

Wärmebehandlung und Diffusion in Salzkristallen *).

Von **Ernst Rexer** in Halle a. d. Saale.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1937.)

Die Wärmebehandlung von Salzkristallen führt zu einer Inhomogenisierung des Materials, als deren Ursache mit dieser Wärmebehandlung verknüpfte Diffusionsprozesse erkannt werden. Die diffundierenden Fremdstoffe sind an den Vorgängen beteiligt, mit denen die durch intensive Wärmebehandlung bewirkten Veränderungen des langwelligen Ausläufers der ultravioletten Kristallabsorption zusammenhängen, ohne selbst Träger dieser Ausläuferabsorption zu sein.

1. Einleitung.

In der vorangehenden Arbeit wurde auch über Versuche der Beeinflussung des langwelligen Ausläufers der ultravioletten Eigenabsorption von Salzkristallen durch intensive Wärmebehandlung in Luft berichtet. Die Wärmebehandlung ist mit Veränderungen der Beschaffenheit der Oberflächenschichten gegenüber dem Kristallinneren verbunden; diese fortschreitende Inhomogenisierung des Kristallmaterials kann mittels sämtlicher strukturempfindlicher Eigenschaften verfolgt werden, wie dies für NaCl durch Untersuchung der ultramikroskopischen Solbildung, der photo-

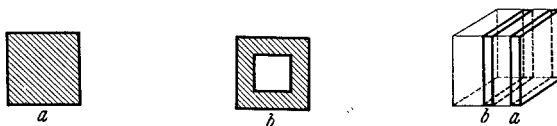


Fig. 1. Schematisches Bild der verstärkten Phosphoreszenzgebiete.

a) „Außenplatte“
b) „Innenplatte“ } eines getemperten Kristallblockes.

chemischen Färbbarkeit, des Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzvermögens und der Alkalität¹⁾, sowie der elektrischen Leitfähigkeit²⁾ nachgewiesen ist. In Fig. 1 ist ein schematisches Bild dieser Inhomogenisierung durch Wärmebehandlung wiedergegeben. Praktisch kann eine genügende Homogenisierung bei der Wärmebehandlung demnach nur an dünnen Kristallplättchen erzielt werden.

Die nachstehenden Versuche belegen die Inhomogenisierung bei Wärmebehandlung durch Untersuchung des langwelligen Absorptionsausläufers und einer damit verknüpften charakteristischen Fluoreszenzstrahlung,

*) Anhang zur vorangehenden Habilitationsschrift.

¹⁾ E. Rexer, ZS. f. Phys. **75**, 777, 1932. — ²⁾ M. Kassel, ebenda **90**, 287, 1934.

sowie an Entfärbungserscheinungen photochemisch gefärbter Kristalle. Weiter sind die der Inhomogenisierung des Kristalls zugrunde liegenden Diffusionsprozesse eingehend untersucht, wobei die Wärmebehandlung außerdem in verschiedenen Medien durchgeführt wurde.

Ein Teil der Versuche ist an „reinen“ KBr-Kristallen¹⁾ angestellt, die meisten jedoch an natürlichen NaCl-Kristallen aus Wieliczka wie in den früheren Arbeiten (a. a. O.).

2. Inhomogenisierung und Ausläuferabsorption.

Die nach dem Phosphoreszenzvermögen unter Röntgenbestrahlung beurteilte Inhomogenisierung durch Wärmebehandlung ist bei KBr-Kristallen zwar deutlich, aber doch weniger ausgesprochen zu beobachten wie bei NaCl-Kristallen.

Wir haben daher den Einfluß auf den langwelligen Ausläufer der ultravioletten Kristallabsorption näher verfolgt. Wie in Fig. 20, Kurve II der vorangehenden Arbeit gezeigt, steigt bei KBr-Kristallen die Ausläuferabsorption durch intensive thermische Behandlung in Luft an, wobei ein zusätzliches Maximum um 265 m μ beobachtet wird. In Fig. 2 ist erkennbar, daß sowohl die Zunahme dieser Ausläuferabsorption als auch die Intensität des Maximums um 265 m μ abhängig

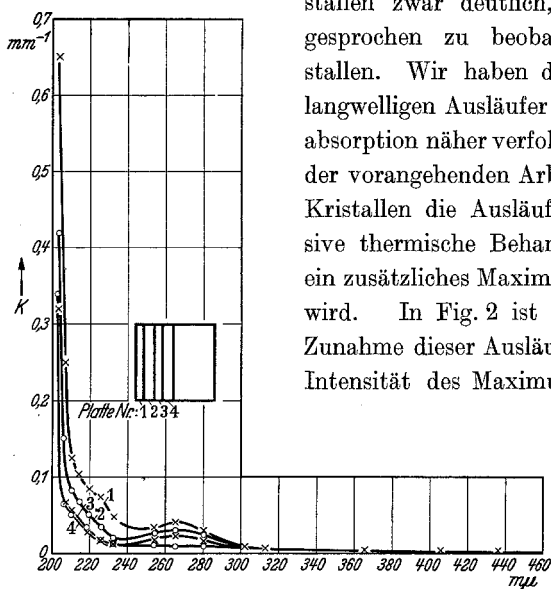


Fig. 2. Ausläuferabsorption verschiedener Plättchen eines wärmebehandelten KBr-Kristallblocks (1 Std. in 700° C in Luft). 1 Außenplatte, 4 Innenplatte.

ist von der Lage der Kristallplatte (s. Fig. 1) innerhalb des ursprünglich der Wärmebehandlung ausgesetzten Kristallblocks. Die oberflächennahen Schichten zeigen gegenüber dem Kristallinneren sowohl

ein allgemeines Ansteigen der Stärke der Ausläuferabsorption als auch eine Zunahme des für einen unbekannten Fremdstoff charakteristischen Maximums um 265 m μ .

Nach den Ergebnissen der vorangehenden Arbeit läßt sich diese Inhomogenisierung der oberflächennahen Schichten nach Elektroneneinwanderung bequem sichtbar machen durch Einstrahlung in eine charakteristische

¹⁾ E. Rexer, vorangehende Arbeit.

Absorptionsbande um $302\text{ m}\mu$, die blaues Fluoreszenzlicht ergibt¹⁾. Die Intensität dieses Fluoreszenzlichtes besitzt in verschiedenen Kristallgebieten erhebliche Unterschiede; die Oberflächenschichten leuchten gut abgegrenzt deutlich heller als das Kristallinnere.

Es zeigt sich weiter, daß eine solche inhomogene „Mittelplatte“ eines in Luft wärmebehandelten Kristalls sich nach photochemischer Färbung

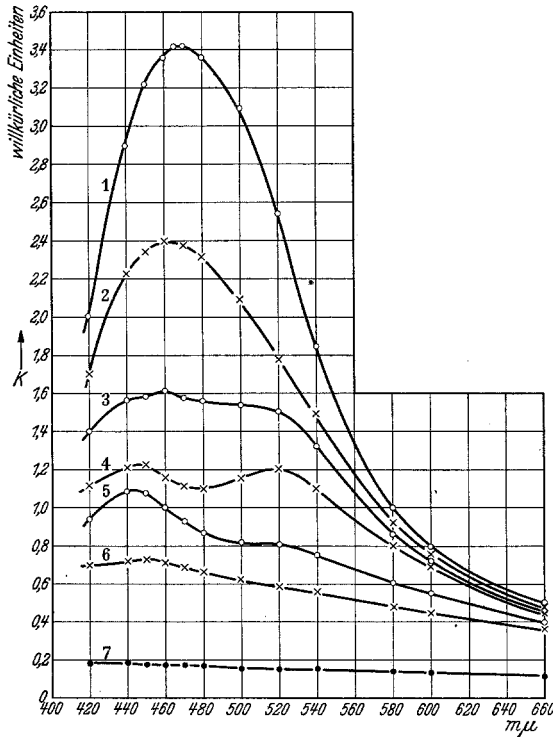


Fig. 3. Entfärbungs-Absorptionskurven eines in Gallium 7 Std. in 770°C wärmebehandelten NaCl-Kristalles.

	Entfärbungszeit	Entfärbungslicht	Kristallfärbung
Kurve 1:	5 sec nach Färbung		gelb
Kurve 2:	10 sec "	$\lambda = 465\text{ m}\mu$	gelb
Kurve 3:	15 sec "	$\lambda = 465\text{ m}\mu$	schwach rötlich
Kurve 4:	30 sec "	$\lambda = 465\text{ m}\mu$	rötlich
Kurve 5:	10 min "	$\lambda = 465\text{ m}\mu$	grünlich
Kurve 6:	60 min "	$\lambda = 465\text{ m}\mu$	gelbgrün
Kurve 7:	3 Tage "	Tageslicht	fast farblos

auch bezüglich der Entfärbung in ihren Innen- und Randgebieten verschieden verhält. Ein besonders deutliches Beispiel dafür lieferte ein in

¹⁾ E. Rexer, Phys. ZS. **37**, 523, 1936; sowie vorangehende Arbeit.

flüssigem Ga wärmebehandelter und dann durch Röntgenbestrahlung gefärbter NaCl-Kristall bei der Entfärbung unter Blaulichtbestrahlung: Während die Form der glockenförmigen Absorptionsbande der Farbzentren in den Innengebieten des Kristalls bei der Entfärbung unverändert erhalten bleibt, werden für die Randgebiete die in Fig. 3 wiedergegebenen Absorptionskurven durchlaufen, was mit mehrmaligem Farbwechsel dieser Schichten verbunden ist.

3. Die Diffusionsprozesse bei der Wärmebehandlung.

Der durch die Wärmebehandlung von Salzkristallen bedingten Inhomogenisierung, sowie ihrem zeitlichen Fortschreiten entnimmt man, daß

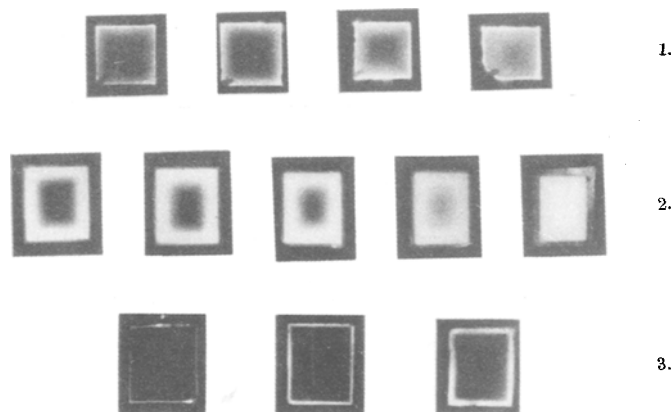


Fig. 4. Kontaktaufnahmen von NaCl-Kristallplättchen (Mittelplatten), die durch Röntgenbestrahlung zu Phosphoreszenz angeregt wurden.

1. Phosphoreszenz nach Wärmebehandlung der Kristalle bei 700° C in Luft während 20, 50, 80 und 210 Minuten.
2. Phosphoreszenz nach Wärmebehandlung der Kristalle bei 760° C im Vakuum während 180, 210, 240, 300 und 480 Minuten.
3. Phosphoreszenz nach Wärmebehandlung der Kristalle bei 770° C in Gallium während 210, 300 und 540 Minuten.

als Begleiterscheinung der Wärmebehandlung im Kristallinneren diffusionsartige Wanderungen von Fremdstoffen auftreten. Die folgenden Untersuchungen wurden zur Kontrolle der Diffusionsgesetze angestellt.

Aus den einer Wärmebehandlung ausgesetzten Kristallblöcken von etwa 1 cm Kantenlänge wurden nach Abkühlen auf Zimmertemperatur Außen- und Innenplatten (Fig. 1) herausgespalten. Mittels Röntgenstrahlen wurden diese Plättchen zur Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz angeregt und das Nachleuchten durch Auflegen der Plättchen auf photographische Platten festgehalten. Fig. 4 gibt eine Reihe solcher Kontakt-

aufnahmen von phosphoreszierenden Kristallmittelpplatten bei Wärmebehandlung in verschiedenen Temperaturen, Zeiten und Medien wieder. In Fig. 4 (I) waren die Kristalle bei der konstanten Temperatur von 700°C durch verschiedene Zeiten einer Wärmebehandlung in Luft ausgesetzt. Die Röntgenbestrahlung ergibt hier eine blaugrüne Phosphoreszenz, der nach spektrographischen Aufnahmen im Sichtbaren zwei Banden bei $560\text{ m}\mu$ und bei $460\text{ m}\mu$ entsprechen. Analoge Versuche sind in Fig. 4 (II) bei Wärmebehandlung im Vakuum (10^{-4} mm N_2 mit O_2 -Spuren; Versuche in

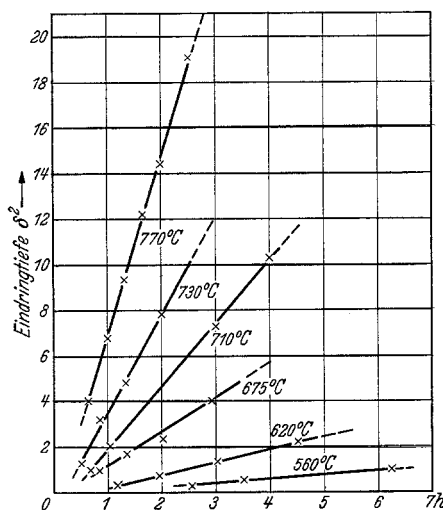


Fig. 5 a.

Abhängigkeit der Eindringtiefe der phosphoreszierenden Schicht bei NaCl-Kristallen von Temperatur und Zeitdauer der Wärmebehandlung in Luft.

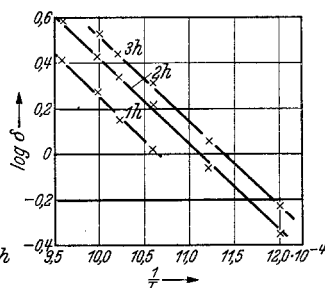


Fig. 5 b.

Supremaxglas) ausgeführt. Während die Kristalle nach der Luft-Wärmebehandlung stets gleichartig nachleuchtende Oberflächenschichten zeigten, waren die Phosphoreszenzerscheinungen nach der Vakuum-Wärmebehandlung sehr verwickelter Art. Stets wurde eine scharf begrenzte Randschicht mit rotem Phosphoreszenzlicht beobachtet und erst weiter nach innen zu die normale blaugrüne Phosphoreszenz. Der Übergang von der rotleuchtenden Schicht zum blaugrün phosphoreszierenden Inneren wird von gut begrenzten abwechselnd helleren und dunkleren Streifen gebildet. Schließlich sind in Fig. 4 (III) Versuche wiedergegeben, bei denen die Kristalle, um die Atmosphärenbestandteile auszuschalten, einer Wärmebehandlung in Ga-Dampf ausgesetzt waren. Hier wurde eine grellgrüne Phosphoreszenz entsprechend einem Maximum um $550\text{ m}\mu$ beobachtet.

Bei konstanter Temperatur gilt für die Eindiffusion aus ebener Oberfläche, daß die einer festgehaltenen Konzentration entsprechende Eindringtiefe δ proportional mit der Wurzel aus der Diffusionszeit anwächst. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion sollte ferner eine Proportionalität von $\log \delta$ mit $1/T$ ergeben. In den Fig. 5 bis 7 sind die durch systematische Phosphoreszenzkontaktaufnahmen erhaltenen Eindringtiefen in Abhängigkeit von t und T graphisch wiedergegeben. Die gute

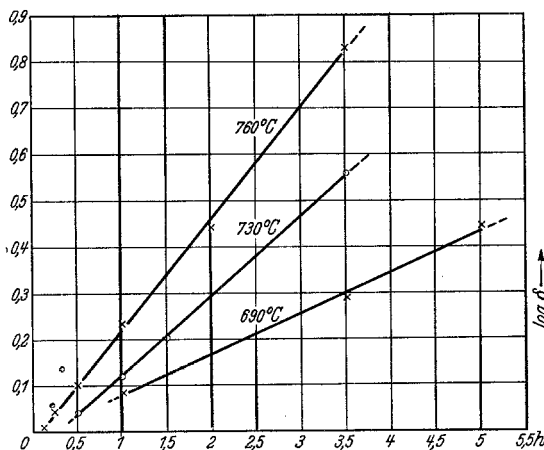


Fig. 6a.

Abhängigkeit der Eindringtiefe der phosphoreszierenden Schicht bei NaCl-Kristallen von Temperatur und Zeitdauer der Wärmebehandlung im Vakuum.

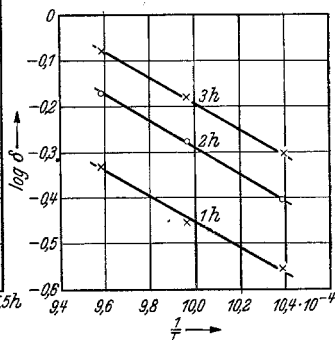


Fig. 6b.

Darstellungsmöglichkeit nach „geraden“ Linien zeigt deutlich, daß die Diffusionsgesetze hinreichend erfüllt sind und die Wärmebehandlung tatsächlich mit diffusionsbestimmten Vorgängen verknüpft ist. Die Neigungen der Geraden der Fig. 5b, 6b und 7b entsprechen für die betreffenden Vorgänge charakteristischen „Energieschwellen“, die für verschiedene Medien erwartungsgemäß verschieden sind.

Einige qualitative Versuche bei Wärmebehandlung in anderen Metallen bzw. Metaldämpfen, Bi und Pb, ergaben ähnliche Ergebnisse wie die Versuche mit Ga. Entgegen unseren früheren Befunden bei Alkali- und Erdalkalimetallen¹⁾ wurden keine sichtbaren Färbungen der Kristalle erhalten, sondern nur charakteristische Phosphoreszenzvermögen. Während

¹⁾ E. Rexer, ZS. f. Phys. **76**, 735, 1932.

bei den Alkali- und Erdalkalimetallen das Einwandern von *Elektronen* zu stets übereinstimmender Farbzentrenbildung führt, wandern bei den vorliegenden Versuchen *Metallatome* in den Kristall ein und liefern so individuell verschiedene Phosphoreszenzvermögen¹⁾.

Zur Erkennung des bei gewöhnlicher Wärmebehandlung eindiffundierenden Gasbestandteils wurden NaCl-Kristalle mit CuCl-Zusatz²⁾ der Wärmebehandlung in Luft ausgesetzt. Die Mittelplatten solcher thermisch

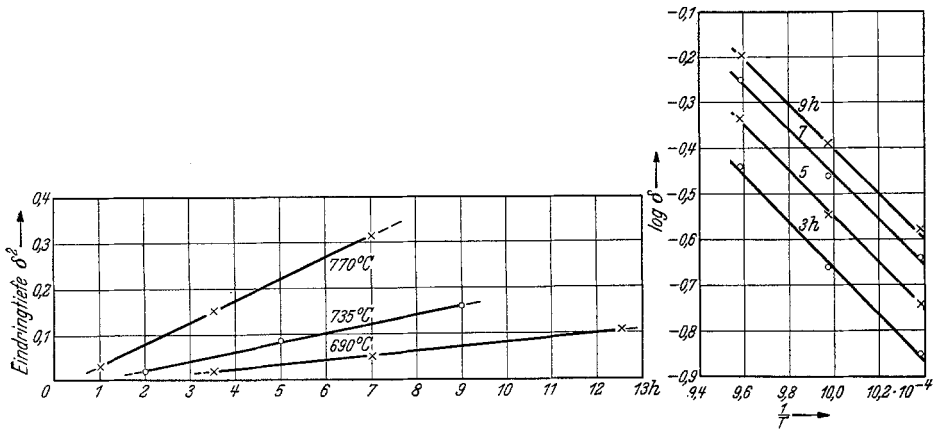


Fig. 7 a.

Fig. 7 b.

Abhängigkeit der Eindringtiefe der phosphoreszierenden Schicht bei NaCl-Kristallen von Temperatur und Zeitdauer der Wärmebehandlung in Gallium.

behandelten Kristalle zeigten eine je nach Zeit und Temperatur verschieden tiefe schwarze Randzone. Nachdem diese Schwärzung nur auf CuO zurückgeführt werden kann, so ist der hier eindiffundierende Stoff sicher Luft-Sauerstoff.

4. Zusammenfassung und Besprechung der Ergebnisse.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich:

a) Die Wärmebehandlung von Salzkristallen in verschiedenen Medien führt zu einer Inhomogenisierung dieser Kristalle, die an vielen von ihren strukturempfindlichen Eigenschaften gut erkennbar ist.

b) Die Ursache der Inhomogenisierung der Kristalle liegt in mit der Wärmebehandlung verknüpften Diffusionsprozessen von Fremdstoffen, für

¹⁾ Siehe hierzu auch die Befunde von F. Bandow, Ann. d. Phys. **12**, 385, 1932. — ²⁾ W. Metag, ZS. f. Phys. **78**, 363, 1932.

die Bestandteile des umgebenden Mediums und allenfalls auch die stets vorhandenen Verunreinigungen der Kristalle verantwortlich sind.

Modellmäßig läßt sich die *Wärmebehandlung in Luft* unter der einfachen Annahme, daß nur Sauerstoff wirksam ist, folgendermaßen darstellen: Der im Kristall vorhandene Gasgehalt wird in höherer Temperatur zum größten Teil durch Oxydationsprozesse an irgendwelchen Beimengungen aufgebraucht. Eine Nachlieferung von Sauerstoff ist sodann nur von der Kristalloberfläche her möglich und sollte mit einer vollständigen Durchoxydation der Beimengungen in den Oberflächenschichten verbunden sein. Man erkennt, daß die räumliche Verteilung der Oxydationsprodukte mit der des beobachteten Nachleuchtens übereinstimmt. Das Vorhandensein eines Gasgehaltes des Kristallinneren und die Eindiffusion von atmosphärischen Gasen in entgaste Kristalle ist ferner von Burgsmüller direkt nachgewiesen worden¹⁾. Endlich folgt der Eintritt chemischer Veränderungen unmittelbar aus den seinerzeit nachgewiesenen Alkalitätsänderungen²⁾.

Auch das durch Wärmebehandlung in Luft bewirkte Auftreten und Anwachsen eines dem ultravioletten Absorptionsausläufer überlagerten selektiven Absorptionsmaximums (Fig. 2) deutet auf eindiffundierende Fremdstoffe hin, so daß die gleichzeitige Ausläuferzunahme sicher zum Teil auch mit Wirkungen von Fremdstoffen zusammenhängt, ohne daß diese jedoch die Träger dieser Ausläuferabsorption sind.

Die Inhomogenisierung der Kristalle durch Wärmebehandlung in flüssigen Metallen bzw. Metaldämpfen ist bei Ausbleiben additiver Kristallfärbungen (Ga, Bi, Pb) auf eindiffundierendes Metall zurückzuführen. Wie besondere Versuche der Wärmebehandlung in Ga-Metall bei gleichzeitig anliegendem elektrischen Feld bestätigten, handelt es sich hierbei tatsächlich um *unelektrische* Diffusionsvorgänge.

Zur Untersuchung der Wirkung „reiner Wärmebehandlung“ müßte der Einfluß des umgebenden Mediums durch Einbettung der Kristalle in indifferente Gase ausgeschlossen werden. Als Störeffekte verblieben dann nur noch die thermischen Veränderungen der im Kristallinneren vorhandenen Fremdstoffe, deren Folgen in einer früheren Arbeit durch Elektroneneinwanderung und ultramikroskopische Beobachtung als Diffusions-„Höfe“ bzw. „dreidimensionale Liesegang-Ringe“ sichtbar gemacht werden

¹⁾ W. Burgsmüller, ZS. f. Phys. **103**, 655, 1936; siehe ferner die dort angeführten Untersuchungen von F. Durau. — ²⁾ E. Rexer, ebenda **75**, 777. 1932.

konnten¹⁾. Die an ihren Phosphoreszenzunterschieden erkennbare Streifenbildung in oberflächennahen Kristallschichten bei einer Wärmebehandlung im Vakuum ist möglicherweise auf ähnliche Wirkungen kristalleigener Fremdstoffe zurückzuführen.

Herrn Prof. Dr. A. Smekal danke ich auch hier herzlichst für seine freundliche Unterstützung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Helmholtzgesellschaft danken wir für Mittel und Leihgabe von Apparaten bestens.

Den Kaliwerken Aschersleben, vormals Vereinigte Chemische Fabriken zu Leopoldshall in Aschersleben, danken wir sehr für die leihweise Überlassung des benötigten Gallium-Metalls.

Halle a. d. Saale, Institut für theoretische Physik, April 1937.

¹⁾ E. Rexer, ZS. f. Phys. **76**, 735, 1932.
