem Polarisationsmikroskop wurde ein Heiztisch gebaut. Er besteht (Abb. 1) im wesentlichen aus zwei planparallelen Objekträgern aus Quarzglas, zwischen denen ein zickzackförmiger Heizleiter aus dünnem Pla-

tindraht liegt. Auf dem oberen Objekträger befindet sich eine Lötsstelle eines Thermoelementes, das mit einem dünnen Deckglas abgedeckt ist. In die unmittelbare Nähe der Lötsstelle des Thermoelementes wird ein Tropfen Siliconöl gebracht, in dem das zu untersuchende Cristobalitpulver aufgeschwemmt ist. Nach einigen Vorversuchen wurde erreicht, daß in dem vom Gesichtsfeld des Mikroskops erfaßten Teil des Präparates kein die Messung der Umwandlungstemperaturen störender Temperaturgradient vorhanden war. Durch geeignete Vorwiderstände ließ sich die Heizleistung in einem solchen Bereich regeln, daß Temperaturänderungen von einigen Grad/min bis weniger als 1°/min im Bereich der Umwandlungstemperaturen eingestellt werden konnten.

Die β -Cristobalitkristalle erscheinen bei gekreuzten Nicols wegen der Doppelbrechung hell im dunklen Gesichtsfeld. Wenn die Umwandlungstemperatur erreicht ist, werden sie schlagartig dunkel, so daß die Temperatur T_o' befriedigend genau gemessen werden kann. Bei Abkühlung läßt sich an dem Aufliechten der Kristalle die Temperatur T_u' in der gleichen Weise feststellen.

Versuchsergebnisse

Die Versuche wurden mit einem Cristobalit ausgeführt, dessen Umwandlung bereits mikrokalorimetrisch untersucht worden war⁵. Diese Messung ergab die Umwandlungstemperaturen der Kristallgesamtheit $T_o = 268,5^\circ$ und $T_u = 235^\circ$. Die Ausdehnung der Umwandlungsbereiche, dargestellt durch die Breiten B der GAUSS-Kurven, betrug bei Hin- und Rückumwandlung 5° bzw. $4,5^\circ$. Diese Angaben zeigen, daß es sich um einen gut kristallisierten Cristobalit handelt (vgl. Anm. 3, 5). Die Mengenkurven für Hin- und Rückumwandlung sind in Abb. 2 dargestellt. Für die mikroskopischen Beobachtungen der Umwandlung war dieses Pulver mit einer Korngröße $< 60 \mu$ noch zu grob, denn die Körner bestanden durchweg aus einer Vielzahl von Kristallen. Das Pulver wurde deshalb in einem Achatmörser weiter bis auf eine mittlere Korngröße von 5μ zerrieben.

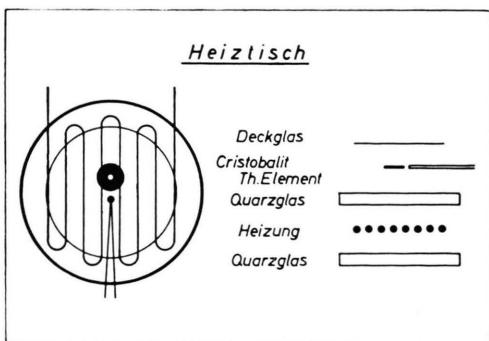


Abb. 1. Schematische Darstellung des Heiztisches.

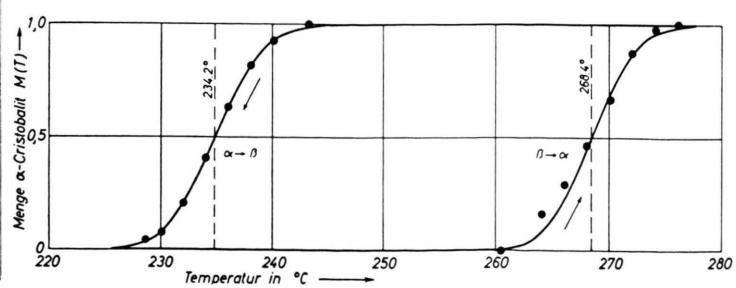


Abb. 2. Mikrokalorimetrisch gemessene Mengenkurve.

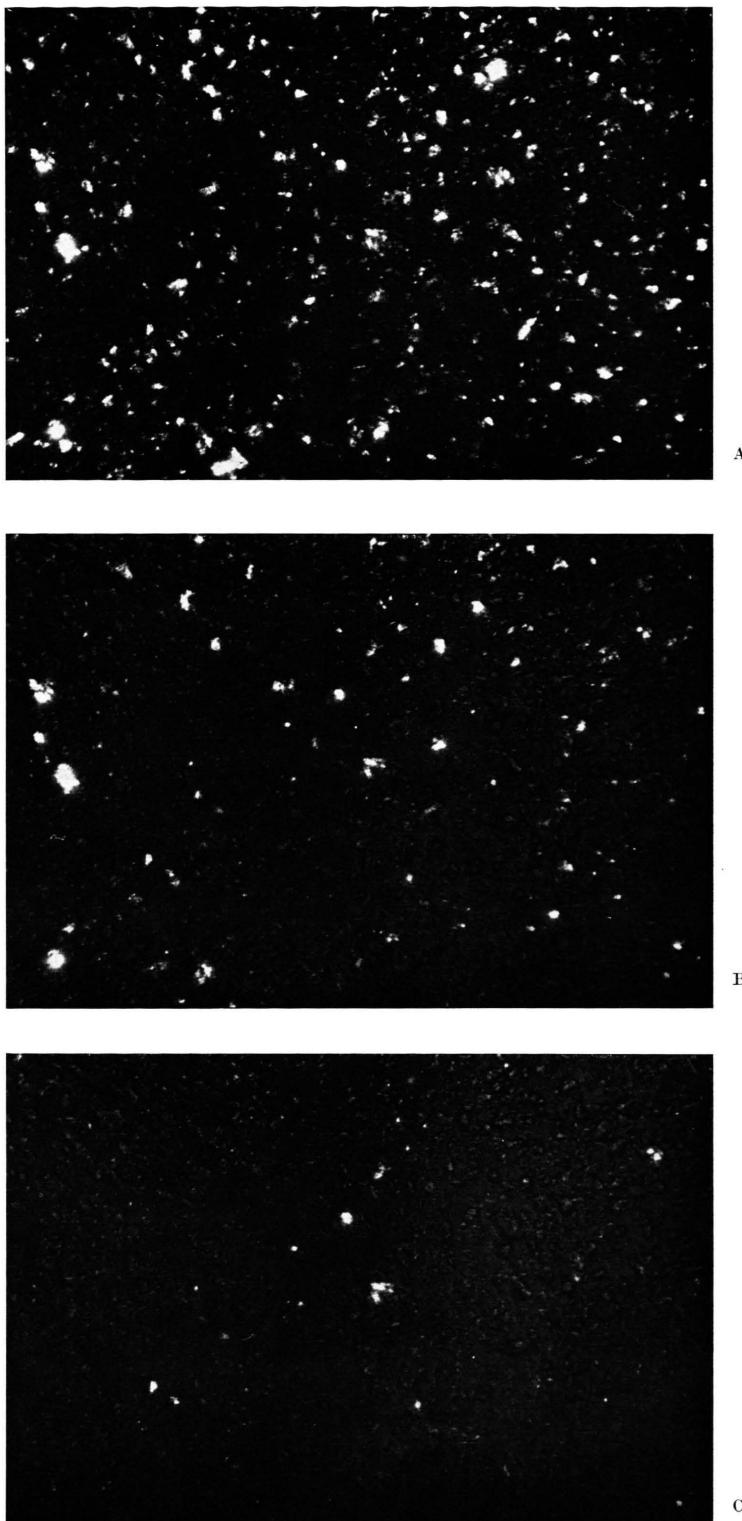


Abb. 3. Fortschreiten der $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung,
Bildfolge A, B, C.

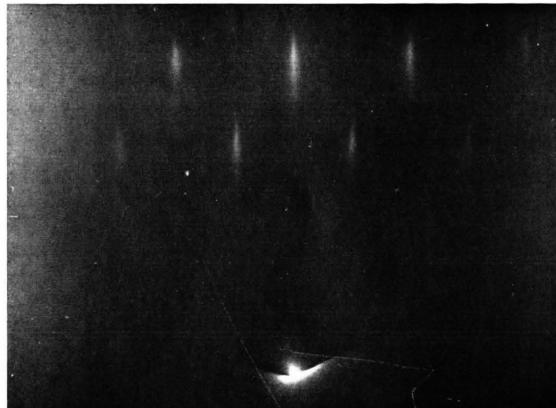


Abb. 1 a.

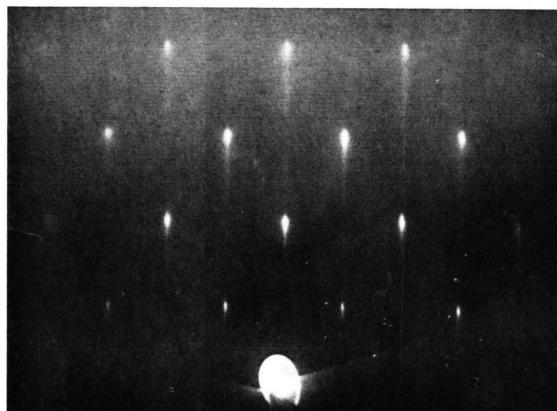


Abb. 1 b.

Abb. 1. Elektroneninterferenzaufnahme einer Kupfer-(110)-Fläche im [110]-Azimuth a) vor und b) nach dem Bedampfen mit Eisen bei 500 °C Unterlagentemperatur. Das Eisen schlägt sich in der γ -Modifikation nieder, die den gleichen Gittertyp wie die Kupferunterlage und fast die gleiche Gitterkonstante besitzt.

Körner dieser Größe waren fast ausnahmslos Einkristalle. Diese Cristobalitkörner wurden in Siliconöl aufgeschwemmt. Die Dichte der Aufschwemmung wurde so gewählt, daß bei 200-facher Vergrößerung im Gesichtsfeld des Mikroskops etwa 200 Cristobalitkristalle sichtbar waren. In Abb. 3* zeigen die drei Photographien das Gesichtsfeld des Mikroskops bei verschiedenen Temperaturen für ein und dasselbe Präparat. Die Anzahl der hell sichtbaren Kristalle vermittelt einen unmittelbaren Eindruck über den Verlauf der Umwandlung in einer Kristallgesamtheit. Das kommt besonders gut in Filmaufnahmen zum Ausdruck, die zusätzlich angefertigt wurden.

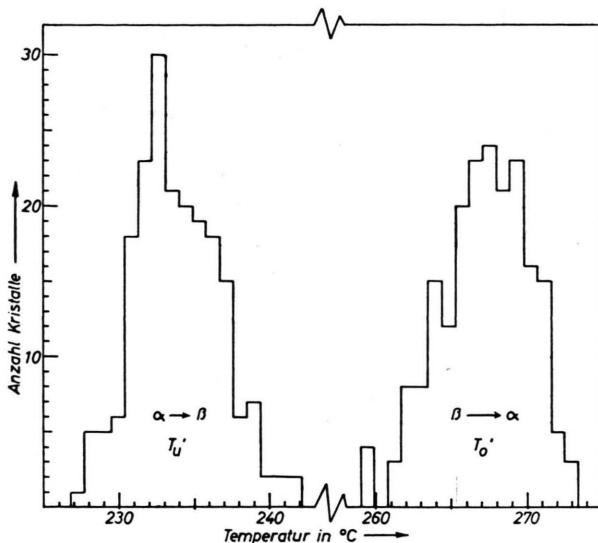


Abb. 4. Verteilung der Umwandlungstemperaturen T_0' und Verteilung der Umwandlungstemperaturen T_u' der Kristalle von Präparat I.

Zunächst wurden die Umwandlungstemperaturen T_0' und T_u' einzelner, willkürlich herausgegriffener Kristalle bei mehrmaliger Hin- und Rückumwandlung gemessen⁶. Es ergaben sich für denselben Kristall stets dieselben Temperaturen T_0' und T_u' . Die Hin- und Rückumwandlung wurde dabei mindestens viermal, manchmal sechsmal wiederholt. Jeder Cristobalit-Einkristall hat also feste Umwandlungstemperaturen T_0' und T_u' , die durch seine Vorgeschichte festgelegt sind. Bei dieser Beobachtung fiel bereits auf, daß zwei Kristalle, die die gleiche Umwandlungstemperatur T_0' haben, durchaus verschiedene Temperaturen T_u' haben können.

Nach dieser grundsätzlichen Feststellung wurden die Umwandlungstemperaturen sämtlicher Kristalle in zwei Präparaten, die je aus rund 200 Cristobalit-

kristallen bestanden, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Form von Treppenkurven in den Abb. 4 und 5 wiedergegeben. An dem äußeren Umriß dieser Treppenkurven ist bereits zu erkennen, daß es sich wahrscheinlich um GAUSS-Verteilungen handelt. Um diese GAUSS-Verteilungen zu ermitteln, wurden die Treppenkurven, ausgehend von den Mittelwerten T_u und T_o der Umwandlungstemperaturen T_u' und T_o' sämtlicher einzelnen Kristalle, nach beiden Seiten aufsummiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 und 7 als Funktion der Temperaturdifferenzen $|T_u' - T_u|$ bzw. $|T_o' - T_o|$ dargestellt. Die durch die Meßpunkte gelegten Kurven sind GAUSS'sche Fehlerintegrale

$$\int_{-x}^{+x} \exp[-(x'/B)^2] dx',$$

deren Parameter B so gewählt sind, daß die Anpassung an die Meßpunkte optimal ist. Für die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung ergibt sich bei beiden Präparaten $B = 4^\circ$, für die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung $B = 4^\circ$ bei Präparat I. und $B = 4,3^\circ$ bei Präparat II. Aus den mikrokalorimetrischen Versuchen hatte sich für die gleiche Substanz $B = 5$ und $B = 4,5^\circ$ ergeben. Damit wird durch die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen einer verhältnismäßig kleinen Anzahl von Kristallen das Ergebnis der mikrokalorimetrischen Messungen, die sich auf sehr viel größere Kristallgesamtheiten beziehen, vollauf bestätigt. Eine Gesamtheit von 200 Kristallen ist also für statistische Betrachtungen bereits ausreichend⁷.

Weitere Aussagen lassen sich aus der Verteilung und der gegenseitigen Beziehung der individuellen Umwandlungstemperaturen T_u' und T_o' der Cristobalitkristalle ableiten. In den Abb. 8 und 9 sind in Form von Punktdiagrammen diese Verteilungen angegeben, wie sie für die Präparate I und II gefunden wurden. Die eingetragenen Zahlen geben an, wieviel Kristalle jeweils gleiche Umwandlungstemperaturen T_u' und T_o' hatten. Aus den dargestellten Punktdiagrammen geht hervor, daß zwischen den Temperaturen T_u' und T_o' keine Korrelation besteht, d. h. daß die Temperaturen T_o' nicht von den Temperaturen T_u' abhängen und umgekehrt. Bildet man nämlich aus den Zeilen und Spalten des Punktdiagramms in Abb. 8 die Mittelwerte und trägt diese gegeneinander auf, so erhält man die Darstellung in Abb. 10. Diese Mittelwerte liegen auf einer horizont-

* Abb. 3 auf Tafel S. 914 a.

⁷ O. KRIESEMENT u. G. TRÖMEL, Z. Naturforschg. 14a, 685 [1959].

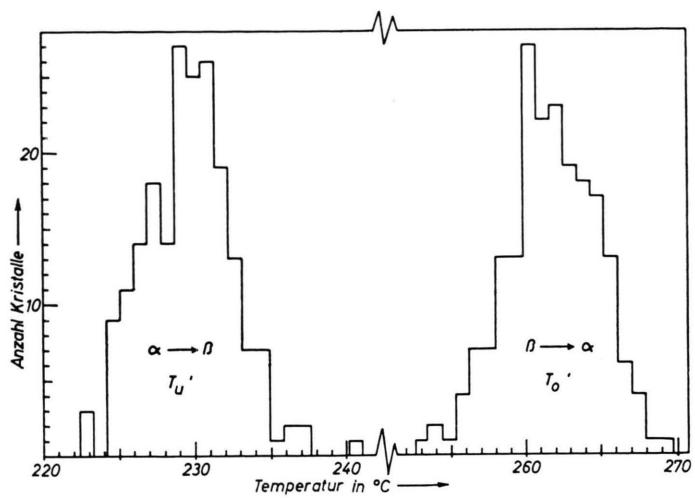


Abb. 5. Verteilung der Umwandlungstemperaturen T_0' und Verteilung der Umwandlungstemperaturen T_u' der Kristalle von Präparat II.

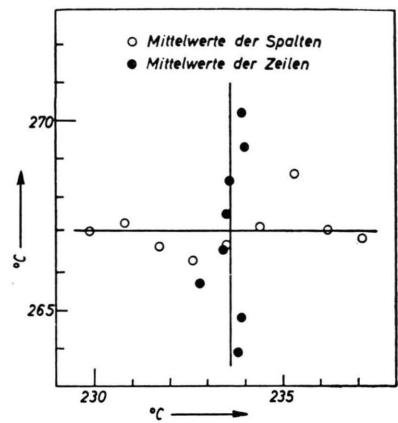


Abb. 10. Mittelwerte aus den Zeilen und Spalten des Punktdiagramms in Abb. 8.

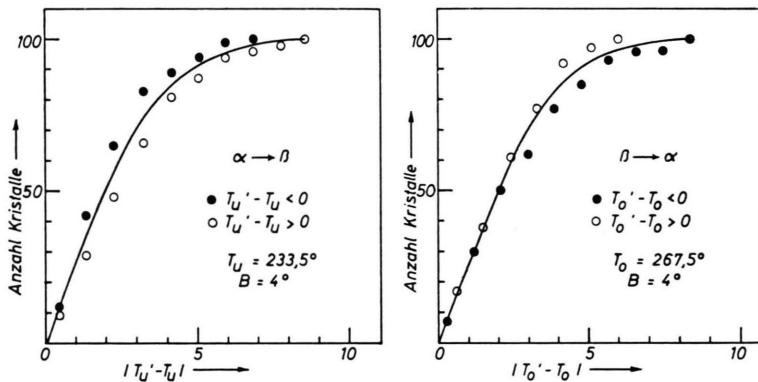


Abb. 6. Darstellung der aufsummierten Werte von Abb. 4 für Präparat I durch ein GAUSSSches Fehlerintegral (durchgelegte Kurve).

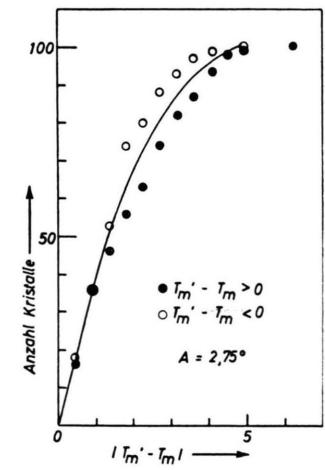


Abb. 11. Integrale Verteilung der Temperaturen T_m' der Kristalle von Präparat I.

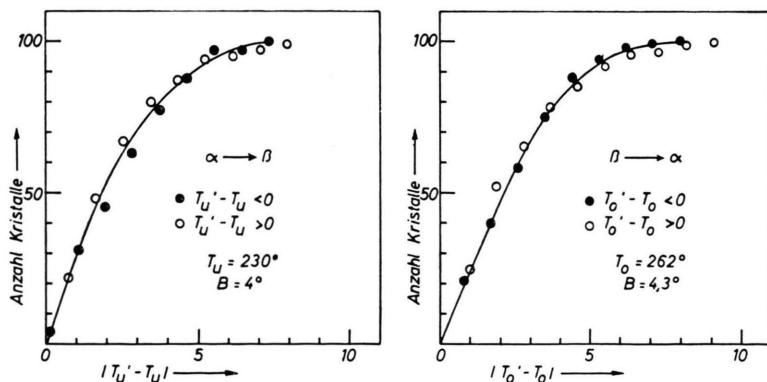


Abb. 7. Darstellung der aufsummierten Werte von Abb. 5 für Präparat II durch ein GAUSSSches Fehlerintegral (durchgelegte Kurve).

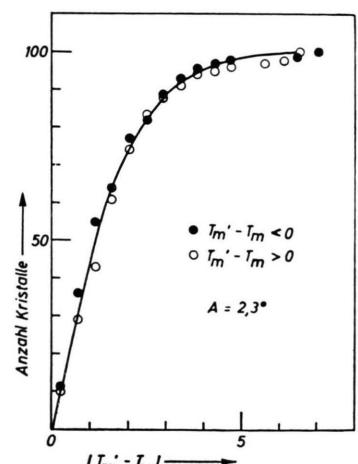


Abb. 12. Integrale Verteilung der Temperaturen T_m' der Kristalle von Präparat II.

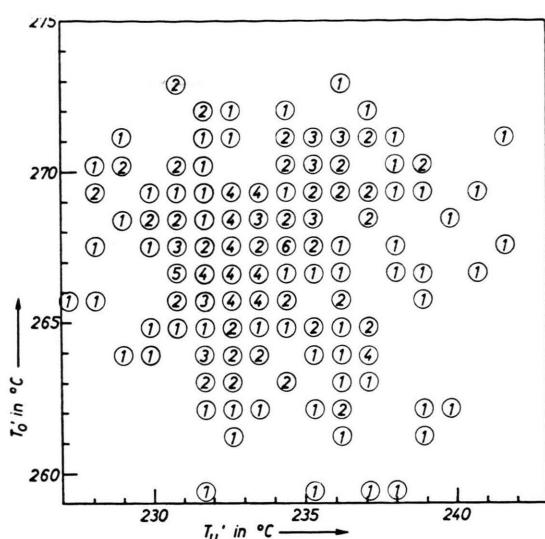


Abb. 8. Punktdiagramm der Verteilung der Umwandlungstemperaturen T_o' und T_u' der Kristalle von Präparat I. (Anzahl Kristalle eingetragen.)

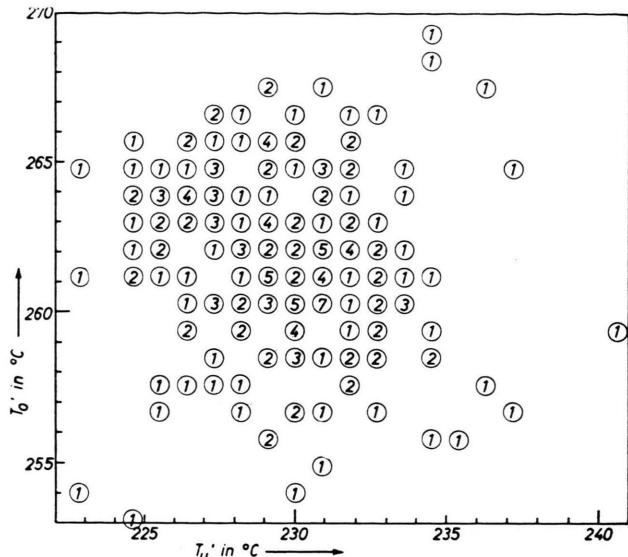


Abb. 9. Punktdiagramm der Verteilung der Umwandlungstemperaturen T_o' und T_u' der Kristalle von Präparat II. (Anzahl Kristalle eingetragen.)

talen und einer vertikalen Geraden. Das gleiche gilt, wenn die Mittelwerte der Zeilen und Spalten des Punktdiagramms in Abb. 9 für Präparat II gebildet werden. Daß die Mittelwerte auf einer horizontalen und einer vertikalen Geraden liegen, bedeutet, daß die Verteilung der T_o' -Temperaturen tatsächlich unabhängig von der Verteilung der T_u' -Temperaturen ist und umgekehrt.

Auswertung der Versuchsergebnisse

Die vorstehend beschriebenen Ergebnisse der Untersuchung der Umwandlung an einer größeren Anzahl einzelner Kristalle legen es nahe, daraus Schlußfolgerungen zu ziehen, die auch für die Deutung der Ergebnisse bei der Untersuchung von Präparaten wichtig sind, die aus einer sehr großen Anzahl von Cristobalit-Kristallen bestehen.

Aus den Umwandlungstemperaturen T_o' und T_u' eines einzelnen Cristobalitkristalls werden seine mittlere Umwandlungstemperatur T_m' und seine Hysterese H' definiert durch

$$T_m' = \frac{1}{2}(T_o' + T_u'), \quad (1)$$

$$T_m' + \frac{1}{2}H' = T_o', \quad T_m' - \frac{1}{2}H' = T_u'.$$

Weiter ist es sinnvoll anzunehmen, daß bei der Temperatur T_m' die Differenz der freien Energien von

α - und β -Cristobalit verschwindet:

$$\Delta F^{\alpha \rightarrow \beta}(T_m') = 0. \quad (2)$$

Läßt man nun zu, daß die freie Energie des reinen Cristobalits nicht exakt eine Konstante ist, sondern von Gitterfehlern irgendwelcher Art abhängt, so ist auch die durch (2) definierte Temperatur T_m' keine Konstante, wenn verschiedene Kristalle verglichen werden. Das ergibt dann eine Streuung der Temperaturen T_m' um einen Mittelwert T_m .

Eine solche Variation der freien Energie von Kristall zu Kristall erscheint selbst bei möglichst gut kristallisiertem Cristobalit ohne weiteres möglich. Bei Gläsern ist z. B. bekannt, daß sich die freie Energie in einem gewissen Bereich ändern kann³. Bei den Kristallen und in den Gläsern können die Winkel der Si-O-Si-Bindungen etwas verschieden sein, oder die Stapelfolge von Gitterebenen in den Kristallen braucht nicht immer genau dieselbe zu sein. Durch solche Unterschiede kann die freie Energie geändert werden. Darüber hinaus ist die Änderung von $\Delta F^{\alpha \rightarrow \beta}$ mit der Temperatur, wie aus den kalorimetrischen Messungen abgeleitet wurde⁵, verhältnismäßig klein

$$\left(\frac{d\Delta F}{dT} \right)_{T=T_m} = 0,5 \text{ cal/Mol grad}, \quad (3)$$

so daß also kleine Änderungen der freien Energie ausreichen, um eine deutliche Verschiebung von T_m'

zu erzeugen. Es wird daher für das Folgende angenommen, daß die Temperaturen T_m' der einzelnen Kristalle einer Kristallgesamtheit nach einer GAUSS-Verteilung um einen Mittelwert T_m streuen. Von insgesamt N Kristallen soll es also

$$\frac{N}{A\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{A^2}\right) dx \quad (4)$$

geben, deren Temperaturen T_m' im Bereich dx um $x = T_m' - T_m$ liegen. Die Größe A gibt die Breite der GAUSS-Verteilung an. Die Annahme einer GAUSS-Verteilung bedeutet keine wesentliche Einschränkung. Sie umfaßt den Grenzfall, daß die freie Energie nicht von Kristall zu Kristall variiert, denn dann werden alle T_m' gleich T_m . Sollte eine GAUSS-Verteilung die Streuung der freien Energie um einen Mittelwert nicht vollständig wiedergeben, dann ist sie jedenfalls als gute Näherung zu gebrauchen.

Durch Integration von 0 bis x oder von 0 bis $-x$ erhält man aus (4) die Anzahl der Kristalle mit $0 \leq T_m' - T_m \leq x$ oder $0 \geq T_m' - T_m \geq -x$. Durch dieses Fehlerintegral werden die Verteilungen der experimentell ermittelten Temperaturen T_m' für die Kristallgesamtheit der beiden untersuchten Präparate gut wiedergegeben. In Abb. 11 und 12 sind die experimentell ermittelten Werte zusammen mit dem Fehlerintegral dargestellt. Für die Breite A der Verteilungen ergaben sich für die beiden Präparate die Werte $A = 2,75^\circ$ und $A = 2,3^\circ$.

Damit ist gezeigt, daß die Annahme einer gewissen Schwankung der freien Energie von Kristall zu Kristall die experimentellen Befunde gut wiedergibt. Dieses Ergebnis würde nur dann eingeschränkt werden müssen, wenn (2) für die in (1) definierte Temperatur T_m' nicht gilt, d. h. wenn Hin- und Rückumwandlung des Cristobalits nicht bei gleichen Differenzen der freien Energien stattfinden. Das ist aber sehr unwahrscheinlich und bisher noch für keine Umwandlung angenommen worden. Es ist also nur vorausgesetzt, daß $\Delta F^{2 \rightarrow \beta}(T_u') = -\Delta F^{2 \rightarrow \beta}(T_o')$ ist, d. h. daß die Hysterese H' symmetrisch zu T_m' liegt: $T_o' - T_m' = T_m' - T_u' = \frac{1}{2}H'$. Diese Annahme wird durchweg bei diffusionslosen Umwandlungen gemacht. — Würde die Umwandlung in der einen Richtung bei einer anderen Differenz der freien Energie erfolgen als die Umwandlung in der anderen Richtung, so wäre dieser Schluß nicht mehr gültig. Für eine Variation der freien Energien spricht aber auch die Tatsache, daß die mittleren Umwandlungstemperaturen von Cristobalitproben gleicher

Reinheit von der Temperatur der Primärkristallisation abhängen.

Hysterese und Mengenfunktion

Die Verteilungsfunktion der Temperaturen T_m' reicht allein nicht aus, um den Verlauf der Mengenfunktion zu erklären. Für die Mengenfunktion $M(T)$ hatte sich experimentell ergeben, sowohl mikrokalorimetrisch als auch durch die Beobachtung der Umwandlungstemperaturen der Einzelkristalle:

$$\frac{dM(T)}{dT} = \frac{1}{B\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(T-T^*)^2}{B^2}\right) \quad (5)$$

mit Werten B zwischen 4° und 5° für die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung und für die Rückumwandlung. Die Breite B ist also ungefähr doppelt so groß wie die Breite A der GAUSS-Verteilung der Temperaturen T_m' . Das bestätigt, daß die Hysterese H' der Einzelkristalle, definiert in (1), nicht für alle Kristalle gleich ist. Aus den experimentellen Ergebnissen, Abb. 8 und 9, folgt wiederum, daß auch die Hysteresewerte einer GAUSS-Verteilung gehorchen. Bezeichnet H den Mittelwert der Hysterese, dann wird gesetzt

$$\frac{1}{2}(H' - H) = y, \quad (6)$$

und die Anzahl Kristalle aus einer Gesamtheit von N' Kristallen, für die die Hysterese innerhalb dy um $2y = H' - H$ liegt, ist gegeben durch

$$\frac{N'}{A'\sqrt{\pi}} \exp(-y^2/A'^2) dy. \quad (7)$$

Aus den Verteilungen (4) und (7) läßt sich die Mengenfunktion in der folgenden Weise herleiten. Setzt man mit den bereits eingeführten Größen

$$x + y = z, \quad x - y = -z', \quad (8)$$

dann haben in einer Kristallgesamtheit alle Kristalle dieselbe obere Umwandlungstemperatur T_o' , für die z denselben Wert hat. Es ist nämlich

$$T_o' = (T_m + \frac{1}{2}H) + x + y = (T_m + \frac{1}{2}H) + z = T_o + z. \quad (9)$$

Entsprechend haben alle Kristalle die gleiche untere Umwandlungstemperatur T_u' , für die z' denselben Wert hat. Hier ist

$$T_u' = (T_m - \frac{1}{2}H) + x - y = (T_m - \frac{1}{2}H) - z' = T_u - z'. \quad (10)$$

Nach (4) gibt es in einer Gesamtheit von N Kristallen die Anzahl

$$N' = \frac{N}{A\sqrt{\pi}} \exp(-x^2/A^2) dx,$$

deren Temperaturen T_m' im Intervall dx um $T_m' = T_m + x$ liegen. Setzt man diesen Ausdruck für N' in (7) ein, so ergibt sich die Anzahl

$$\frac{N}{\pi A A'} \exp[-(x/A)^2 - (y/A')^2] dx dy \quad (11)$$

derjenigen Kristalle, deren Temperaturen T_m' im Intervall dx um $T_m' = T_m + x$ liegen und deren Hysterese H' gleichzeitig im Intervall dy um den Wert $H' = H + 2y$ liegt. Für eine beliebige, aber festgewählte Temperatur T_m' (und damit für festes x) folgt aus (11) unter Benutzung von (8)

$$\frac{N}{\pi A A'} \exp[-(x/A)^2 - (z-x/A')^2] dx dz. \quad (12)$$

Das ist die Anzahl aller Kristalle in der Gesamtheit von N Kristallen, deren Umwandlungstemperatur T_o' der $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung im Intervall dz um $T_o' = T_o + z$ liegt und deren Temperatur T_m' gleichzeitig im Intervall dx um $T_m' = T_m + x$ liegt. Da (12) für jedes beliebige x gilt, erhält man durch Integration über x die Anzahl $\Delta M(T)$ aller Kristalle, deren Umwandlungstemperatur T_o' im Intervall dz um $T_o' = T_o + z$ liegt

$$\Delta M(T) = \frac{N}{\sqrt{\pi} \sqrt{A^2 + A'^2}} \exp[-z^2/(A^2 + A'^2)] dz. \quad (13)$$

Mit $z = T_o' - T_o$ und $dz = dT$ ergibt sich daraus die Mengenzunahme

$$\frac{dM(T)}{dT} = \frac{N}{\sqrt{\pi} \sqrt{A^2 + A'^2}} \exp\left(-\frac{(T_o' - T_o)^2}{A^2 + A'^2}\right). \quad (14)$$

Der Vergleich mit (5) liefert

$$B^2 = A^2 + A'^2. \quad (15)$$

Die Breite B der Mengenfunktion setzt sich nach (15) aus den Breiten A und A' der Verteilungen für die Temperaturen T_m' und die Hysterese H' zusammen. Das Resultat (14), (15) beruht einfach

darauf, daß die Überlagerung von zwei GAUSS-Verteilungen wieder eine GAUSS-Verteilung ist.

Ganz entsprechend ergibt sich für die Verteilung der T_u' -Temperaturen, d. h. für die Mengenzunahme bei der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung

$$\frac{dM(T)}{dT} = \frac{N}{\sqrt{\pi} \sqrt{A^2 + A'^2}} \exp\left(-\frac{(T_u' - T_u)^2}{A^2 + A'^2}\right) \quad (16)$$

mit der gleichen Beziehung (15).

Physikalisch beschreiben (4), (7), (14), (15) und (16) folgenden Sachverhalt: Die Mengenkurven für die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung und die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung, oder anders ausgedrückt, die Verteilungen der Umwandlungstemperaturen T_o' und T_u' der Kristalle einer Kristallgesamtheit werden durch zwei Einflußgrößen bestimmt, nämlich durch

1. eine Schwankung der Werte der freien Energie von Kristall zu Kristall, die sich in einer GAUSS-Verteilung der Temperaturen T_m' äußert,
2. eine von Kristall zu Kristall verschiedene Hysterese H' , wobei die Hysterese H' wiederum einer GAUSS-Verteilung gehorchen.

Daß die Verteilungen der T_m' und der H' zusammen die Mengenkurve bestimmen, ist mathematisch klar. Daß die Verteilungen der T_m' und H' experimentell bestimmt werden konnten, ist der Vorteil des verwendeten Verfahrens gegenüber allen anderen Verfahren, mit denen nur Eigenschaften von Kristallgesamtheiten gemessen werden.

Als weiteres Versuchsergebnis ist zu nennen, daß die Werte der Hysterese H' der einzelnen Kristalle nicht sämtlich gleich sind, sondern ebenfalls einer GAUSS-Verteilung folgen. Diese GAUSS-Verteilung ergibt die Schwankung $2y$ der Werte H' um einen Mittelwert H , nämlich $H' = H + 2y$. Wie in einer früheren Arbeit⁵ ausgeführt wurde, ist der von Null verschiedene Mittelwert H wahrscheinlich durch die Adiabasie der Umwandlung bedingt. Die Verteilung der $2y$ um diesen Mittelwert H hängt dann mit einer Verteilung von Keimen (oder Abweichungen von strenger Adiabasie) zusammen. Bei dem gegenwärtigen Stand der Kenntnis kann darüber nicht mehr ausgesagt werden.

Frau H. BLANK danken wir für die Untersuchung der Präparate mit dem Heiztischmikroskop.