

Eigenschaftsänderungen von SiO_2 -Cristobalit durch Bestrahlung mit schnellen Neutronen und durch Einbau von Fremdatomen

Von O. KRISEMENT und G. TRÖMEL

Aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf

(Z. Naturforsch. 15 a, 634—640 [1960]; eingegangen am 13. Mai 1960)

By irradiation with $1.3 \cdot 10^{19}$ fast neutrons per cm^2 at about 50°C the $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -inversion of pure SiO_2 -Cristobalite is markedly displaced to lower temperatures. The lattice parameters increase. Repeated tempering up to 500°C does not change the irradiated state. Tempering at 1600°C gives full recovery and restores the inversion temperatures before irradiation. — An addition of TiO_2 to pure SiO_2 -Cristobalite produces a Cristobalite with similar inversion temperatures as irradiated Cristobalite. The lattice parameters are also increased.

Schnelle Neutronen rufen in Kristallgittern durch Stoßprozesse Veränderungen hervor, die in den Einzelheiten noch keineswegs erforscht sind¹. Die meisten Kenntnisse sind bisher für reine Metalle gesammelt worden. Die Untersuchungen an anderen Festkörpern sind weniger zahlreich und weniger zusammenhängend, weil einfache physikalische Versuchsv erfahren, wie z. B. die Messung des elektrischen Widerstandes, die vielfach bei der Erholung von Metallen verwendet wird, nicht anwendbar sind. Während die Erholung bei Metallen bereits bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen eintritt, ist das bei nichtmetallischen Kristallen nicht durchweg zu erwarten. Deshalb lassen sich Bestrahlungsversuche im Reaktor mit nichtmetallischen Stoffen oft ohne Verwendung von Kryostaten durchführen.

Die durch Neutronenbestrahlung erzeugten Eigenschaftsänderungen werden zweckmäßig mit solchen verglichen, die sich auf anderem Wege erzielen lassen. Bei Metallen bietet sich hierzu die plastische Verformung an, durch die ähnliche Gitterfehler hervorgerufen werden wie durch die Bestrahlung (z. B. Leerstellen). Weiter kann man durch Abschrecken von höheren Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht befindliche Gitterfehler einfrieren (Leerstellen). Diese Möglichkeiten scheiden bei nichtmetallischen Festkörpern fast immer aus. Um trotzdem die Möglichkeit eines Vergleiches zu haben, haben wir im vorliegenden Falle die durch Neutronenbestrahlung erzeugten Eigenschaftsänderungen mit solchen verglichen, die sich durch Einbau von Fremdatomen in das Kristallgitter hervorrufen lassen.

¹ G. LEIBFRIED, Physikertagung Essen 1958, 32—42.

² O. KRISEMENT, H. SCHÄDLER, G. TRÖMEL u. K. H. OBST, Arch. Eisenhüttenw. 28, 523 [1957].

³ O. KRISEMENT u. G. TRÖMEL, Z. Naturforsch. 14 a, 912 [1959].

Wir beschäftigen uns in dieser Arbeit mit neutronenbestrahltem SiO_2 -Cristobalit und mit Cristobalit, in dessen Gitter Fremdatome eingebaut wurden. Das SiO_2 kristallisiert in den Modifikationen Quarz, Cristobalit und Tridymit. Jede dieser Modifikationen bildet eine Hochtemperaturform (α -Form) und eine Tieftemperaturform (β -Form). Die $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung des Cristobalits ist verschiedentlich untersucht worden, z. B. von uns mit einem mikrokalorimetrischen² und einem optischen³ Verfahren. Die Umwandlungstemperaturen hängen von den Glühtemperaturen ab, bei denen die Kristallisation aus der amorphen Substanz stattgefunden hat^{2, 4, 5}. Einge baute Fremdatome beeinflussen ebenfalls die Temperatur der Umwandlung, wie schon aus den Umwandlungstemperaturen verschiedener in der Natur vorkommender und dementsprechend verschiedenen verunreinigten Cristobalite hervorgeht⁶.

Neben punktförmigen Fehlstellen kann im Cristobalitgitter eine Fehlordnung auftreten⁶. Wie sich diese Gitterfehler im einzelnen auf die $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung auswirken, ist nicht bekannt. Wir verwenden im folgenden die Verschiebung der Umwandlungstemperaturen als empfindlichen Nachweis für das Auftreten von Veränderungen im Cristobalitgitter. Die Auswirkungen auf den Brechungsindex, die Gitterparameter usw. sind im Vergleich dazu wesentlich schwerer festzustellen.

Herstellung der Proben

Als Ausgangssubstanz diente für alle Proben ein sehr reiner Kieselsäureester. Aus ihm wurde die Kieselsäure

⁴ V. G. HILL u. R. ROY, J. Amer. Ceramic Soc. 41, 532 [1958].

⁵ R. F. WALKER, S. ZERFOSS, S. F. HOLLEY u. L. J. GROSS, J. Res. Nat. Bur. Stand. 61, 251 [1958].

⁶ O. W. FLÖRKE, Ber. dtsch. keram. Ges. 34, 343 [1957].



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.

mit konzentrierter Natronlauge gefällt, 10 h bei 90°C getrocknet, 10 h bei 1000°C geäugt, langsam abgekühlt und zu Pulver zerrieben. RÖNTGEN-Aufnahmen zeigten nach dieser Behandlung einen flüssigkeitsamorphen Zustand. Eine weitere Glühung von 4 h bei 1600°C führte das Pulver in Cristobalit über.

Die Hälfte der gewonnenen Substanz wurde im Reaktor BR 1 in Mol in Belgien während einer Zeit von drei Monaten bestrahlt. Die Dosis der Bestrahlung betrug $1,3 \cdot 10^{19}$ schnelle Neutronen je cm^2 , ist also verhältnismäßig schwach. Während der Bestrahlung befanden sich die Proben auf einer Temperatur von rund 50°C .

Einem Teil des unbestrahlten Cristobalitspulvers wurden verschiedene Mengen (bis zu 2 Gew.-%) TiO_2 -Pulver zugesetzt. Die erhaltenen Pulvergemische wurden 7 Tage bei 1600°C geäugt. Die nach der Abkühlung erhaltene Substanz wurde zerrieben und mikroskopisch untersucht. Der mikroskopische Befund ergab kein freies TiO_2 . Wenn auch nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, daß die gesamte zugesetzte Menge TiO_2 gleichmäßig verteilt in das Cristobalitgitter eingebaut wurde, so zeigten doch die kalorimetrischen Versuche und röntgenographischen Untersuchungen, daß ein wirklicher Einbau stattgefunden hat.

Die $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung des reinen, unbestrahlten Cristobalits

Die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung des Cristobalits erstreckt sich ebenso wie die $\beta \rightarrow \alpha$ -Rückumwandlung über ein Temperaturintervall von einigen Grad, und zwischen beiden liegt stets ein Hysteresegebiet. Die Umwandlung einer Gesamtheit von vielen Cristobalitkristallen hängt nicht von der Geschwindigkeit der Erwärmung oder Abkühlung ab, mit der das Temperaturintervall der Umwandlung durchlaufen wird². Der Verlauf der Umwandlung wird demnach durch eine Mengenfunktion $M(T)$ beschrieben, welche angibt, welcher Bruchteil einer Gesamtheit von Kristallen beim Erwärmen oder beim Abkühlen bis zur Temperatur T umgewandelt ist.

Zur experimentellen Bestimmung der Mengenfunktion haben wir die Tatsache benutzt, daß die bei der Umwandlung abgegebene (aufgenommene) Wärmemenge der jeweils umgewandelten Menge proportional ist. Wie früher verwendeten wir auch für diese Untersuchung ein mikrokalorimetrisches Verfahren, das an anderer Stelle bereits beschrieben wurde⁷. Es liefert als Meßgröße die während der Umwandlung in der Zeiteinheit abgegebene (aufgenommene) Wärmemenge $p(t)$ als Funktion der Zeit t . Diese Funktion wird Wärmeentwicklung ge-

nannt. Während der Umwandlung möge sich die Temperatur T des Kalorimeters monoton mit der Zeit ändern: $T = f(t)$. Die eindeutig bestimmte Umkehrfunktion sei $t = \varphi(T)$. Die Mengenfunktion $M(T)$ bestimmt sich aus den gemessenen Funktionen $p(t)$ und $f(t)$ vermöge der Beziehung:

$$Q \cdot \frac{d}{dT} M(T) = \frac{p(t)}{f(t)} = \frac{p[\varphi(T)]}{f[\varphi(T)]}. \quad (1)$$

Der Proportionalitätsfaktor Q ist die gesamte während der Umwandlung aufgenommene (abgegebene) Wärmemenge: $Q = \int_0^{t_E} p(t) dt$. Die obere Integrationsgrenze t_E ist ein Zeitpunkt nach Ablauf der Umwandlung.

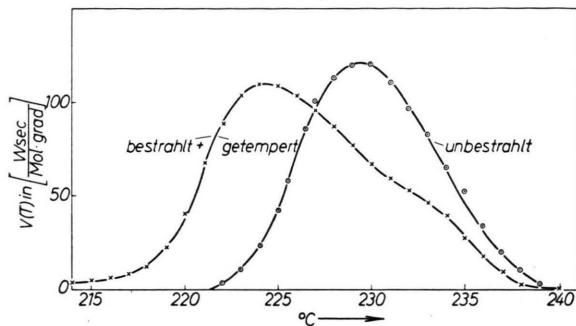


Abb. 1. Die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung des reinen Cristobalits und die des bestrahlten und anschließend getemperten Cristobalits (Korngröße $< 40 \mu$).

Die für die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung und die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung des reinen, unbestrahlten Cristobalits aus mikrokalorimetrischen Messungen gewonnenen Funktionen

$$V(T) = \frac{p[\varphi(T)]}{f[\varphi(T)]} \quad (2)$$

sind in Abb. 1 und 2 dargestellt zusammen mit den später zu besprechenden $V(T)$ -Kurven der bestrahlten und anschließend getemperten Proben. Die Meßpunkte erfüllen angenähert eine GAUSS-Verteilung. Damit wird das früher mitgeteilte Ergebnis^{2, 3} bestätigt, daß für die Mengenkurven gilt:

$$\frac{d}{dT} M(T) = \frac{1}{B \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \exp \left(-\frac{(T - T^*)^2}{B^2} \right) \quad (3)$$

mit $T^* = T_u$ für die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung und $T^* = T_o$ für die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung. Die Differenz $H = T_o - T_u$ ist ein Maß für die Hysterese. Die Größe B gibt die Breite der Umwandlungsgebiete an. Durch Messung von T_o , T_u und B ist nach (3) der Verlauf von Umwandlung und Rückumwandlung vollständig bestimmt.

⁷ F. WEVER, O. KRIESENTZ u. H. SCHÄDLER, Forsch. Berichte des Wirtschafts- u. Verkehrsministeriums Nordrhein/Westf., Nr. 459, Köln/Opladen (1957).

Für gut kristallisierten, reinen Cristobalit fanden wir früher² die Werte:

$$T_0 = 257 \text{ bis } 270 \text{ }^{\circ}\text{C}, \quad T_u = 230 \text{ bis } 235 \text{ }^{\circ}\text{C}, \\ B = 4 \text{ bis } 5 \text{ }^{\circ}. \quad (4)$$

Die genannten Umwandlungstemperaturen T_0 und T_u stimmen mit den Angaben anderer Verfasser

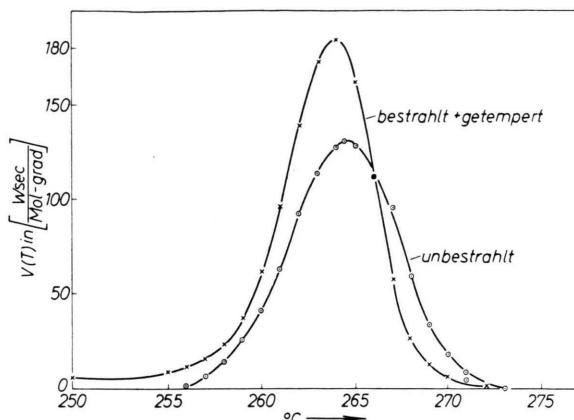


Abb. 2. Die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung des reinen Cristobalits und die des bestrahlten und anschließend getemperten Cristobalits (Korngroße $< 40 \mu$).

überein⁴. Die höchsten Werte von T_0 und T_u gelten für die am besten kristallisierte, also wenig Gitterfehler enthaltende Substanz. Der Vergleich der Zahlen (4) mit Abb. 1 und 2 zeigt, daß der vorliegende Cristobalit gut kristallisiert ist.

Eine Änderung der Umwandlungstemperaturen T_0 und T_u bedeutet eine Änderung der thermodynamischen Funktionen des Cristobalits. Für $T_M = \frac{1}{2}(T_0 + T_u)$ verschwindet die Differenz $F_\alpha(T)$

$-F_\beta(T)$ der freien Energien von α - und β -Cristobalit. Eine Änderung von T_M heißt also, daß die freien Energien F_α und F_β andere Werte angenommen haben.

Die Breite B der GAUSS-Kurve (3) hängt ab von kleinen Unterschieden der freien Energie von Kristall zu Kristall innerhalb einer Kristallgesamtheit und von der Verteilung der Hysteresewerte der einzelnen Kristalle, die ebenso wie die freie Energie um einen Mittelwert streuen³. Qualitativ läßt sich sagen, daß B bei reinem, gut kristallisiertem Cristobalit am kleinsten ist, und daß B mit zunehmenden Verunreinigungen oder Störungen des Kristallgitters größer wird.

Die $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung des neutronenbestrahlten Cristobalits

Zum Vergleich sind in Abb. 3 die mikrokalorimetrisch ermittelten Funktionen $V(T)$ für die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung und die $\beta \rightarrow \alpha$ -Rückumwandlung der mit $1,3 \cdot 10^{19}$ schnellen Neutronen je cm^2 bestrahlten Proben dargestellt. Der Verlauf der $V(T)$ -Kurven wird auch hier gut durch GAUSSsche Glockenkurven (3) wiedergegeben. In Tab. 1 sind die kennzeichnenden Werte der Umwandlung aufgeführt.

Die Umwandlungstemperaturen T_0' und T_u' des bestrahlten Cristobalits sind nach Tab. 1 um 70° bzw. 55° gegenüber denen des unbestrahlten Cristobalits erniedrigt. Dabei ist keine Strukturänderung des Gitters eingetreten, wie RÖNTGEN-Aufnahmen zeigen. Eine so starke Erniedrigung der Umwandlungstemperaturen ist bei reinem Cristobalit bisher nicht

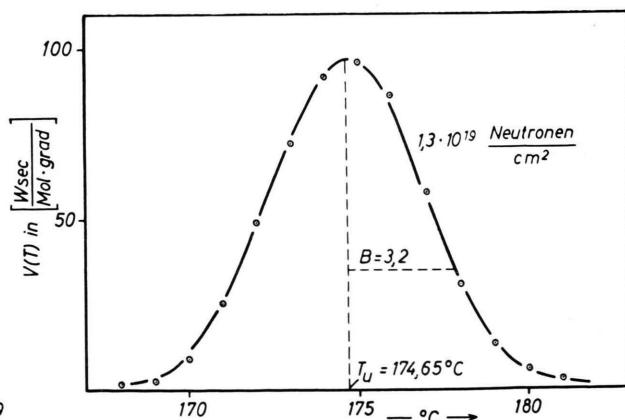
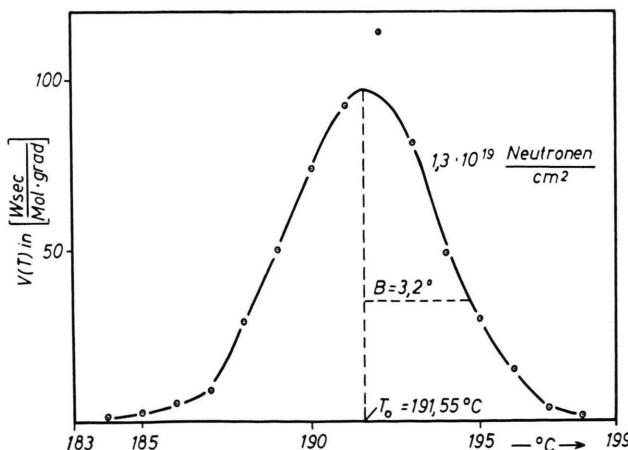


Abb. 3. Die $\alpha \rightarrow \beta$ - und die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung des mit $1,3 \cdot 10^{19}$ schnellen Neutronen bestrahlten Cristobalits (Korngroße $< 40 \mu$).

Probe	T_o in °C	T_u in °C	$B_{\alpha, \beta}$ in Grad	$B_{\beta, \alpha}$ in Grad	$Q_{\alpha, \beta}$ in cal/g	$Q_{\beta, \alpha}$ in cal/g
A) Unbestrahlter reiner Cristobalit Korngröße 40–60 μ Korngröße <40 μ	263,5 264	235 (230) 230	3,1 (3,1) 4,7	3,1 4,0	4,5 4,0	4,0 3,7
B) Mit $1,3 \cdot 10^{19}$ schnellen Neutronen bestrahlter Cristobalit Korngröße 40–60 μ Korngröße <40 μ	195 192	176 175	2,8 3,2	2,7 3,2	2,4 2,2	2,3 2,2
C) Cristobalit mit 2% TiO_2	189, 255, 264	170, 229	—	—	—	—

Tab. 1. Daten der $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung.

beobachtet worden. Nach dem oben Gesagten heißt das, daß durch die Neutronenbestrahlung die freien Energien der Hoch- und Tieftemperaturform stärker geändert worden sind, als man durch verschiedene Wahl der Glühtemperaturen bei der Kristallisation des Cristobalits erreichen kann.

Die Hysterese $H = T_o - T_u$ der Umwandlung haben wir damit erklären können², daß die Umwandlung adiabatisch verläuft. Wir erhielten

$$H = \frac{Q/c}{1 - [Q/2c T_M]^2}. \quad (5)$$

Hierin bedeutet Q die Umwandlungswärme, $T_M = \frac{1}{2}(T_o + T_u)$, und c ist die mittlere spezifische Wärme von α - und β -Cristobalit im Hysteresebereich. Entsprechend den in Tab. 1 aufgeführten Werten sind nach Bestrahlung des Cristobalits die Umwandlungswärmen kleiner geworden. Demgemäß muß auch die Hysterese $H' = T_o' - T_u'$ kleiner werden. Das wird beobachtet, wie Tab. 1 zeigt, und ergibt zahlenmäßige Übereinstimmung mit (5).

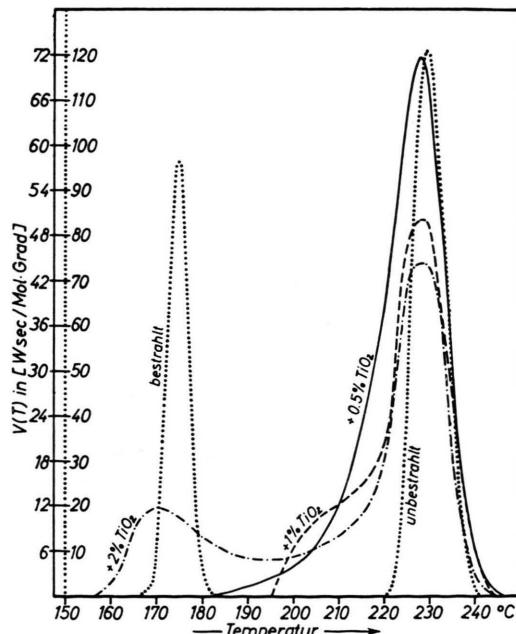
Die Breiten B der GAUSS-Kurven sind nach Tab. 1 für den bestrahlten Cristobalit kleiner als für den unbestrahlten. Das bedeutet, daß nach der Bestrahlung die Streuung der von Kristall zu Kristall etwas verschiedenen freien Energie und die Streuung der Hysteresewerte kleiner geworden sind.

Der bestrahlte Cristobalit wurde wiederholt von Raumtemperatur auf 500 °C erwärmt und abgekühlt. Dabei fand keine Erholung des bestrahlten Zustandes statt. Die Umwandlungstemperaturen blieben unverändert. Erst durch eine Glühung von 4 h bei 1600° wird der Zustand vor der Bestrahlung wieder hergestellt. Die anschließend gemessenen $V(T)$ -Kurven, Abb. 1 und 2, weichen zwar etwas von denen der unbestrahlten Ausgangssubstanz ab, ergeben

aber nahezu die gleichen mittleren Umwandlungstemperaturen.

Die $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung des TiO_2 enthaltenden Cristobalits

Dem reinen Cristobalit wurden 0,5 Gew.-%, 1 Gew.-% und 2 Gew.-% TiO_2 zugesetzt. Die Ergebnisse der mikrokalorimetrischen Messungen an diesen Proben sind in Abb. 4 für die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung und in Abb. 5 für die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung wiedergegeben. Die zunehmende Veränderung der $V(T)$ -Kurven in beiden Abbildungen mit steigen-

Abb. 4. Die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung des Cristobalits mit verschiedenen Zusätzen an TiO_2 .

dem Gehalt an TiO_2 zeigt, daß ein Einbau des TiO_2 in das Gitter des Cristobalits stattgefunden hat.

Bei dem niedrigsten TiO_2 -Gehalt hat die $V(T)$ -Kurve der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung ein Maximum bei der gleichen Temperatur wie die des reinen, unbestrahlten Cristobalits, die in Abb. 4 mit eingezeichnet ist, ist aber im Vergleich zu dieser wesentlich verbreitert. Sie ist auch nicht mehr symmetrisch zum

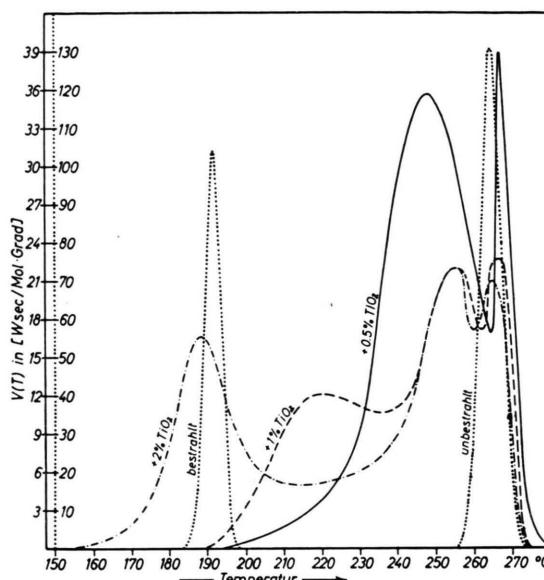


Abb. 5. Die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung des Cristobalits mit verschiedenen Zusätzen an TiO_2 .

Maximum, sondern zu tieferen Temperaturen hin stärker auseinandergezogen. Diese Ausbuchtung nimmt bei einem Zusatz von 1% TiO_2 weiter zu, doch das Maximum bleibt an derselben Stelle. Bei einem Zusatz von 2% TiO_2 ist aus der Ausbuchtung ein zweites Maximum bei niedrigerer Temperatur geworden, während das erste Maximum noch immer an derselben Stelle bleibt. Dieses zweite Maximum liegt bei der gleichen Temperatur wie das der $V(T)$ -Kurve der bestrahlten Probe, die zum Vergleich in Abb. 4 eingetragen ist. Die $V(T)$ -Kurve der Probe mit 2% TiO_2 läßt sich angenähert durch zwei GAUSS-Kurven darstellen, deren Maxima mit denen der GAUSS-Kurven für den unbestrahlten und den bestrahlten Cristobalit zusammenfallen.

Dieser Befund läßt sich folgendermaßen erklären: Nach Zusatz von TiO_2 entstehen Mischkristalle mit dem SiO_2 -Cristobalit. Die Umwandlungstemperaturen der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung dieser Mischkristalle haben denselben Mittelwert T_u [Maximum der

$V(T)$ -Kurve] wie bei reinem SiO_2 -Cristobalit. Mit steigendem TiO_2 -Zusatz treten neben diesen Mischkristallen weitere, davon verschiedene Mischkristalle auf, die nach Aussage der RÖNTGEN-Diagramme ebenfalls Cristobalitstruktur haben, deren $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlungstemperaturen aber wesentlich niedriger liegen und mit denen von bestrahltem reinen Cristobalit übereinstimmen.

Die $V(T)$ -Kurven für die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung, Abb. 5, zeigen eine kompliziertere Form, passen aber auch hier zu dem Gesagten. Mit steigendem TiO_2 -Zusatz bildet sich ein weiteres Maximum auf der $V(T)$ -Kurve aus, das bei 2% TiO_2 an derselben Stelle liegt wie bei bestrahltem Cristobalit. Das ursprüngliche Maximum bekommt außerdem ein Nebenmaximum bei einer um 15 bis 20° niedrigeren Temperatur. Dieses Nebenmaximum ist wahrscheinlich der Umwandlung der zunächst gebildeten TiO_2 - SiO_2 -Mischkristalle zuzuschreiben, und das ursprüngliche Maximum einem Rest Substanz, der mit dem TiO_2 keine Mischkristalle gebildet hat. Daß im Falle der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung diese zusätzliche Aufspaltung nicht festgestellt wird, bedeutet einfach, daß reiner Cristobalit und die Mischkristalle hier die gleichen Umwandlungstemperaturen haben.

Durch den Zusatz von TiO_2 entsteht ein Cristobalit, der mit neutronenbestrahltem reinen Cristobalit darin übereinstimmt, daß die Umwandlungstemperaturen der $\alpha \rightarrow \beta$ - und der $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung gleich und gegenüber reinem Cristobalit erheblich herabgesetzt sind.

Gitterparameter des β -Cristobalits

Eine genaue Strukturbestimmung des β -Cristobalits liegt noch nicht vor. Das Gitter ist tetragonal (oder nahezu tetragonal) mit den Abmessungen $a = 4,97 \text{ \AA}$ und $c = 6,92 \text{ \AA}$ der Elementarzelle. Aus einem mit Kobalt-K α -Strahlung aufgenommenen DEBYE-SCHERRER-Diagramm wurden die Linienlagen im Bereich $10^\circ < \vartheta < 50^\circ$ entnommen und indiziert. Das Ergebnis ist in Tab. 2 aufgeführt. Es weicht in einigen Punkten von einer älteren Indizierung ab⁸. Zu den ersten beiden in der Tabelle aufgeführten Linienlagen ist keine Indizierung möglich. Ob es sich um Apparateeinfüsse handelt oder ob die Annahme einer tetragonalen Elementarzelle nicht genau zutrifft, wurde nicht untersucht.

⁸ B. WINKHAUS, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abh. 83, 1 [1951].

2ϑ in Grad beobachtet	Indizes $h k l$	2ϑ in Grad beobachtet	Indizes $h k l$
24.3	fehlt	77.9	(204)
25.0	fehlt	79.4	(223)
25.8	(101)	81.6	(005), (320), (214)*
33.2	(111)	82.8	(321)
36.8	(102)	84.0	(015)
		86.9	(313)
42.4	(112), (200)*	88.5	(115), (322)*
50.0	(103), (211)*	92.8	(224)
52.5	(202)	93.8	(401)
55.3	(113)	95.6	(205), (410)*
57.1	(212)	97.9	(411), (323)*
62.4	(004)	98.8	(215)*
63.8	(221), (203)*	
67.4	(301)	108.9	(421), (403), (116)
71.4	(311)	
73.5	(302)	128.8	(007), (325), (430), (414)
77.1	(312)		

Tab. 2. Linienlagen des β -Cristobalits im mit Kobalt-K α -Strahlung aufgenommenen DEBYE-SCHERRER-Diagramm und berechnete Indizierung. [Mittlere Wellenlänge der Strahlung $\lambda = \frac{1}{2}(\lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2}) = 1,7902 \text{ \AA}$. Für die Indizierung angenommen: tetragonale Elementarzelle mit $a=4,97 \text{ \AA}$ und $c=6,92 \text{ \AA}$.] — Ist die Indizierung einer Linie nicht eindeutig, so ist die wahrscheinlichste Indizierung durch * gekennzeichnet. Die Linien sind zu Gruppen zusammengefaßt, wie sie im Diagramm beobachtet werden.

	a in \AA	c in \AA	a in \AA	c in \AA
reiner Crist.	4,972	6,924		
bestr. Crist.	4,980	6,969	+ 1,6	+ 5,1
Crist. mit 2% TiO_2	4,981	6,939	+ 1,8	+ 2,2

Tab. 4. Gitterparameter des β -Cristobalits.

als die entsprechenden Winkel des reinen Cristobalits. Eine Ausgleichsrechnung ergab die in Tab. 4 aufgeführten Gitterparameter. Danach beträgt die Volumenvergrößerung bei bestrahltem Cristobalit 0,83%, bei Cristobalit mit 2% TiO_2 0,58%.

Weiter wurde eine Auswertung der Aufnahmen mit dem Zählrohrgoniometer nach der Breite der Linien versucht. Bezeichnet $b(\vartheta)$ die Halbwertsbreite der RÖNTGEN-Linien und erweist sich die Funktion $B(\sin \vartheta) = b(\vartheta) \cdot \cos(\vartheta)$ als eine lineare Funktion von $\sin \vartheta$, dann gilt^{9,10}

$$B(0) = \lambda \cdot R/L, \quad \frac{d[B(\sin \vartheta)]}{d(\sin \vartheta)} = 4R\bar{v}. \quad (6)$$

Hierin bezeichnen: λ die Wellenlänge des RÖNTGEN-Lichtes, R den Radius des Goniometers, $L = l^2/l$ ein Maß für die mittlere Ausdehnung der kohärent streuenden Bereiche mit den Linearabmessungen l , und \bar{v} einen Mittelwert der Abweichungen der Netzebenenabstände vom mittleren Netzebenenabstand. In Abb. 6 sind die Funktionen $B(\sin \vartheta)$ für reinen Cristobalit und Cristobalit mit 2% TiO_2 dargestellt. Für bestrahlten Cristobalit ergeben sich dieselben Werte wie für reinen Cristobalit. Apparateeinflüsse auf die Linienbreiten sind nicht berücksichtigt.

Nach (6) und Abb. 6 haben reiner Cristobalit, bestrahlter Cristobalit und Cristobalit mit 2% TiO_2 dieselbe Größe L der kohärent streuenden Bereiche. Es ergibt sich $L \approx 1500 \text{ \AA}$. Die Größe der im Heiztischmikroskop sichtbaren, gemeinsam umwandelnden Bereiche beträgt mehr als das Zehnfache, nämlich 2μ bis 5μ .

Die größere Steigung von $B(\sin \vartheta)$ von Cristobalit mit 2% TiO_2 gegenüber reinem Cristobalit bedeutet formal nach (6) eine Zunahme von \bar{v} . Da die Kalorimeterversuche aussagen, daß der Cristobalit mit 2% TiO_2 aus zwei Kristallarten besteht, deren $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlungsbereiche bei verschiedenen Temperaturen liegen, ist zu vermuten, daß auch

⁹ A. KOCHENDÖRFER, Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr., Abt. A **105**, 393 [1944].

¹⁰ F. BRASSE u. H. MÖLLER, Arch. Eisenhüttenw. **29**, 751 [1958].

Indizes $h k l$	2ϑ in Grad reiner Crist.	2ϑ in Grad bestr. Crist.	2ϑ in Grad Crist. mit 2% TiO_2
101	25,623	25,530	25,564
111	33,198	33,092	33,119
102	36,733	36,572	36,659
113	55,293	55,058	55,171
212	57,199	57,027	57,077
311	71,445	71,288	—
302	73,584	73,396	73,429
312	77,384	77,198	77,218
223	79,574	79,310	79,385
313	87,088	86,765	—

Tab. 3. Linienlagen der RÖNTGEN-Interferenzen von β -Cristobalit (Kobaltstrahlung, mittlere Wellenlänge $\lambda=1,7902 \text{ \AA}$).

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten des reinen Cristobalits, des bestrahlten Cristobalits und des Cristobalits mit 2% TiO_2 wurden im Bereich $12^\circ < \vartheta < 84^\circ$ zehn eindeutig indizierte, nicht zu schwache Linien mit einem Zählrohrgoniometer vermessen. Die gemessenen Linienlagen sind in Tab. 3 aufgeführt. Es ist sofort zu erkennen, daß die Gitterparameter des bestrahlten Cristobalits und des Cristobalits mit 2% TiO_2 größer sind als die des reinen Cristobalits, denn die Winkel sind sämtlich kleiner

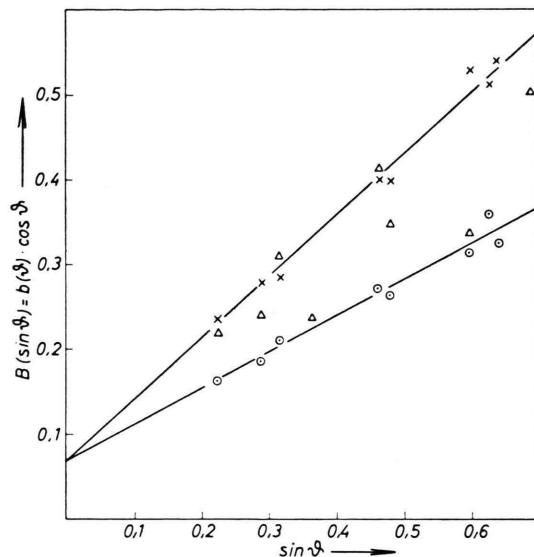


Abb. 6. Die Funktionen $B(\sin \vartheta) = b(\vartheta) \cdot \cos \vartheta$ [$b(\vartheta)$ bezeichnet die Halbwertsbreite der RÖNTGEN-Linien].
 × Cristobalit mit 2% TiO_2 , ○ reiner Cristobalit und bestrahlter Cristobalit. △ Gemenge 50% bestrahlter, 50% reiner Cristobalit.

die Gitterparameter verschieden sind, wodurch eine Verbreiterung der RÖNTGEN-Linien hervorgerufen würde. Die Umwandlungsbereiche der beiden Kristallarten stimmen, wie oben ausgeführt, mit denen von reinem und von bestrahltem Cristobalit überein. Ein Gemenge in dem betreffenden Mengenverhältnis muß wegen der Verschiedenheit der Gitterparameter eine Verbreiterung der RÖNTGEN-Linien liefern. Das ist in der Tat der Fall, wie die in Abb. 6 eingetragenen Werte $B(\sin \vartheta)$ für ein Gemenge von 50% bestrahltem und 50% unbestrahltem Cristobalit zeigen. Der Vergleich mit den Werten für den Cristobalit mit 2% TiO_2 erlaubt allerdings nicht zu entscheiden, ob die Verbreiterung bei letzterem darauf zurückzuführen ist, daß ein Gemenge von Cristobalit unterschiedlicher Gitterparameter vorliegt, oder daß

eine Verzerrung durch den Einbau von Ti-Atomen auf Si-Plätzen hervorgerufen wird, durch die \bar{v} vergrößert wird. Ersteres ist jedoch wahrscheinlicher.

Diskussion

Durch die Bestrahlung mit schnellen Neutronen werden bei reinem SiO_2 -Cristobalit:

- die $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung stark zu tieferen Temperaturen verschoben,
- die Gitterparameter vergrößert,
- die Breite der RÖNTGEN-Linien nicht beeinflußt.

Aus c) folgt, daß durch die Bestrahlung keine zusätzlichen (aus der Breite der RÖNTGEN-Linien erkennbaren) inneren Verzerrungen des Cristobalitgitters entstanden sind, während nach a) und b) die integralen Eigenschaften freie Energie und Gitterparameter geändert wurden.

Bei Zusatz von TiO_2 bildet sich bei den hier gewählten Glühbedingungen ein Gemenge von zwei Kristallarten, die unterschiedliche Umwandlungstemperaturen haben, die mit denen von bestrahltem und von unbestrahltem Cristobalit übereinstimmen. Die mittleren Gitterparameter werden ebenfalls größer. Der Grund der beobachteten Linienverbreiterung ließ sich mit den vorhandenen experimentellen Mitteln nicht näher erfassen. Vermutlich haben die beiden Kristallarten des Gemenges etwas verschiedene Gitterparameter.

Bisher ist es nicht gelungen, einen reinen Cristobalit mit ähnlichen Umwandlungstemperaturen herzustellen, wie sie bei bestrahltem Cristobalit beobachtet werden.

Wir danken dem Belgischen Reaktorzentrumb in Mol-Donk für die Bestrahlung der Proben, insbesondere Monsieur NÈVE DE MÉVERGNIES. Ferner danken wir Herrn H. Möller für die RÖNTGEN-Aufnahmen und für Diskussionen.