

Smn 141-57

Przibram K.

**Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung
Nr. 300**

Rekrystallisation und Verfärbung, III.

Von

Karl Przibram

**Aus den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathem.-naturw. Klasse, Abteilung IIa, 141. Band, 9. und 10. Heft, 1932**

Wien 1932

**Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig
Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien**

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei

Rekrystallisation und Verfärbung, III.

Von
Karl Przibram

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Dezember 1932)

Die Abhängigkeit von Verfärbung und Rekrystallisation von Druck und Stauchgrad.

Wie in früheren Mitteilungen¹ angegeben worden ist, tritt nach Bestrahlung eines über einen gewissen Betrag verformten Steinsalzstückes im Lichte ein Umschlag der braunen Farbe in Blau ein. Die unteren Grenzen für Druck und Stauchung, die zum Blauumschlag führen, sind aber nach neueren Versuchen zu hoch gegriffen. Es läßt sich der Blauumschlag schon mit 100 kg/cm^2 Belastung bei Stauchungen (Differenz der Dicken vor und nach dem Pressen, gebrochen durch die Anfangsdicke) von 2⁰/₀ oder sogar weniger feststellen, allerdings meist nur an makroskopisch stärker gestörten Stellen. Da eine absolut gleichmäßige Verformung kaum zu erzielen ist und überdies die Graufärbung des bestrahlten ungepreßten Steinsalzes im Lichte dem Blauumschlag weitgehend analog ist, so dürfte eine scharfe Grenze wohl überhaupt nicht festzustellen sein. Immerhin bestätigt es sich, daß das deutliche Hervortreten des Blauumschlages etwa zwischen 100 und 400 kg/cm^2 gerade in jenes Gebiet fällt, in dem das Druck-Stauchungs-Diagramm des Steinsalzes ein stärkeres Wegkrümmen von der Druckachse zeigt.²

Die Rekrystallisationsgeschwindigkeit ist in früheren Mitteilungen³ als Funktion des Druckes angegeben worden. Dies geht an, so lange, wie das etwa bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Rekrystallisationsgeschwindigkeit geschehen ist, stets annähernd gleich dimensionierte Stücke benützt werden. Bei dem Vergleich verschieden dicker Stücke, beziehungsweise von Stücken verschiedenen Schlankheitsgrades (Dicke gebrochen durch Querdimension) ist die Rekrystallisationsgeschwindigkeit viel eher als Funktion der Stauchung aufzufassen. Daß bei gleichem Drucke die Rekrystallisationsgeschwindigkeit von der Stauchung abhängt, geht daraus hervor, daß etwa

¹ K. Przibram, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 196. Wiener Ber., IIa, 136, 43, 1927; Nr. 206, ebenda 435; Nr. 223, 137, 409, 1928.

² K. Przibram, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 287. Wiener Ber., IIa, 141, 63, 1932; Zeitschr. f. Elektrochem., 38, 494, 1932.

³ K. Przibram, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 232. Wiener Ber., IIa, 138, 353, 1929; Nr. 255, 139, 255, 1930.

nach dem Pressen auf den gleichen Druck von 2000 kg/cm^2 dünnere Stücke, die eine Stauchung von weniger als 50% aufweisen, auch nach einer Woche keine Rekrystallisation zeigen, während bei dickeren Stücken, die bei demselben Druck schon Stauchungen von mehr als 50% aufweisen, dies schon ab und zu vorkommt und bei Stauchungen über 80% die Rekrystallisation in der Regel sogar schon am zweiten Tag bemerkbar wird. Ähnliche Beobachtungen können auch bei anderen Drucken gemacht werden.

Ob die Stauchung allein, unabhängig vom aufgewendeten Drucke, für die Rekrystallisationsgeschwindigkeit maßgebend ist, auf gleiche Stauchung gepreßte Stücke also unabhängig vom Drucke dieselbe Rekrystallisationsgeschwindigkeit zeigen, läßt sich wegen der unzureichenden Statistik noch nicht bestimmt entscheiden. Die folgende Zusammenstellung scheint eher dagegen zu sprechen:

Druck in kg/cm^2	Stauchung in Prozenten	Zahl der Versuche	Es sind rekrystallisiert (in Bruchteilen der Gesamtzahl)			
			nach 1d	2d	7d	30d
2000	39 bis 69	28	0	0	0·11	0·61
3000	38 » 67	11	0	0	0·27	0·82
3000	50 » 67	5	0	0	0·4	0·8
5000	47 » 66·5	7	0	0·29	1	1

Demnach scheint bei ähnlichem Stauchgrad der höhere Druck doch eine größere Rekrystallisationsgeschwindigkeit zu bewirken, indessen reicht, wie schon gesagt, die Zahl der Beobachtungen noch nicht aus.

Rekrystallisationshemmung durch Bestrahlung.

Es ist schon in den eingangs zitierten Veröffentlichungen¹ mitgeteilt worden, daß intensive Radiumbestrahlung die Rekrystallisation stark gepreßter Steinsalzstücke hemmt. Dies konnte nun neuerdings besonders deutlich an Steinsalzstücken von Friedrichshall,² die auf 10.000 kg/cm^2 und darüber (Stauchungen von 80 bis 90%) gepreßt worden waren, gezeigt werden.

¹ Siehe Anmerkung ² auf der vorhergehenden Seite, ferner auch Zeitschr. f. Phys., 67, 102, 1931; Zeitschr. f. Elektrochem., 38, 490, 1932. Es ist daselbst schon geschlossen worden, daß die Verfürbung, d. i. die Neutralisierung der Ionen, in erster Linie jene Stellen trifft, die als Keime für die Rekrystallisation wirken. K. Hecht (Zeitschr. f. Phys., 77, 235, 1932) setzt dies in Parallele zu der von ihm bei der Untersuchung der lichtelektrischen Leitfähigkeit von AgCl gefundenen Tatsache, daß »Gitterstörungen bei Anwesenheit eines photochemischen Zersetzungsproduktes als Elektronenfänger ausscheiden«.

² Nicht jedes Steinsalz eignet sich zu diesen Versuchen, da viele schon infolge der in ihnen enthaltenen Verunreinigungen eine gehemmte Rekrystallisation zeigen; siehe K. Przibram, Wiener Anz. vom 3. November 1932, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 297a.

Bei diesen Versuchen wurden stets quadratische Krystallplättchen von 1 cm^2 Grundfläche und 0.2 bis 0.3 cm Dicke verwendet. Als Kriterium für den Eintritt der Rekrystallisation diente wieder das Ausbleiben der dunkelgrünlich-braunen Färbung bei der Bestrahlung und des Blauumschlages im Licht.¹

Von zwei ähnlich behandelten Plättchen wurde eines (*a*) gleich nach dem Pressen zum Radiumpräparat Standard V. (610 mg Ra , Abstand von der Präparatachse zirka 1 cm) gelegt, das andere (*b*) erst nach einem Tage. Dabei wurde auf gleiche Temperatur geachtet und darauf, daß die Stauchung von *b* eher kleiner war als die von *a*, so daß letzteres eher eine größere Rekrystallisationstendenz zeigen sollte. Nach einem weiteren Tage erwies sich *a* als dunkel verfärbt, mit Blauumschlag im Licht, *b* hingegen elfenbeingelb, ohne Blauumschlag, also rekrystallisiert. Auch bei mehrtägiger Bestrahlung ändert sich hieran nichts.

Gegen die Annahme, auch das Stück *a* sei schon rekrystallisiert, die zunächst im unrekrystallisierten Zustande gebildeten Farbzentren könnten aber nicht so rasch entfernt werden, sprechen schon die Röntgenaufnahmen G. Ortner's;² da aber hiebei selbstverständlich nur einzelne engbegrenzte Stellen durchstrahlt werden konnten, wäre bei der geringen Zahl der Aufnahmen ein Zufall nicht ganz von der Hand zu weisen. Es war daher wichtig, einen unabhängigen Nachweis zu führen, daß es sich bei *a* tatsächlich um eine Hemmung der Rekrystallisation handelt und nicht um das Zurückbleiben früher gebildeter Farbzentren.

Zu diesem Zwecke braucht man bloß zu untersuchen, wie lange Zeit das Verschwinden der Farbzentren nach Unterbrechung der Bestrahlung erfordert. Als Beispiel aus einer ganzen Reihe von Versuchen sei das Verhalten zweier stärker gepreßter Stücke, Nr. 1180 und 1181, angeführt. Nr. 1180, auf 17.800 kg/cm^2 gepreßt, Stauchung 86% , wurde am 21. IX. 1932 gepreßt und kam sofort zur Bestrahlung; am 22. XI. war es olivgrün, am 23. ebenso, nur dunkler, und blieb so bis zum 25. XI. Dann, also nach 4 Tagen, kam es vom Radium weg und wurde immer im Dunkeln aufbewahrt; am 26., also schon nach einem Tag, war es ganz entfärbt. Wieder bestrahlt, wurde es nur elfenbeingelb, war also rekrystallisiert. Das Vergleichstück Nr. 1181, in einem Zeitabstand von nur wenigen Minuten nach dem früheren auf 17.600 kg/cm^2 gepreßt, Stauchung 83.5% , wurde erst am 22. XI. zum Radium gelegt, also einen Tag später, und erwies sich schon vollständig rekrystallisiert, nämlich elfenbeingelb ohne Blauumschlag, und blieb so bis zum 25. XI. Aus

¹ Als weiteres Kriterium der Rekrystallisation kann, abgesehen vom Röntgenogramm, auch noch die Abnahme der Kugeldruckhärte verwendet werden; vgl. die folgende Mitteilung Nr. 301. Beim Erwärmen im Dunkeln heben sich die rekrystallisierten Gebiete dunkel von den heller leuchtenden nicht rekrystallisierten ab, wie im Hinblick auf den weitgehenden Parallelismus zwischen Lumineszenz und Verfärbung erwartet worden war.

² G. Ortner, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 256, Wiener Ber., IIa, 139, 271, 1930.

diesen und ähnlichen Versuchen geht hervor, daß die im noch nicht rekristallisierten Zustand gebildeten Farbzentren bei Unterbrechung der Bestrahlung innerhalb eines Tages verschwinden. Wäre also bei Nr. 1180 Rekristallisation so wie bei Nr. 1181 schon nach einem Tag eingetreten, so hätten die im noch gestörten Zustand gebildeten Zentren nach einem weiteren Tag verschwunden sein müssen, und von da ab, also am dritten Tag, hätte nur die hellgelbe Farbe des rekristallisierten Zustandes zu sehen sein sollen; das Stück Nr. 1180 zeigte aber noch nach 4 Tagen unverändert die olivgrüne Färbung des gestörten Zustandes. Bei einem ähnlichen Versuche konnte dieser Unterschied sogar noch nach 10 Tagen festgestellt werden, und das gleich nach dem Pressen und dauernd bestrahlte Stück zeigte auch da noch deutlichen Blauumschlag im Licht.

Das rasche Verschwinden der Farbzentren, wenn keine Strahlung mehr einwirkt, zeigen auch Versuche mit Stücken, die vor dem Pressen längere Zeit bestrahlt worden waren. Auf 10.000 kg/cm^2 gepreßt, ergaben sie gelbe Plättchen, die im Lichte blau werden; dann im Dunkeln aufbewahrt, erweisen sie sich schon nach einem Tag als entfärbt und bei neuerlicher Bestrahlung als vollständig rekristallisiert.

Analoge Versuche wie mit Steinsalz wurden auch mit Kaliumchlorid und Kaliumbromid angestellt, und zwar an Schmelzflußkristallen, die teils von Herrn Prof. R. W. Pohl freundlichst zur Verfügung gestellt, teils im Institut für Radiumforschung von Herrn St. Pelz gezogen worden waren. KCl braucht bei einer Dicke von 0.2 bis 0.3 cm bloß auf 2000 kg/cm^2 gepreßt zu werden, um schon nach etwa 2 Tagen Rekristallisation¹ in Form von hellen Flecken zu zeigen, wobei allerdings infolge seiner größeren Plastizität schon Stauchungen von 60 bis 70% erreicht werden. Gleich bestrahlt bleiben die Stücke aber mindestens eine Woche lang ganz violett, während bei Unterbrechung der Bestrahlung binnen zweier Tage wieder helle Flecken auftreten; es lassen sich also hier dieselben Schlüsse ziehen, wie oben für Steinsalz.

Sehr auffallend ist im Falle des KCl und KBr, daß die Rekristallisationsentfärbung zunächst als heller Saum um die radialen Sprünge auftritt, welche die gepreßten Plättchen stets durchziehen.

Bei KBr verläuft die Rekristallisation noch rascher als bei KCl. Auf 2000 kg/cm^2 — Stauchung 74% — treten schon bei sofortiger Bestrahlung manchmal innerhalb eines Tages helle Flecken auf. Hingegen gelingen bei Pressen auf 1000 kg/cm^2 — Stauchung einige 60% — die Versuche über Rekristallisationshemmung geradeso wie mit Steinsalz und KCl.² An einem derartigen, durch mehrtägige

¹ Vgl. die größere Rekristallisationstendenz des KCl nach F. Rinne (Naturwissensch., 15, 94, 1926).

² Anm. b. d. Korr., 10. I. 1933: Neue Versuche, über die später berichtet werden soll, deuten darauf hin, daß die Rekristallisationshemmung nicht auf Verzögerung des Wachstums schon gebildeter Körner beruht, sondern auf Hemmung der Keimbildung, was nach den hier vertretenen Anschauungen plausibel ist.

Bestrahlung im ganzen tiefblau gefärbten KBr-Stück traten nach Unterbrechung der Bestrahlung im Dunkeln nach einigen Stunden helle, zum Teil regelmäßig krystallographisch begrenzte Höfe auf, deren Wachstum von 3 zu 3 Stunden mit dem bloßen Auge erkannt werden konnte. Die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung konnte auf einige Millimeter pro Tag geschätzt werden, während früher an Steinsalz bei Zimmertemperatur Geschwindigkeiten von 0.1 mm pro Tag gemessen worden waren.

Zusammenfassung.

Der Blauumschlag des gepreßten und bestrahlten Steinsalzes läßt sich noch bis herab zu 100 kg/cm^2 Belastung und etwa 2% Stauchung verfolgen. Die Rekrystallisationsgeschwindigkeit ist eher als Funktion der Stauchung als des Druckes aufzufassen.

Die früher gefundene Hemmung der Rekrystallisation durch Bestrahlung wird durch neue Versuche mit hochgepreßten Stücken (10.000 kg/cm^2 und darüber) bestätigt und auch bei KCl und KBr festgestellt. KBr zeigt besonders rasche Rekrystallisation.
