

Rekrystallisation und Verfärbung des Steinsalzes

Von

Karl Przibram

(Mit 2 Textfiguren und 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1929)

In Fortsetzung der Versuche über die Verfärbung des gepreßten Steinsalzes¹ wurden im Herbste 1928 die folgenden Beobachtungen gemacht.² Um für allfällige Versuche Material bereit zu haben, wurden stets einige Stücke gepreßten Steinsalzes in der Nähe des Standard-Präparates V. (610 mg Ra-Element) aufbewahrt. Der Abstand variierte dabei von 1 bis 5 cm. Eine derartige Partie war anfangs September gepreßt und eingelegt worden. Im November ergab die Überprüfung dieser Stücke, daß sie deutlich hellere Stellen auf dunklem grünlichschwarzem Grunde zeigten, wie sie bisher nicht beobachtet worden waren.

Da zunächst daran gedacht werden mußte, daß sich hier verschiedene Stellen eines Stückes verschieden rasch verfärben, wurde ein derartiges Stück unmittelbar an das Ra-Präparat herangebracht. Nach einigen Tagen zeigten die helleren Stellen auch bei dieser energischen Bestrahlung nicht die sonst an gepreßten Stücken beobachtete grünlichbraune Farbe; sie waren vielmehr nur tiefer gelb geworden und daran änderte sich auch nichts bei längerer Bestrahlung. Wurden derartige Stücke ans Tageslicht gebracht, so wurden die dunklen Teile wie gewöhnlich blau, die gelben aber nicht; sie blieben teils gelb, teils entfärbten sie sich, so daß zum Beispiel das Stück Nr. 272 auf dunkelblauem Grunde einen hellen Hof zeigt, der zur Hälfte gelb, zur Hälfte farblos ist.

Nun regte sich der Verdacht, daß diese Höfe sich erst mit der Zeit in den sich im übrigen normal verfärbenden Stücken gebildet hätten; es wäre dann zu erwarten, daß sie sich mit der Zeit auch weiter ausbreiten würden. Die Ausbreitung der Höfe konnte auch tatsächlich leicht nachgewiesen werden. Es wurden von Zeit zu Zeit etwa in Abständen von 2 bis 8 Tagen Kontaktkopien der bestrahlten Stücke angefertigt, welche die helleren Stellen, insbesondere jene, die bis an die Oberfläche, die dem Kopierpapier anliegt, heranreichen, deutlich als dunkle Flecken erkennen lassen.

¹ K. Przibram, Wien. Anz., 63, 150, 1926; Zeitschr. f. Phys., 41, 833, 1927; Wiener Ber. (II a), 136, 43, 435, 1927, 137, 409, 1928.

² Siehe die vorl. Mitt., Wiener Anz., 66. 8, 1929.

Der Vergleich der aufeinanderfolgenden Bilder zeigt deutlich das Wachstum der Höfe. So ließ z. B. das in Fig. 1 (Tafel) in natürlicher Größe abgebildete, etwa 8.5 mm dicke Stück Nr. 277, das anfangs September auf etwa 800 kg pro cm^2 gepreßt und dann der Ra-Bestrahlung ausgesetzt worden war, am 22. November 1928 eine wenige Quadratmillimeter messende helle (auf der Kopie dunkle) Stelle erkennen, deren Wachstum, in 20 Aufnahmen festgehalten, bis zum 21. Jänner 1929 verfolgt wurde. Zuletzt nimmt die aufgehellte Partie den größeren Teil des Stückes ein. Die Bildung dieses großen Hofes ging dabei so vor sich, daß mit der Zeit an verschiedenen Stellen hellere Höfe auftraten, die zum Teil unter deutlich geradliniger, beziehungsweise ebener Begrenzung (Fig. 1, *c, d, e*) sich gegen die dunklen Teile vorschoben, um schließlich mit einander zu verschmelzen. Es hätte prinzipiell keine Schwierigkeit, dieses Wachstum der Höfe mittels Zeitraffung als Kinofilm vorzuführen.

Da die dunklere, bei Belichtung in Blau übergehende Verfärbung auf Vermehrung und Verstärkung der Gitterstörungen durch den Druck zurückgeführt worden war, lag es nahe, in der Bildung der Entfärbungshöfe den umgekehrten Vorgang, das Ausheilen dieser Gitterstörungen, also Rekrystallisation des Steinsalzes bei Zimmertemperatur zu erblicken.¹ Die Berechtigung dieser Annahme konnte in sehr einfacher Weise gezeigt werden. Spaltet man nämlich ein die Entfärbungshöfe aufweisendes Stück, so zeigen die durch diese Höfe gehenden Spaltebenen glatte spiegelnde bis zu 1 cm^2 große Krystallflächen, die dunklen Stellen hingegen den faserigen bis schuppigen, matten bis seidenglänzenden Bruch frisch gepreßter Stücke.

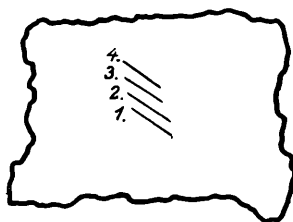
In Fig. 2 ist das Stück Nr. 261 abgebildet, das am 25. September 1928 auf zirka 1700 kg pro cm^2 gepreßt worden und nach Bestrahlung am 14. November 1928 schon weitgehend rekrystallisiert war. Man sieht die hell spiegelnden Krystallflächen an der Bruchstelle. Zum Vergleich ist ein Bruchstück eines in gleicher Weise, aber frisch gepreßten Krystalls darübergelegt; die Bruchfläche ist matt und zeigt nur eine feine, auf der Abbildung nicht mehr kenntliche Struktur.

Die Orientierung dieser neuauftretenden Krystallflächen in den Rekrystallisationshöfen steht anscheinend in keiner einfachen Beziehung zur Richtung des Druckes, der bei diesen Versuchen stets senkrecht zu einer Würfelfläche ausgeübt wurde. Es handelt sich bisher durchwegs um Spaltstücke von natürlichem Steinsalz von Friedrichshall. Die Flächen sind mehr oder weniger gegen die Würfelflächen des ursprünglichen Krystalls geneigt, ohne daß bisher eine deutliche Gesetzmäßigkeit gefunden werden konnte.

Bei nicht weit vorgeschrittener Rekrystallisation sieht man bisweilen an den Bruchflächen kleine bis 1 mm^3 große Würfelchen

¹ Über eine Ausheilung bei sehr hohen Drucken während des Pressens schon in den oben zitierten Mitteilungen berichtet worden.

hervorragen, denen Vertiefungen in der gegenüberliegenden Bruchfläche entsprechen. Diese Würfelchen sind gelb gefärbt, im Gegensatz zu ihrer im Lichte blau gewordenen Umgebung, und verschiedentlich gegen die Bruchfläche geneigt. An der durchschimmern-den Gelbfärbung kann man erkennen, daß diese Würfelchen oder Prismen im blauen Gebiet darinnen stecken wie ein Zahn in der Alveole. Diese Würfelchen sind offenbar das Anfangsstadium der Rekrystallisationsherde. Während diese kleinen Krystalle beim Spalten der gepreßten Stücke als Ganzes herausgebrochen werden, gehen, wie oben geschildert, bei größeren Höfen die Spaltflächen durch die rekrystallisierten Gebiete hindurch.



- 1.) 3. 12. 28
 2.) 13. - 19. 12. 28.
 3.) 22. 12. 28.
 4.) 27. 12. 28. - 5. 1. 29.

Fig. 3.

Wo, wie bei Nr. 277, die Rekrystallisationshöfe an der freien Oberfläche deutliche krystallographische Begrenzungen zeigen, läßt sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Rekrystallisation leicht bestimmen. Der Umriss des Stückes wird auf Pauspapier gezeichnet, die Zeichnung auf eine Kopie nach der anderen so aufgelegt, daß sie sich mit den Umrissen deckt und jedesmal die Lage einer bestimmten Grenze eingezeichnet (siehe Fig. 3). So ergeben sich die folgenden Daten:

Zeit		Verschiebung rund	Geschwindigkeit
3. Dez. 1928 bis	13. Dez. 1928.	1	0·1 mm pro Tag
13. 1928	19. 1928.	0	0·0
19. 1928	22. 1928...	1	0·33
22. 1928	27. 1928...	1	0·2
27. 1928	5. Jän. 1929..	0	0·0

Schon diese rohe Bestimmung zeigt, daß der Fortschritt der Rekrystallisation nicht gleichmäßig, sondern eher ruckweise erfolgt. Die mittlere Geschwindigkeit zwischen dem 3. Dezember 1928 und 5. Jänner 1929 ergibt sich zu 0·09 mm pro Tag, während die einzelnen beobachteten Geschwindigkeiten von unmerklichen Werten bis 0·33 mm pro Tag variierten. Immerhin ist damit festgestellt, daß bei relativ niedrigen Temperaturen (Zimmertemperatur und darunter)

Ausbreitungsgeschwindigkeiten der Rekrystallisation von der Größenordnung 0.1 mm pro Tag auftreten. Die Bestrahlung erfolgte in dem ungeheizten Kassenräume des Institutes und daher nicht bei konstanter Temperatur. Die Temperaturschwankungen waren aber nicht so stark und erfolgten nicht so rasch, als daß sie für die Schwankungen der Rekrystallisationsgeschwindigkeit verantwortlich gemacht werden könnten. Es muß vielmehr eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der von Stelle zu Stelle wechselnden Struktur des gepreßten Stückes angenommen werden. Genauere Versuche müßten die Neigung der fortschreitenden Krystallfläche berücksichtigen und die Geschwindigkeit senkrecht zu dieser bestimmen; der eben geschilderte Versuch gibt ja nur eine Schätzung der Projektion dieser Geschwindigkeit auf die ebene Begrenzung des gepreßten Stückes.

Die Feststellung der Rekrystallisation des gepreßten Steinsalzes bei Zimmertemperatur innerhalb eines Zeitraumes von Wochen oder Monaten mußte naturgemäß die Frage aufwerfen, was aus den Steinsalzstücken geworden sei, die zu Beginn der Untersuchungen über die Verfärbung des gepreßten Steinsalzes vor mehr als zwei Jahren gepreßt und verfärbt worden waren. Die Durchmusterung dieser alten, im Dunkeln aufbewahrten Stücke ergab nun folgendes:

1. Ganz schwach (unter 400 kg pro 1 cm^2) partiell gepreßte Stücke zeigen, frisch bestrahlt, auch heute noch die stärkere Gelbfärbung der gepreßten Stellen.

2. Auf etwa 3000 kg pro 1 cm^2 gepreßte Stücke sind heute bis auf geringe Spuren entfärbt; neuerdings bestrahlt werden sie reingelb und im Lichte nicht mehr blau.

3. Schwächer gepreßte (etwa zwischen 400 und 2000 kg pro 1 cm^2) sind heute noch blau. Neuerdings bestrahlt, verfärben sie sich weniger stark als frisch gepreßte Stücke und bleiben mehr gelblich; im Lichte werden sie dunkler blau als früher, aber heller als frisch gepreßte, gleichbestrahlte Stücke. Beim Zerbrechen dieser Stücke zeigen sich hie und da kleine spiegelnde Krystallflächen als Anzeichen begonnener Rekrystallisation. Sie sind aber nirgends so groß, wie an den jetzt dauernd unter Bestrahlung gehaltenen Stücken.

Dies sieht wie eine Beschleunigung der Rekrystallisation durch die Radiumbestrahlung aus; ein sicherer Nachweis konnte aber bisher nicht geliefert werden; der Grund hiefür liegt darin, daß der ganze Rekrystallisationsvorgang bei mäßig gepreßten Stücken etwa zwischen 800 und 2000 kg pro 1 cm^2 sowohl mit wie ohne Bestrahlung höchst launischer Natur ist und von Stück zu Stück verschieden verläuft, ohne daß man angeben kann, ob oder wann merkliche Rekrystallisation eintreten werde.¹ Es muß daher erst

¹ Versuche, die Rekrystallisation durch Auflegen eines ungepreßten Krystalls, durch Anfeuchten oder durch ungleichmäßigen Druck an bestimmten Stellen des gepreßten Stückes zu erzwingen, sind bisher ergebnislos geblieben.

ein viel umfangreicheres Material gesammelt werden, um diese Frage statistisch behandeln zu können.¹

Bei stärker gepreßten Stücken von etwa 3000 kg pro 1 cm² aufwärts erfolgt die Rekrystallisation auch ohne Bestrahlung schon nach Tagen und in diesem Falle hemmt die Bestrahlung sogar die Rekrystallisation. Zu wiederholten Malen wurde folgender Versuch stets mit gleichem Erfolge angestellt: Ein Steinsalzstück wurde mit zirka 3000 kg pro 1 cm² gepreßt und die entstandene Scheibe in zwei annähernd gleiche Stücke gebrochen. Das eine Stück wurde unmittelbar an ein starkes Ra-Präparat gelegt. Es färbt sich dunkel schwarzgrün, nach einigen Tagen treten aber wieder hellere gelbe Stellen auf, die allmählich größer werden, bald aber ihr Wachstum einstellen oder mindestens stark verlangsamen. Wurden jetzt die unbestrahlten Stücke zum Ra gelegt, so wurden sie gleich zum großen Teil gelb und nicht grün wie die zuerst bestrahlten.

Als Beispiel mögen die Stücke Nr. 281 (3000 kg pro 1 cm²) und 282 (4000 kg pro 1 cm²) dienen. Die ersten Hälften dieser zwei Stücke wurden am 7. Jänner zum Standard 5 gelegt, am 9. Jänner waren beide grau-grün geworden. Am 11. Jänner zeigte 282 schon eine kleine hellere weißliche Stelle, 281 noch nicht. Am 6. Februar waren beide dunkelgrün (nach Belichtung blau) mit gelblichen isolierten Flecken. An diesem Tage wurden die zweiten Hälften der Bestrahlung ausgesetzt. Am 8. Februar waren sie elfenbeinfarben mit grauem Rand, der allein im Lichte blau wurde. Statt der isolierten kleinen Rekrystallisationshöfe, der von Anfang an bestrahlten Stücke, bilden die unbestrahlten ein einziges großes bis nahe an den Rand des Stückes reichendes Rekrystallisationsgebiet.

Die in Wachstum begriffenen Entfärbungshöfe schreiten auch bei Unterbrechung der Bestrahlung im Dunkeln weiter; die Entfärbung ist hier also keine Wirkung der Bestrahlung, sondern durch die Rekrystallisation direkt bewirkt.²

Die vorliegenden Versuche lassen schon mit Sicherheit die Abhängigkeit der Rekrystallisationsgeschwindigkeit vom Drucke, dem das Stück ausgesetzt worden war, und von der Temperatur feststellen. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen an Metallen³ erfolgt die durch die Verfärbung leicht feststellbare Rekrystallisation des Steinsalzes um so rascher, je stärker das Stück gepreßt worden ist und bei je höherer Temperatur es aufbewahrt wird. Die Rolle des Druckes gab sich schon bei der Durchmusterung der vor zwei Jahren gepreßten Stücke zu erkennen, da die auf 3000 kg pro 1 cm²

¹ Falls die weiteren Versuche die Beschleunigung der Rekrystallisation durch Bestrahlung bestätigen, wird man hierin ein Analogon zur Wirkung auf unterkühlte Schmelzen (Schwefel, Piperin usw.) und zum Brüchigwerden des Glases unter Bestrahlung erblicken können; siehe St. Meyer u. E. Schweidler, Radioaktivität, II. Aufl., Kap. IV., 11.

² Über die entfärbende Wirkung der Bestrahlung auf die blaue Farbe des Steinsalzes siehe K. Przibram und M. Belar, Wiener Ber. (IIa), 132, 261, 1923.

³ Heyn, Czochralski, siehe etwa den zusammenfassenden Bericht von E. Schiebold, Zeitschr. f. Metallkunde, 16, 463, 1924.

gepreßten vollständig rekristallisiert sind, während die ganz schwach unter 400 kg pro 1 cm^2 gepreßten noch heute die Wirkung der Pressung bei der Verfärbung erkennen lassen. Eine große Anzahl von Versuchen wurde so angestellt, daß Steinsalzstücke annähernd gleicher Größe zwischen Stahlflächen bis zu einem gemessenen Druck gepreßt und dann in einen elektrischen, auf eine bestimmte Temperatur einregulierten Ofen gebracht wurden. Nach Ablauf verschieden langer Zeiten wurden sie aus dem Ofen genommen und nach Abkühlung der Ra-Be-strahlung ausgesetzt. Das Auftreten hellgelber Stellen, beziehungsweise das Gelbwerden des ganzen Stückes wurde als Zeichen beginnender, beziehungsweise vollendeter Rekristallisation genommen. Die folgende Tabelle gibt hierfür einige willkürlich herausgegriffene Beispiele.

Nr.	Druck	Temperatur	Zeitdauer	Bemerkungen
348	1000	100°	1 Stunde	nicht rekristallisiert
347	2000			»
346	3500			Rekristallisation begonnen
345	4600			»
303	1000	100°	1 Tag	nicht rekristallisiert
304	1800			»
305	2500			Rekristallisation begonnen
306	2700			»
308	2800	150°	1 Tag	»
309	3000			Rekristallisation
307	4200			nicht rekristallisiert
314	830			Rekristallisation begonnen
315	1300	250°	1/4 Stunde	»
317	1800			»
316	2400			»
318	2700			»
351	700	250°	1/4 Stunde	»
350	1500			»
349	2000			»

Wie man sieht, ist bei 100° die Rekristallisation nach einem Tag erst oberhalb 1800 kg pro 1 cm^2 feststellbar, bei 150° schon bei 1300, bei 250° genügt eine Viertelstunde, um bis herab zu 700 kg pro 1 cm^2 Rekristallisation zu bewirken.

Bei dieser Gelegenheit wurden Beobachtungen über einen eigentümlichen Gang der Färbung des gepreßten Salzes mit der Temperatur, beziehungsweise der Erhitzungsdauer gemacht. Der Druck variierte zwischen 700 und 4000 kg pro 1 cm^2 . Es wurde immer eine Hälfte eines gepreßten Stückes im Ofen erhitzt, die andere bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann wurden beide gemeinsam bestrahlt. Die nicht erhitzt gewesenen Stücke nahmen bei der Bestrahlung eine gelblich-graugrüne, bei nachheriger Belichtung eine grau-blauviolette Farbe an. Die folgende Tabelle gibt die Farbe der erhitzt gewesenen im Vergleich zu der der nicht erhitzten Stücke an.

Temperatur	Erhitzungsdauer	Farbe	
		bei Bestrahlung	bei folgender Belichtung
100°	1 Stunde	bläulicheres Grün	reiner blau
100	1 Tag	» »	» »
150	10 Minuten	wie nicht erhitztes	wie nicht erhitztes
150	1 Stunde	blaugrün	reiner blau
150	1 Tag	gelblicher	mehr lila
200	10 Minuten	mehr grau	»
200	1 Stunde	gelber	violett
250	15 Minuten	gelblich	teilweise hellrötlich lila

Man sieht, daß, während starkes oder längeres Erhitzen die Druckfarbe gegen Rotviolett verschiebt, wie schon in der ersten Veröffentlichung über das Preßsalz mitgeteilt worden war, eine mäßigere oder kürzere Erhitzung ein reineres Blau als das von den nichterhitzten Stücken angenommene erzeugt. Eine Deutung dieser Farbänderungen muß auf einen späteren Zeitpunkt verschoben werden. Nach diesem Exkurse über die Farbänderungen möge wieder zur Abhängigkeit der Rekrystallisation von der Temperatur zurückgekehrt werden.

Systematische Versuche lassen ein wenigstens angenähertes Diagramm der Abhängigkeit der Temperatur und der zur Rekrystallisation erforderlichen Dauer für gegebene Drucke entwerfen, von denen das bisher vollständigste für 2000 *kg* pro 1 *cm*² in der Fig. 4 wiedergegeben ist. Zu dieser Darstellung ist folgendes zu bemerken. Der reziproke Wert der Zeit *t*, nach welcher gerade Rekrystallisation feststellbar ist, kann als ein vorläufiges Maß der Rekrystallisationsgeschwindigkeit genommen werden. Dann liegt es nahe, für dieses 1/*t* eine Temperaturabhängigkeit von der Form

$$\ln \frac{1}{t} = B - \frac{C}{T}$$

nach Art der van't Hoff'schen Reaktionsisochore zu vermuten. Deshalb sind in der Fig. 4 als Ordinaten die natürlichen Logarithmen von 1/*t* und als Abszissen 1/*T* aufgetragen. Die den Temperaturen 20, 60, 100, 150, 200, 250 und 300° C entsprechenden Geraden sind ausgezogen und auf diesen die Ordinaten, die erfolgter Rekrystallisation entsprechen, mit vollen Kreisen, die ohne Rekrystallisation mit leeren Kreisen bezeichnet. Wo bei gleicher Temperatur mehrere Beobachtungen vorliegen, sind die Punkte der Übersichtlichkeit halber nebeneinander gezeichnet.

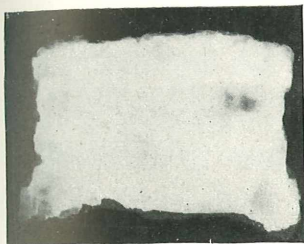
Man erkennt deutlich, wie die Grenze zwischen erfolgter und nichterfolgter Rekrystallisation sich schräg von langen Dauern bei niedriger Temperatur, zu kurzen Dauern bei hoher Temperatur, das ist von rechts unten nach links oben hinzieht. Legt man eine Gerade so durch das Diagramm, daß eben alle vollen Punkte (Rekrystallisation) unter sie fallen — punktiert gezeichnet —, so findet man für ihre Neigung, d. i. für die Konstante *C* der van't Hoff'schen Gleichung den Wert 4800. Die Grenze wird aber eher durch eine nach oben konkave Kurve gebildet, die in der Figur ausgezogen

zu bestimmen und die für die RekrySTALLISATION maßgebenden beiden Faktoren: Keimzahl und KrySTALLISATIONSGESCHWINDIGKEIT getrennt zu untersuchen. Die Anwendung der neuen Erfahrungen auf das natürliche blaue Steinsalz wird in einer späteren Mitteilung gebracht werden.

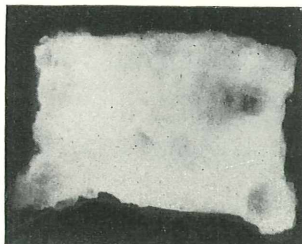
Zusammenfassung.

Es wird eine Methode angegeben, die RekrySTALLISATION des gepreßten Steinsalzes durch Verfärbung sichtbar zu machen und in ihrem Fortschreiten zu verfolgen. Bei Zimmertemperatur ergeben sich an mäßig gepreßten Stücken Wachstumsgeschwindigkeiten der RekrySTALLISATIONSHÖHE von 0.1 mm pro Tag. Starke Bestrahlung hemmt bei stark gepreßten Stücken die RekrySTALLISATION, bei schwächer gepreßten scheint die Bestrahlung den Prozeß zu befördern, doch bedarf letzteres noch weiterer Belege. Die RekrySTALLISATION erfolgt um so rascher, je höher der Druck bei der Pressung war und je höher die Temperatur ist. Für einen Druck von 2000 kg pro Quadratcentimeter wird ein Temperatur-Zeit-Diagramm der RekrySTALLISATION für Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 300° C. entworfen. Die Versuche sprechen für die von A. Smekal entwickelten Anschauungen über die RekrySTALLISATION als Funktion der »Lockerionen«.

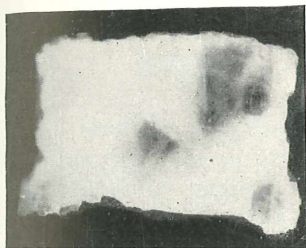
Fig. 1.



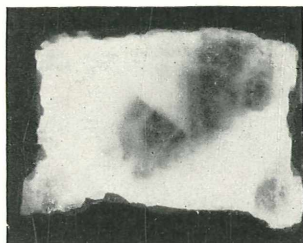
a) 24. November 1928.



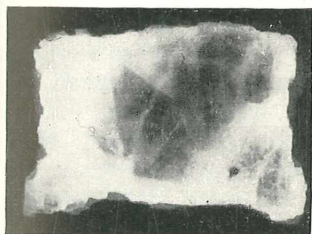
b) 26. November 1928.



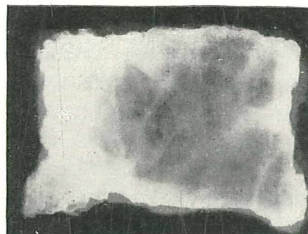
c) 10. Dezember 1928.



d) 19. Dezember 1928.

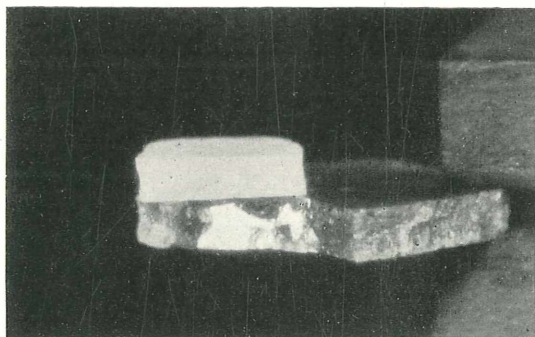


e) 2. Jänner 1929.



f) 21. Jänner 1929.

Fig. 2.



2 × nat. Größe.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138 2a](#)

Autor(en)/Author(s): Przibram Karl

Artikel/Article: [Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung Nr. 232. RekrySTALLISATION und Verfärbung des Steinsalzes. 353-362](#)