

# Ein Beispiel für die Vergrößerung der Geschwindigkeit einer Phasenumwandlung durch Bestrahlung\*.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Müller und E. Schmid.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 13. Mai 1954.)

Durch rasche Abkühlung einer Schmelze oder eines Dampfes von elementarem Schwefel wird der sogenannte plastische Schwefel erhalten. Er stellt eine Mischung zweier Modifikationen ( $S_\lambda$  und  $S_\mu$ ) dar, von denen die eine  $CS_2$ -löslich, die andere unlöslich ist. Mit der Zeit erhärtet der plastische Schwefel, wobei als Endprodukt schließlich kristalliner rhömischer Schwefel erhalten wird. Die Geschwindigkeit der Umwandlung ist um so kleiner, je größer das Temperaturgefälle beim Abschrecken war und je niedriger die Lagerungstemperatur der unterkühlten Schmelze ist. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt der plastische Schwefel während 24 Stdn. fast unverändert; eine vollständige Umwandlung in  $\alpha$ -Schwefel kann mehrere Jahre dauern. Eine Beschleunigung erfährt die Umwandlung durch Anwesenheit von Lösungsmitteln (z. B.  $NH_3$ , Alkohol, Brom), durch Erhitzen, durch Druck und Zug, ferner durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen und auch durch ultraviolette Strahlen<sup>1</sup>.

Nachstehend berichten wir über einige Versuche, die Umwandlungsgeschwindigkeit durch Bestrahlung mit Quanten und Korpuskeln zu verändern. Zunächst konnten wir das schon vor 20 Jahren von *G. Wassermann* und dem einen von uns gefundene und in der Folge wiederholt beschriebene<sup>2, 3, 4</sup> Ergebnis der Röntgenbestrahlung erneut bestätigen.

\* Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> Für entsprechende Literaturhinweise vgl. *Gmelin*, Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Schwefel Teil A, Lieferung 3. Verlag Chemie.

<sup>2</sup> *J. J. Trillat* und *J. Forestier*, C. r. acad. sci., Paris 192, 55 (1931).

<sup>3</sup> *P. Mondain-Monval*, Ann. chim. 3, 45 (1935).

<sup>4</sup> *S. R. Das*, Indian J. Phys. 12, 163 (1938).

Abb. 1 a zeigt in 23facher Vergrößerung einen Faden plastischen Schwefels, der in seinem Mittelteil einer 2stündigen Röntgenbestrahlung (Cu-Antikathode, 30 kV, 20 mA) ausgesetzt war. Der bestrahlte Teil ist kristallisiert, während die Umgebung amorph und durchscheinend geblieben ist. Außerdem ist der Faden an der kristallisierten Stelle eingeschnürt in Übereinstimmung mit der Zunahme der Dichte durch die Kristallisation (D des rhomb. Schwefels 2,06 gegenüber 1,88 des plastischen).

Völlig analog zur Wirkung der Röntgenstrahlen liegt die von  $\gamma$ -Strahlen. Als Strahlungsquelle verwendeten wir ein Ra-Präparat von 100 mC

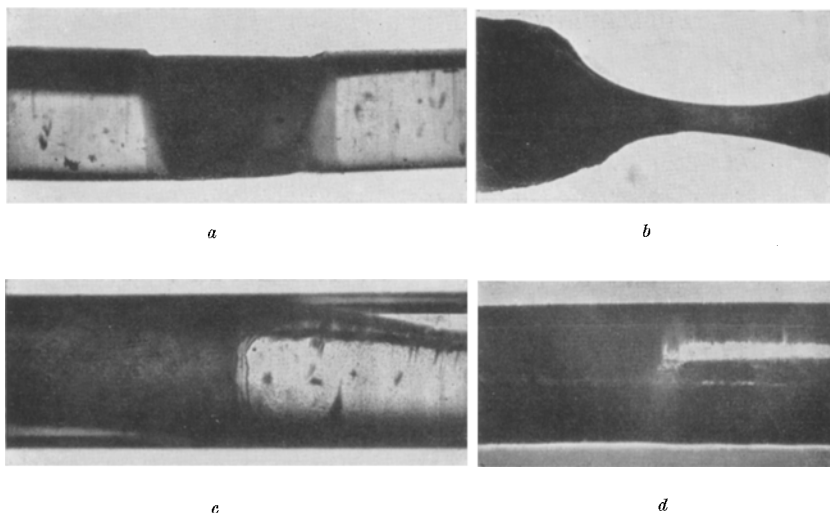


Abb. 1 a bis d. Bestrahlte Fäden aus plastischem Schwefel (Vergr. = 23). a Mitte des Präparats, röntgenbestrahlt, b linke Hälfte,  $\gamma$ -bestrahlt; Präparat nach der Bestrahlung gedehnt, c in der linken Hälfte  $\alpha$ -bestrahlt, d in der linken Hälfte  $\beta$ -bestrahlt.

Stärke. Der Schwefelfaden befand sich in 0,5 cm Abstand von der Strahlungsquelle; durch geeignete Abschirmung wurde dafür gesorgt, daß nur etwa ein 5 mm langer Teil des plastischen Schwefels bestrahlt wurde. Abb. 1 b zeigt am Beispiel der anschließend gedehnten Probe die in dem bestrahlten Teil durch 4stündige Strahleneinwirkung erfolgte Kristallisation durch den Unterschied in der Dehnbarkeit.

Die Wirkung von  $\alpha$ -Strahlenbeschuß auf die Kristallisation des plastischen Schwefels geht aus Abb. 1 c hervor. Als Quelle der  $\alpha$ -Strahlen wurde Polonium verwendet, das aus einer RaD-Lösung elektrolytisch abgeschieden, abdestilliert und im  $H_2$ -Strom auf ein mit flüssiger Luft gekühltes Palladiumblech niedergeschlagen worden war. Die Stärke des Präparats betrug 20 mC, die Bestrahlungsdauer 2 Stdn. Abschirmung durch eine Al-Folie bewirkte, daß nur ein Teil des Schwefelpräparats

$\alpha$ -bestrahlt wurde. Die Abbildung läßt deutlich die Begrenzung der kristallisierten Zone als Schnitt des Strahlenkegels mit der zylindrischen Probe erkennen.

Schließlich ist in Abb. 1d noch die keimbildende Wirkung von  $\beta$ -Strahlen gezeigt. Eine solche wurde schon vor langem bei durch Sublimation erhaltenen Schwefeltropfen beschrieben<sup>5</sup>. Als  $\beta$ -Strahler verwendeten wir radioaktiven Phosphor von 75 mC Stärke, der als Phosphorsäure in ein Quarzschiffchen niedergeschlagen war. Die Belichtungszeit betrug 8 Stdn.

Auf breiter Basis hat kürzlich *B. Stech*<sup>6</sup> nach Strukturänderungen an Kristallen durch Beschuß mit  $\alpha$ -Teilchen (Radon, 80 bis 100 mC) gesucht. Überwiegend ergaben sich keine Veränderungen. Es betrifft dies Kristalle, die mit starker Bindung in stabilen Atom- oder Ionengittern kristallisieren. Bei einer zweiten Stoffgruppe führt der  $\alpha$ -Beschuß zu Gitterstörungen, zur Verkleinerung kohärenter Kristallbereiche oder sogar zu makroskopisch sichtbarem Zerfall. Es sind dies Stoffe, die in Molekülgittern mit schwachen *van der Waalsschen* Bindungskräften kristallisieren. Schließlich wurde bei  $\alpha$ -bestrahltem amorphem Selen entgegengesetztes Verhalten, ein Übergang in die stabile hexagonale Modifikation beobachtet, ein Befund, zu dem unsere Beobachtungen am plastischen Schwefel in Analogie stehen. Wie beim amorphen Selen wird auch bei ihm eine Unterkühlung aufgehoben und zwar sowohl durch Einstrahlung von Korpuskeln als auch von Quanten. Gemeinsam in der Wirkung der verschiedenen verwendeten Strahlungen ist die Ionisation im durchstrahlten Volumen. Dies legt die Annahme nahe, daß es diese Ionisierung ist, die den Übergang in die stabile Modifikation beschleunigt.

Dem Radiuminstitut der Österreichischen Akademie der Wissenschaften sind wir für freundliche Unterstützung durch Überlassung geeigneter Strahlungsquellen sehr zu Dank verbunden.

<sup>5</sup> *L. Frischauer*, C. r. acad. sci., Paris 148, 1251 (1909).

<sup>6</sup> *B. Stech*, Z. Naturforsch. 7 a, 175 (1952).