

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Über die einfachen Schiebungen am Zinn und seine Zustandsänderung bei 161°.

Von O. Mügge in Göttingen.

Mit 3 Textfiguren.

An gegossenen Platten von Zinn wurde von mir 1899 festgestellt, daß das Zinn leicht einfache Schiebungen beim Hämmern etc. eingeht; da aber inzwischen EWING und ROSENHAIN¹ über Beobachtungen gleicher Art berichtet hatten und mir Kristalle von Zinn zur näheren Untersuchung nicht zur Verfügung standen, unterblieb meinerseits eine Mitteilung darüber. 1909 hat dann J. GANTEN im hiesigen Institute Versuche an kleinen, elektrolytisch abgeschiedenen Kristallen angestellt. Es gelang ihm, zu ermitteln, daß die Gleitfläche die am Zinn auch als Zwillingsfläche bekannte (331) und die zweite Kreisschnittsebene (11 $\bar{1}$) (die gewöhnliche Zwillingsfläche), also die Grundzone [112] sei. Auch diese Untersuchung ist nicht veröffentlicht, indessen habe ich von ihrem Ergebnis im Handwörterbuch der Naturwissenschaften (5. p. 1147. 1914) Mitteilung gemacht. Neuerdings hat nun GAUBERT² in Unkenntnis der eben gemachten Angaben einige Beobachtungen an derbem Zinn mitgeteilt, die zwar gegenüber EWING und ROSENHAIN nichts Neues enthalten, mich aber veranlaßten, die Messungen an GANTEN's Kristallen zu wiederholen und weitere Versuche anzustellen.

GANTEN's Kristalle hatten wesentlich die Form {111}, z. T. mit kleinem {101} und sehr schmalen {110}, sie waren z. T. ähnlich jenen von v. FOULLON³ eigentümlich gruppiert, zum großen Teil verzwilligt nach {111}, z. T. auch nach {331}, letztere ähnlich den sog. herzförmigen Zwillingen des Rutils. Sie waren sehr zart und klein (nur bis etwa 2 mm) und gestatteten nur wenige und wenig genaue Messungen, da ihre Flächen uneben waren und sich

¹ Phil. Trans. Roy. Soc. London, A, 193. 369. 1899.

² Chem. Centralbl. 1915. I. 1327. Die Originalarbeit (Compt. rend. 159. 680. 1914) ist mir erst jetzt zugänglich geworden.

³ v. FOULLON, Jahrb. d. geol. Reichsanst. Wien. 34. 369. 1884. Nach RAMMELSBERG (Krysl.-phys. H. I. 144. 1881) sollten die MILLER'schen Kristalle dünne achtseitige Prismen {100}. {110} gewesen sein: mir vorliegendes Material von MILLER (aus der WÖHLER'schen Sammlung), das allerdings die Form nur selten noch gut erkennen läßt, da es größtenteils in graues Zinn verwandelt ist, zeigt vorherrschend zweifellos {111} und scheint auch in der Gruppierung der Kristalle dem GANTEN'schen ähnlich.

bei Druck nicht allein nach der Gleitfläche verschoben, sondern auch unregelmäßig verbogen. Fig. 1 zeigt einen nur etwa 1 mm großen Kristall der Form $\{111\}$ mit Lamellen nach den Flächen (331) und $(3\bar{3}\bar{1})$, deren Grenzflächen auf (111) und $(1\bar{1}\bar{1})$ und z. T. auf den symmetrisch zu letzteren liegenden Pyramidenflächen meßbar waren.

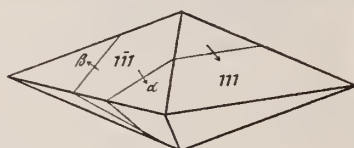


Fig. 1.

Für $K_1 = (331)$ und $\sigma_2 = [112]$ lautet die Transformationsformel¹:

$$\begin{aligned} \rho h_1' &= -h_1 + 3h_2 + 6h_3 \\ \rho h_2' &= 3h_1 - h_2 + 6h_3 \\ \rho h_3' &= h_1 + h_2 - 2h_3 \end{aligned}$$

ebenso für $K_1 = (3\bar{3}\bar{1})$ und $\sigma_2 = [11\bar{2}]$:

$$\begin{aligned} \rho h_1' &= -h_1 + 3h_2 - 6h_3 \\ \rho h_2' &= 3h_1 - h_2 - 6h_3 \\ \rho h_3' &= h_1 + h_2 + 2h_3 \end{aligned}$$

Danach wird in der Lamelle α (Fig. 1) verschoben:

$$\begin{aligned} 111 &\text{ in } 111 \\ 1\bar{1}\bar{1} &\text{ in } 15\bar{1} \\ 1\bar{1}\bar{1} &\text{ in } 51\bar{1} \end{aligned}$$

ebenso in der Lamelle β :

$$1\bar{1}\bar{1} \text{ in } 51\bar{5}.$$

Daraus berechnen sich bei Zugrundelegung des Achsenverhältnisses von MILLER² folgende Winkel, die mit den (z. T. nur sehr unsicher meßbaren) verglichen sind:

$$\begin{aligned} 111 : \alpha(111) &= 5^\circ 39' \text{ ber.}, & 5^\circ 25' \text{ gem.} \\ \bar{1}\bar{1}\bar{1} : \alpha(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) &= 1 \ 29 \quad \text{,} & 2 \ 0 \quad \text{,} \\ \bar{1}\bar{1}\bar{1} : \alpha(111) &= 3 \ 53 \quad \text{,} & 3 \ 21 \text{ bis } 4^\circ 22' \text{ gem.} \end{aligned}$$

Lamellen nach Flächen einer anderen Form, besonders auch nach der gewöhnlichen Zwillingsfläche $\{111\}$ wurden nicht beobachtet; wohl aber ließ sich an Gußstücken, deren ebene Unterfläche

¹ Vertauscht man die Formen erster und zweiter Stellung, so wird das Verschiebungsschema reziprok zu dem des Rutilis und man kann die einfachere Transformationsformel des letzteren anwenden:

$$h_1' : h_2' : h_3' = 2h_1 : h_1 - 3h_3 : -(h_2 + h_3).$$

² Pogg. Ann. 58. 660. 1843.

sich der Lage $\{001\}$ stark näherte, öfter erkennen, daß Lamellen nach allen vier Flächen $\{331\}$ vorhanden waren und daß die Gußfläche Verschiebungen in dem richtigen Sinne und annähernd von dem zu erwartenden Betrage erfahren hatte¹.

Da es nicht gelang, bessere Kristalle als die GANTEN's zu erhalten, die beim Erstarren auch nur kleiner Mengen von Zinn kristallisierten Massen aber sehr grobkörnig sind, wurde versucht, an diesen genauere Messungen anzustellen. Dazu wurde Zinn in parallelepipedische Formen von ungefähr 3 : 1,5 : 1,5 cm Kantenlänge gegossen, und zwar in ein Gefäß aus trübem Quarzglas, das aus einer polierten Bodenplatte und vier rechtwinklig geschliffenen und polierten Seitenwänden bestand, die während des Gusses durch

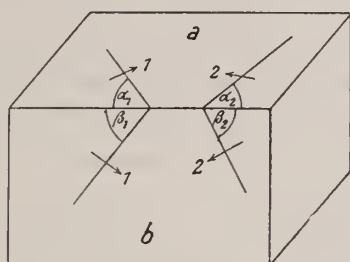


Fig. 2.

eine Schraubzwinge zusammengehalten wurden; die Seitenstücke waren hinreichend rechtwinklig (und zwei davon gleich lang), um das Auslaufen von Zinn zu verhüten. Die zahlreichen Luftbläschen des Quarzglases vermindern zwar etwas die Güte der Flächen der Gußblöcke, machen sie aber nicht unbrauchbar, andererseits ist solches „Quarzgut“ viel billiger als ebenso große Stücke von tadelloser Beschaffenheit.

Durch einen leichten Schlag, der am besten nicht gegen Kanten und Ecken gerichtet ist (was leicht stärkere Verbiegungen bewirkt), sondern gegen die kleinste Fläche des Gußblocks, entstehen meist zahlreiche Lamellen, die durch ihren Verlauf erkennen lassen, daß die Gußblöcke meist nur aus wenigen großen Individuen bestehen; die Lamellen werden bis 1 mm breit und sind also gut meßbar.

Um die Beobachtungen an den Kristallen bestätigen zu können, mußten die Indizes von Teilen der Seitenflächen des Blocks, die demselben Individuum angehören, ermittelt werden.

¹ $\{001\}$ wird stets in eine Fläche der Form $\{331\}$ verschoben; es ist daher der Winkel zwischen ihr und der Fläche der Lamelle gleich $180^\circ - 3\alpha = 4^\circ 18'$, wenn man unter α den Winkel $001 : 331$ versteht. Dieser Winkel ist also zur besonders genauen Ermittlung des Achsenverhältnisses geeignet; $\{001\}$ ist aber bisher anscheinend nicht beobachtet.

Die Annahme, daß die Gleitflächen tatsächlich der Form {331} angehören, kann man zunächst dadurch prüfen, daß man die Spuren solcher Lamellen zur Kante zweier Gußflächen, z. B. a und b (Fig. 2) ermittelt, welche nicht parallel laufen, aber auf beiden Flächen durch ihre Durchkreuzung anzeigen, daß sie demselben Individuum angehören und die sich zugleich mit Sicherheit über die Kante a : b verfolgen lassen. Die verschobenen Flächen-teile von a und b zweier derartiger Lamellen 1 und 2 sollen im folgenden mit a_1 , b_1 und a_2 , b_2 bezeichnet werden. (Die Pfeile an den Lamellen geben die Richtung, in der sie nach unten einfallen, wenn die Hauptfläche horizontal nach oben gewendet ist.) Es zeigte sich, daß die Lamellen zwar im allgemeinen ziemlich geradlinig verlaufen, aber vielfach auskeilen, so daß sich die Winkel α_1 , β_1 und α_2 , β_2 kaum bis auf 1° genau ermitteln ließen. Es wurden deshalb der Rechnung nur Winkel der Flächen zugrunde gelegt, da sich diese bei sorgfältiger Abblendung verbogener oder zu fein gestreifter Teile bis auf $1'$ genau messen ließen (Normalenwinkel):

$$1. \quad a : b = 90^\circ 4' 50''$$

$$2. \quad a_1 : b = 92^\circ 4' -$$

$$6. \quad a_1 : a = 3^\circ 48' 30''$$

$$3. \quad a_2 : b = 90 40 15''$$

$$7. \quad a_2 : a = 3 19 40$$

$$4. \quad b_1 : a = 90 56 -$$

$$8. \quad b_1 : b = 1 58 30$$

$$5. \quad b_2 : a = 91 35 10$$

$$9. \quad b_2 : b = 3 15 20$$

Hieraus kann man zunächst α_1 , α_2 und β_1 , β_2 berechnen, und zwar genauer, als sie direkte Messung u. d. M. ergibt, vorausgesetzt, daß die Winkel 1)—9) bis auf wenige Minuten genau sind, denn da sich 2)—5) nur wenig von 1) entfernen, weil 6)—9) nur klein sind, ziehen auch kleinere Fehler in ihrer Bestimmung schon erhebliche Fehler von α_1 , α_2 etc. nach sich. Als Neigung der beiden Gleitflächen für die Lamellen 1 und 2 wurde gefunden:

$$1 : 2 = 180^\circ - 63^\circ 42' 40''$$

gegenüber $180 - 62 50$ (MILLER)

(während aus den ebenen Winkeln α und β sich ergab $180^\circ - 64^\circ 55'$).

Aus dem Winkel 1 : 2 folgt zugleich, daß die Gleitflächen 1 und 2 zwei in einer Randkante zusammenstoßenden Flächen der Form {331}, also etwa (331) und ($\bar{3}\bar{3}\bar{1}$) angehören, und daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Indizes der Gußflächen a und b für das Individuum, welchem die Lamellen 1 und 2 angehören, zu berechnen, damit auch die Indizes ihrer verschobenen Teile und die gemessenen Winkel zwischen Lamellen und Hauptflächen mit jenen zu vergleichen, welche die Umlagerungen nach dem GANTEN'schen Schema verlangen.

Die Indizes der Flächen a und b, bezogen auf das MILLER'sche Achsenverhältnis, waren danach folgende:

$$a = -0,5758 : 0,6891 : 0,4616$$

$$b = 1,1031 : -1,8343 : 0,6413$$

Die Indizes ihrer mit der Lamelle 1 verschobenen Teile:

$$a_1 = 5,4125 : 0,2529 : - 0,8098$$

$$b_1 = - 2,7583 : 8,9914 : - 2,0137$$

ebenso der mit der Lamelle 2 verschobenen Teile:

$$a_2 = 0,1262 : 5,1858 : 1,0364$$

$$b_2 = 10,4538 : - 1,2961 : 0,5514$$

Daraus berechnen sich folgende, mit den gemessenen verglichene Winkel:

	ber.	gem.	Diff.
a : a ₁	= 3° 36,5'	3° 19,5'	+ 0° 17'
b : b ₁	= 3 30,5	3 15,5	+ 0 15
a : a ₂	= 4 7,5	3 48,5	+ 0 19
b : b ₂	= 2 8	1 58,5	+ 0 9,5

Die berechneten Werte sind also alle etwas größer als die gemessenen, und zwar um so mehr, je größer sie sind; daraus wird es wahrscheinlich, daß sich der Winkel $K_1 : K_2 = K_1 : \sigma_2$ noch mehr 90° nähert, als aus MILLER's Achsenverhältnis folgt. Trotzdem wurde davon abgesehen, ein neues Achsenverhältnis aufzustellen, da, wie oben bemerkt, die an den Gußblöcken meßbaren Winkel zu Fundamentalwinkeln nicht sehr geeignet sind. Im übrigen bestätigen diese Messungen an 4 Flächen allgemeinsten Lage durchaus das GANTEN'sche Schema.

Die Zwillingsbildungen des tetragonalen Zinns nach $\{111\}$ und $\{331\}$ sind wie jene des Rutil's pseudo-hexagonal; da sie aber bei erhöhter Temperatur (bis 220°) nicht merklich leichter (oder gar „von selbst“) vor sich gehen, ist es nicht sehr wahrscheinlich, daß sie mit der bei 161° angenommenen Zustandsänderung zusammenhängen. Die einfache Schiebung konnte aber eine Möglichkeit bieten, das Auftreten und gegebenenfalls die Symmetrie jener neuen Modifikation zu erkennen. WERNER¹ nimmt an, daß sie mit der zuerst von TRECHMANN² und dann von v. FOULLON³ beschriebenen rhombischen Modifikation identisch sei. Wenn dies der Fall wäre, müßte man erwarten, daß mit der Umwandlung mit steigender Temperatur ein Zerfall bis dahin einheitlicher tetragonaler Kristalle in mehrere rhombische verknüpft wäre, so daß nach dem Wiedererkalten (und Rückverwandlung) ihre an dem Verlauf der Zwillingslamellen erkennbaren Grenzen andere geworden wären; ferner wäre im Moment der Umwandlung eine un-stetige Änderung des Winkels zwischen Hauptfläche und ihren Lamellen zu erwarten.

¹ Zeitschr. f. anorg. Chemie. 83. 292. 1913; das. Literatur.

² Mineralog. Mag. 2. 186. 1879.

³ Verhandl. geol. Reichsanst. Wien. 1881. 237.

Es konnte nun zunächst festgestellt werden, daß weder bei Temperaturen zwischen 161° bis nahe zum Schmelzpunkt, noch unterhalb 161° die Bildung neuer Lamellen ohne mechanischen Zwang stattfindet, daß auch unstetige Änderungen der genannten Winkel ausbleiben. Um dies zu prüfen, wurden aus deformierten Gußblöcken der oben beschriebenen Art kleine Stücke mit guten Reflexen von Hauptfläche und Lamelle herausgesägt und, gegebenenfalls nach weiterer Abblendung unscharfer Reflexe, der Winkel zwischen Hauptfläche und Lamelle bei je 5 Temperaturen zwischen 18° und 224° gemessen. Es ergaben sich folgende Änderungen:

I.		II.	
18° $3^{\circ}42'30''$	18° $1^{\circ}52'40''$
96 — 39 30	100 — 51 50
153,5 — 37 10	161 — 51 0
193 — 33 50	190,5 — 49 20
221 — 32 0	224 — 47 50
III.		IV.	
18° $3^{\circ}36'30''$	$21,5^{\circ}$ $2^{\circ}52'10''$
84,3 — 35 0	89 — 49 15
158 — 30 0	160 — 46 15
190 — 27 0	183 — 45 10
218,5 — 25 40	218 — 42 50

Die Fig. 3 läßt erkennen, daß in allen Fällen mit steigender Temperatur der Winkel zwischen Hauptfläche und Lamelle kleiner wird, und zwar anscheinend etwas beschleunigt, diese Verkleinerung ist zugleich der ursprünglichen Größe dieses Winkels annähernd proportional. Es weist dies, ähnlich wie bei Aragonit, auf eine Annäherung des Winkels $K_1 : \sigma_2$ an 90° , also auch an hexagonale Symmetrie hin, ohne daß diese aber bis nahe zum Schmelzpunkt auch nur entfernt erreicht würde. In keinem Falle ist außerdem im Gebiet oberhalb oder unterhalb 161° eine Unstetigkeit dieser Änderung auch nur angedeutet, oder um die Umwandlungstemperatur eine Änderung im Reflexbilde beobachtet, und mit der ursprünglichen Temperatur wurde in allen Fällen der ursprüngliche Winkel wieder erreicht.

Bei zweien der oben angeführten Präparate waren die gemessenen Lamellen durch Schlag bei einer Temperatur von 220° , also erheblich oberhalb der Umwandlungstemperatur, hervorgerufen; sie unterschieden sich weder in ihrem Verlauf noch im Winkel von den vorher und nachher bei gewöhnlicher Temperatur an demselben Stücke entstandenen, ebensowenig war dies bei anderen bei 220° deformierten der Fall. Auch ließ sich feststellen, daß die in manchen Gußstücken an der Form der Skelettbildungen erkennbaren Grenzen der Individuen, die also bei der Schmelztemperatur

selbst entstanden waren, mit denselben Grenzen, wie sie sich im Verlauf hervorgerufener Lamellen verrieten, übereinstimmten.

Im ganzen ergibt sich also, daß in zahlreichen Präparaten aus Schmelzfluß erstarrten Zinns kein kristallographisches Merkmal einer Umwandlung zwischen Zimmer- und Schmelztemperatur zu erkennen war. Sollte sie gleichwohl stattgefunden haben, so wäre anzunehmen, daß die neue Modifikation mit der gewöhnlichen tetragonalen kristallographisch sehr nahe verwandt wäre, und eine

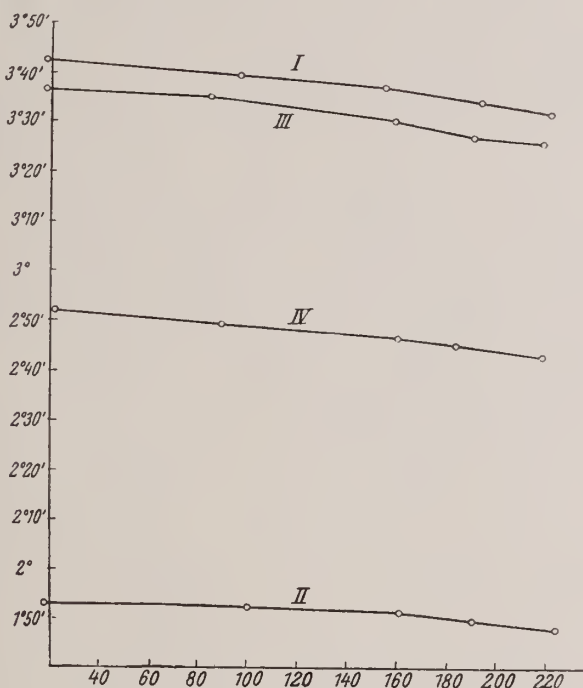


Fig. 3.

Veranlassung, sie mit der von TRECHMANN und v. FOULLON beschriebenen rhombischen zu identifizieren, läge nicht vor.

Wahrscheinlicher ist aber wohl, daß eine Umwandlung trotz der vielen Versuche nicht stattgefunden hat, wie es auch bei fast allen Versuchen WERNER's der Fall war. Da v. FOULLON die Vermutung ausspricht, daß sehr langsame Abkühlung die Entstehung der rhombischen Modifikation begünstigt, wurde eine Anzahl von Zinnblöcken, an denen vorher Lamellen erzeugt waren, 6 Tage zwischen 175—186° erhalten, dann schnell abgekühlt und von neuem deformiert; sie verhielten sich nachher wie vorher.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1917

Band/Volume: [1917](#)

Autor(en)/Author(s): Mügge Johannes Otto Conrad

Artikel/Article: [Über die einfachen Schiebungen am Zinn und seine Zustandsänderung bei 161°. 233-239](#)