

Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung  
Nr. 203

Zur Verfärbung des Steinsalzes und des Kunzits  
durch Becquerelstrahlen

Von  
Berta Zekert

(Mit 10 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1927)

Im folgenden sollen die Ergebnisse quantitativer Untersuchungen der Verfärbung durch  $\beta$ - $\gamma$ -Strahlung und der Entfärbung im Dunkeln dargestellt werden. Die bei verschiedenen Temperaturen vorgenommenen Entfärbungsversuche am Steinsalz und Kunzit bezweckten eine Prüfung der Dunkelreaktion der beiden Minerale auf ihre Abhängigkeit von der Temperatur. Sie bewiesen, daß für die Konstante ( $\delta$ ) der Entfärbungsgeschwindigkeit  $\left(-\frac{dn}{dt} = \delta n\right)$  der labilsten Zentren das van't Hoff'sche Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit gilt, zeigten aber außerdem beim Erhitzen des Steinsalzes auf Temperaturen, die noch weit unterhalb  $200^\circ$  liegen, eine irreversible Zunahme der Absorption in den längeren Wellen. Ähnliches, jedoch nicht nur photometrisch, sondern auch direkt visuell nachweisbares Verhalten konnte an einem angeblich aus Kalifornien (Palä) stammenden Kunzit beobachtet werden.

Das zur Verfügung gestandene Steinsalz war aus Wieliczka. Für dieses war die Abhängigkeit der Verfärbung von der Intensität bereits bekannt.<sup>1</sup> Es galt also noch, die Abhängigkeit des Anstieges und des Sattwertes von der Temperatur festzustellen. Die Resultate stehen im Einklang mit den älteren bei Zimmertemperatur gemachten Erfahrungen<sup>2</sup> und mit K. Przibram's Theorie der Verfärbung.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> M. Bělař, Mitt. aus d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 186; Wien. Ber. 135, IIa, p. 187, 1926.

K. Przibram, Mitt. d. Inst. Radiumforschung Nr. 187; Wien. Ber. 135, IIa, p. 197, 1926.

M. Bělař, I.

<sup>3</sup> K. Przibram, I.

Der Kunzit erwies sich in mancher Beziehung ähnlich den bisher untersuchten kalifornischen Kunziten; so zeigte auch er den schon früher von M. Bělař<sup>1</sup> gefundenen zweistufigen Anstieg der Verfärbung. Andere qualitative und quantitative Beobachtungen drängen indessen die Vermutung auf, daß sich die Kunzite von Stück zu Stück nicht immer gleich verhalten. Das konnte man ja auch schon bei anderen Mineralien feststellen. Es sei nur an das Steinsalz erinnert.

## 1. Quantitative Bestimmungen der Abhängigkeit der Dunkelreaktion von der Temperatur.<sup>2</sup>

Das verwendete Steinsalz war in kleinen Platten ( $12 \times 6 \times 1.5 \text{ mm}$ ) geschliffen worden. Der Kunzit war ein etwas größeres, sehr homogenes, auch planparallel geschliffenes Stück. Seine Dicke betrug  $0.64 \text{ cm}$ . Die  $\beta$ - $\gamma$ -Bestrahlung erfolgte mit Standard V ( $610 \text{ mg}$  Ra-Element), beim Steinsalz in  $11.5 \text{ mm}$  Abstand von der Präparatachse. Beim Kunzit war diese Entfernung nur  $6.5 \text{ mm}$ . Die Intensitäten wurden nach der Kurve von K. Przibram und E. Kara-Michailova<sup>3</sup> berechnet und dann auf die von M. Bělař<sup>1</sup> als Einheit angenommene Intensität (Abstand =  $7.2 \text{ mm}$ ) bezogen. Demnach waren die hier verwendeten relativen Intensitäten  $0.47$  und  $1.17$ . Die Ermittlung des Absorptionskoeffizienten geschah mit Hilfe eines Glan'schen Spektrophotometers. Vor jeder Versuchsreihe wurden die Krystalle bei  $300^\circ$  in einem kleinen elektrischen Ofen ausgeheizt und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur auf ihre Absorption hin untersucht. Der jeweilige Wert wurde der Ausgangswert für die nächste Messungsreihe. Um die Resultate der verschiedenen Versuche miteinander vergleichen zu können, blieben die Krystalle immer dieselbe Zeit beim Ra-Präparat. (Steinsalz 6 Tage, Kunzit 2 Tage 23 Stunden.) Daß trotzdem die Absorptionen nach gleichen Zeiten etwas variieren, ist wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß die  $\beta$ - $\gamma$ -Bestrahlung in einem ungeheizten Raum vorgenommen wurde, dessen Temperatur sich entsprechend der Außentemperatur änderte. Nach der Bestrahlung wurden die Krystalle in einen elektrischen Ofen gebracht, nach bestimmten Zeiten herausgenommen und nach Abkühlung auf Zimmertemperatur gemessen.

<sup>1</sup> M. Bělař, Mitt. aus d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 154; Wien. Ber. 132, IIa, p. 45, 1923.

<sup>2</sup> Über quantitative Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Entfärbung siehe I. Königsberger, Abhandlungen d. Bayr. Akad., mathem.-phys. Kl., 28, 12. Abh., p. 14, 1919; B. Gudden, Diss. Göttingen 1919; A. Schilling, Diss. Göttingen 1925. Eine Übersicht über zahlreiche Temperaturquotienten phys.-chem. und biologische Prozesse findet man in Hans Przibram's »Temperatur und Temperaturen im Tierreich«, Leipzig und Wien, 1923.

<sup>3</sup> K. Przibram und E. Kara-Michailova, Mitt. aus d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 149; Wien. Ber. 131, IIa, p. 511, 1922.

<sup>4</sup> M. Bělař, l. c. 1926.

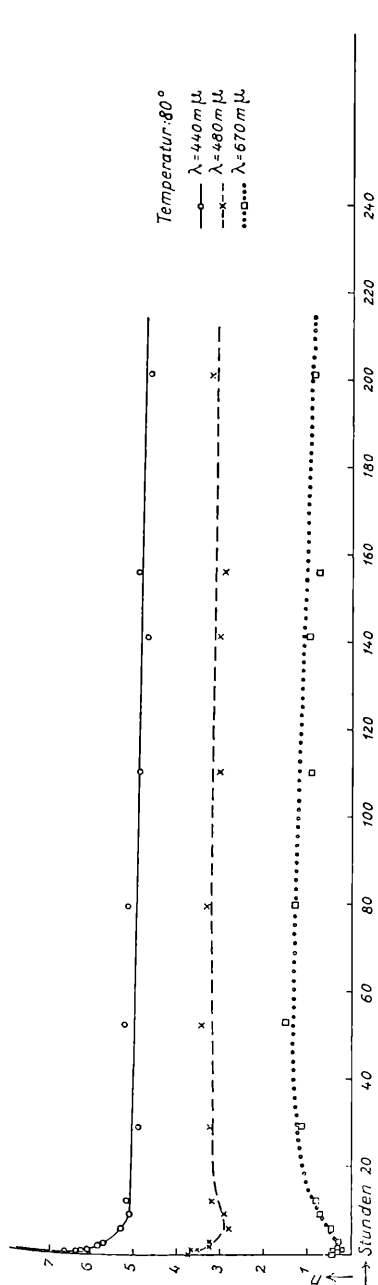


Fig. 1.

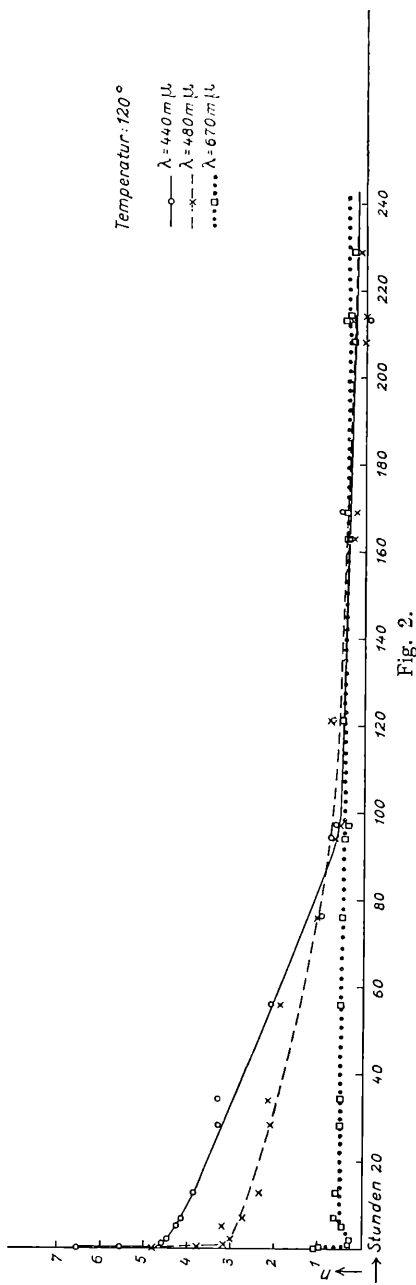
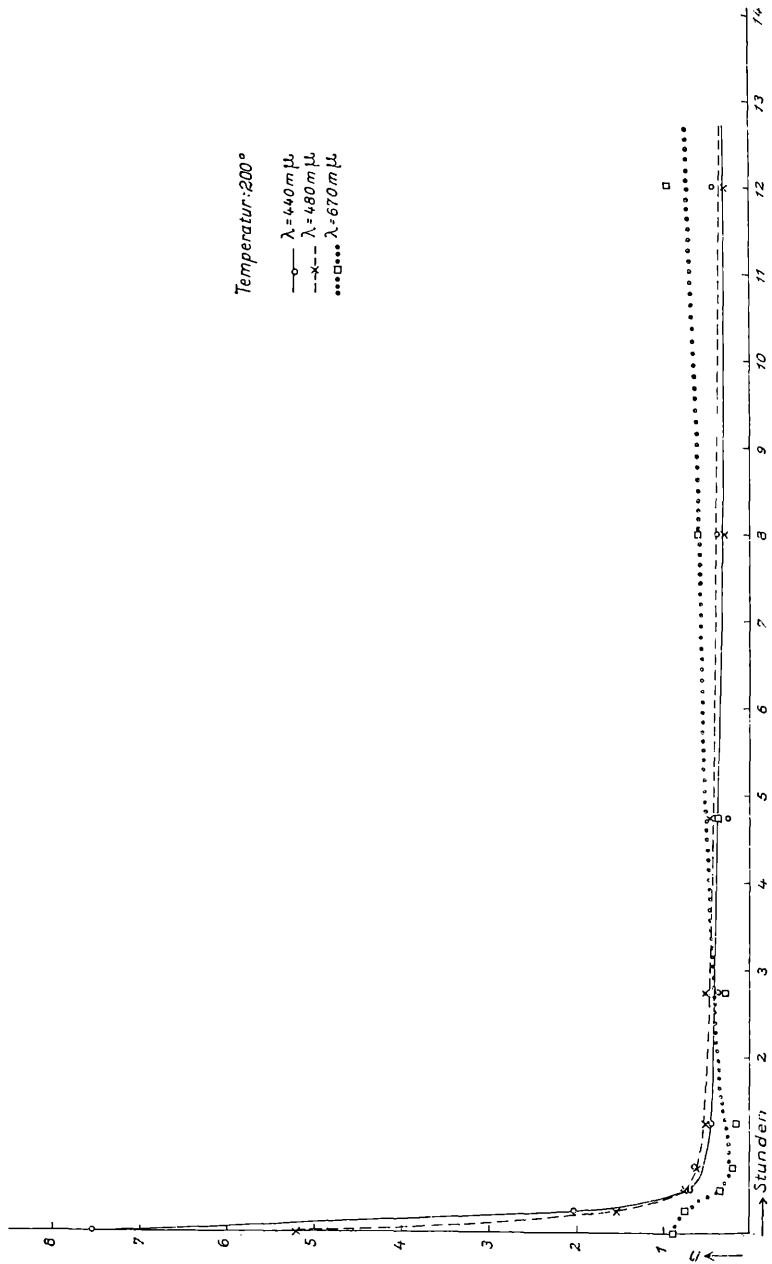


Fig. 2.

Von den sechs Entfärbungsversuchen mit dem Steinsalz bei den Temperaturen 20, 80, 120, 160, 200 und 240° geben die Fig. 1 bis 3 den Verlauf der Dunkelreaktion bei 80, 120 und 200°

wieder. Als Ordinaten wurden die relativen,<sup>1</sup> bereits bezüglich der Trübung korrigierten Absorptionen sechs verschiedener Wellen-



<sup>1</sup> Alle in dieser Arbeit angegebenen Absorptionen beziehen sich immer auf die Längeneinheit (1 cm). Unter relativer Absorption ( $u$ ) sei hier im folgenden, der

lingen, als Abszissen die Ausheizzeiten aufgetragen. Bei den höheren Temperaturen war eine Zunahme der Absorption durch kleine Risse und Sprünge leider unvermeidlich. Dieser Fehler übertritt am Ende einer Versuchsreihe manchmal den mittleren Messungsfehler und konnte zum Teil nur auf die Weise eliminiert werden, daß man, unter der Annahme, die Trübung schritte gleichmäßig fort, immer die auf die betreffenden Zeiten entfallenden Bruchteile subtrahierte. Die Entfärbungen mußten systematisch mit Beibehaltung nicht zu kurzer gleicher Zeitintervalle vorgenommen werden, da es bei den Dimensionen der Krystalle immerhin eine kurze Zeit dauerte, bis nach dem Einlegen in den Ofen das Temperaturgleichgewicht wieder hergestellt war. Ein Versuch bei  $160^{\circ}$ , bei dem schon nach kürzeren Zeitintervallen gemessen wurde, zeigte deutlich einen flacheren Abfall.

Trotz der Ungenauigkeit und Subjektivität, mit denen diese Meßmethode behaftet ist, kann den Diagrammen dieser Entfärbungsversuche schon beim bloßen Betrachten dreierlei mit ziemlicher Sicherheit entnommen werden.

1. Die Dunkelreaktion hängt sehr stark von der Temperatur ab.

2. Die  $\beta$ - $\gamma$ -Strahlen erzeugen im Steinsalz Verfärbungszentren verschiedener Stabilität.

Der Entfärbungsvorgang läßt sich nicht durch  $n = n_0 e^{-\lambda t}$  darstellen, was der Fall sein müßte, wenn nur eine Zentrenart vorhanden wäre und nicht noch die Komplikation dazukäme, die Punkt 3 enthält.

3. Parallel mit der Ausheizung läuft eine Umwandlung der Farbzentren.

Es wurden schon des öfteren Beobachtungen gemacht, die auf die gleichzeitige Anwesenheit verschieden stabiler Zentren schließen lassen.<sup>1</sup> Fig. 2 läßt vermuten, daß man es im Steinsalz im wesentlichen mit dreierlei Farbzentren zu tun hat. Ebenso ein Versuch (Fig. 9), von dem noch eingehender im zweiten Abschnitt

Einfachheit halber, die Differenz zwischen absoluter Absorption ( $\mu$ ) und Anfangswert einer Messungsreihe (= Absorption des bei  $300^{\circ}$  ausgeheizten Krystalles) verstanden.

- 1 a) K. Przißram und M. Bělař, Mitt. aus d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 157; Wien. Ber. 132, IIa, p. 261, 1923.
- b) K. Przißram, Mitt. aus d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 177; Wien. Ber. 134, IIa, p. 233, 1925.
- c) F. Urbach, Mitt. aus d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 185; Wien. Ber. 135, IIa, p. 149, 1926.
- d) M. Bělař, l. c. 1926.
- e) K. Przißram, l. c. 1926.
- f) E. Jahoda, Mitt. aus d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 193; Wien. Ber. 135, IIa, p. 675, 1926.
- g) L. Gröger, Mitt. aus d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 194; Wien. Ber. 135, IIa, p. 705, 1926.

die Rede sein wird. Ein Grund dafür, warum diese Dreiteilung bei den anderen Temperaturen nicht so zum Ausdruck kommt, könnte vielleicht darin erblickt werden, daß eben gerade die Temperaturen 80 und 120° bei den vorliegenden Versuchsbedingungen dazu am geeignetsten waren. Man könnte sich auch ganz gut vorstellen, daß die Entfärbungsgeschwindigkeit der zweiten und dritten Zentrenart ebenfalls sehr rasch mit zunehmender Temperatur wächst, so daß sich die Unterschiede in der Entfärbungskurve immer mehr verwischen. Fig. 1 sieht so aus, als ob nicht so lange beobachtet worden wäre.

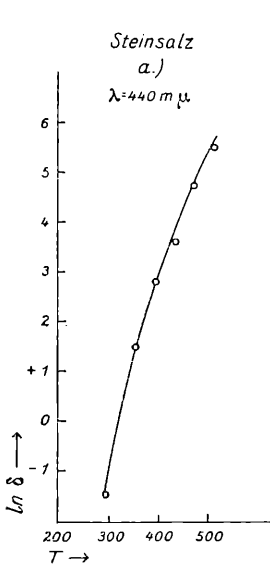


Fig. 4a.

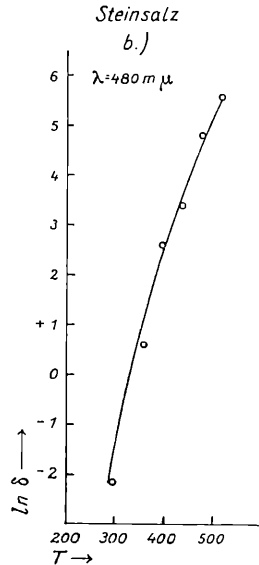


Fig. 4b.

bis die Zentren mittlerer Lebensdauer ausgeheizt waren. Eine Trennung der einzelnen Zentrenarten ist auf diese Weise noch nicht durchführbar. Sie verlangte auch eine Berücksichtigung der mit der Entfärbung gleichzeitig verlaufenden Umwandlung in Zentren mit anderen Absorptionsspektren.

Die folgenden quantitativen Angaben über die Temperaturabhängigkeit der Dunkelreaktion beschränken sich daher lediglich auf den ersten raschesten Abfall der Verfärbung, der von den Zentren kürzester Dauer herrührt und ganz gut durch das Exponentialgesetz

$$n = n_0 e^{-\delta t}$$

wiedergegeben werden kann.  $\delta$  ist danach nichts anderes als die Konstante der Entfärbungsgeschwindigkeit des Steinsalzes oder Ionisierungsgeschwindigkeit des durch Becquerelstrahlen gebildeten Na-Atoms im NaCl. Innerhalb des Temperaturintervalles von ungefähr 290 bis 500° absoluter Temperatur läßt sich der funktionelle Zusammenhang zwischen  $T$  und  $\delta$  durch die van't Hoff'sche

Gleichung für die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit ausdrücken, wenn man für  $C$  und  $B$  die entsprechenden Werte einsetzt (siehe Fig. 4,  $a$ ,  $b$ )

$$\ln \delta = -\frac{C}{T} + B.$$

Für  $440 \text{ m } \mu$  ist  $C = 4900$ ,  $B = 15 \cdot 2$ ;<sup>1</sup> für  $480 \text{ m } \mu$  beträgt  $C$  5000 und  $B$   $15 \cdot 2$ . Es schmiegen sich auch bei  $480 \text{ m } \mu$  die Punkte noch ziemlich gut an die theoretische Kurve. Mit zunehmenden  $\lambda$  mangelt es immer mehr und mehr an der guten Übereinstimmung, was zum Teil auf die oben erwähnte Umwandlung der Zentren zurückzuführen sein wird — sie kommt gerade in den längeren Wellen besonders zum Ausdruck — zum Teil trägt aber auch die Ungenauigkeit der Meßmethode viel dazu bei. Bei den geringen Absorptionen für die  $\lambda = 670, 600 \text{ m } \mu$  spielt sie bereits eine große Rolle. Der mittlere Messungsfehler hat da eine starke Zu- oder Abnahme des  $\delta$  zur Folge.

Einer Temperaturerhöhung von  $20$  auf  $30^\circ$  entspricht mit obigen Konstanten berechnet ein Anwachsen des  $\delta$  auf das  $1 \cdot 73$ fache bei  $440 \text{ m } \mu$ , auf das  $1 \cdot 75$ fache bei  $480 \text{ m } \mu$ .

Die ursprünglich auffallende Diskrepanz in den von M. Bělař<sup>2</sup> und der Verfasserin gefundenen  $\delta$  bei  $20^\circ$  — sie unterscheiden sich ungefähr um zwei Größenordnungen — wird beseitigt, wenn man bedenkt, daß die labilsten Zentren am Sattwert nur einen sehr geringen Anteil haben und sie sich höchstwahrscheinlich in der langen Zeit (zirka ein Jahr) stabilisierten,<sup>3</sup> während der M. Bělař das Steinsalz den Radiumstrahlen aussetzte.

Nachdem das Steinsalz ein paar Stunden bei  $20^\circ$  im Dunkeln war, konnte in den kürzeren Wellenlängen schon eine Abnahme der Absorption festgestellt werden; nicht so im Rot ( $670 \text{ m } \mu$ ) und Gelb ( $600 \text{ m } \mu$ ), wo noch nach 80 Stunden nur eine kaum merkbare Änderung eingetreten war.

Fig. 1 zeigt im Violett ( $440 \text{ m } \mu$ ) einen deutlichen, die ganze 200stündige Beobachtungszeit dauernden Abfall der Absorption. In den langen Wellen nimmt sie anfangs verhältnismäßig rasch ab, steigt nach ungefähr einer Stunde wieder langsam an und erreicht schließlich einen Wert, den sie lange Zeit beibehält. Dieses anfängliche Sinken und allmähliche Wiedezunehmen der Absorption in den längeren Wellen (besonders im Rot, Gelb und Gelbgrün) konnte mit Ausnahme des letzten Versuches bei  $240^\circ$  bei allen folgenden nachgewiesen werden. Ähnliche Beobachtungen hatten schon K. Prziham und M. Bělař (Wien. Ber. 132, IIa, p. 261, 1923)

<sup>1</sup> In dem Berichte von K. Prziham in Zeitschr. für Phys. 41, 841, 1927 sind die auf Grund eines früheren Stadiums dieser Arbeit mitgeteilten Werte der Konstanten durch die oben stehenden zu ersetzen, und ebenso die Fig. 4 in jenem Bericht durch Fig. 4a dieser Arbeit.

<sup>2</sup> M. Bělař, l. c. 1926.

K. Prziham, l. c. 1925.

gemacht bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf ein 24 Tage lang mit Standard IV bestrahltes Steinsalz. Bei  $445\text{ m}\mu$  nahm die Absorption mit zunehmender Belichtungszeit ab, in den Wellenlängen von  $570$  und  $700\text{ m}\mu$  konnten sie erst geringe Abnahme und dann wieder geringe Zunahme feststellen. Stark verfärbtes Steinsalz zeigte im Rot, Gelb und Gelbgrün nicht den ersten Abfall, gleich einen Anstieg. Wie schon oben erwähnt, deutet das auf eine Umwandlung der Farbzentren in solche, die stabiler sind und mehr die langen Wellen absorbieren als die kurzen. Nimmt man an, beide Prozesse, Entfärbung und Neubildung, liefen parallel, so werden auch die Absorptionskurven für das langwellige Licht verständlich. Sie stellten danach die Summe der Absorptionen der noch vorhandenen

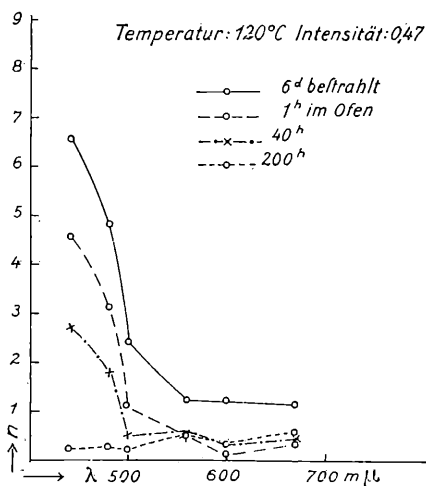


Fig.

alten und bereits gebildeten neuen Zentren dar. Es fällt nun auch nicht schwer, eine Erklärung für das Fehlen des Anstieges der Absorption für die langen Wellen bei  $240^\circ$  zu finden: die Entfärbung und Umwandlung erfolgen wegen der großen Reaktionsgeschwindigkeit praktisch momentan, das neue Gleichgewicht ist sofort erreicht. Bei den tieferen Temperaturen scheint die Umwandlung zu überwiegen, bei den höheren die Entfärbung. In Fig. 1 sieht man, daß sich die Umwandlung auch noch im Blau bemerkbar macht. Zuerst sinkt die Absorption, nach ungefähr zehn Stunden nimmt sie etwas zu und bleibt dann während 200 Stunden gleich. In den längeren Wellen übersteigt sie sogar den Wert vor dem Erwärmen.

Einen besseren Überblick über die spektrale Verteilung der Absorption gewährt Fig. 5.<sup>1</sup> Nach 200 Stunden langem Erwärmen

<sup>1</sup> Hier sind die Kurven nur Verbindungslinien der einzelnen beobachteten Punkte und stellen nicht den Verlauf der Absorption zwischen diesen Punkten dar.



auf  $120^\circ$  ist das Maximum in das Gebiet längerer Wellen gerückt (siehe Fig. 5). Dies tritt bei  $200^\circ$  schon nach fünf Stunden und bei  $240^\circ$  nach fünf Minuten<sup>1</sup> ein. Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß die bei genügend großer Strahlendosis zur Blaufärbung führende Komplexbildung auch schon bei tieferen Temperaturen erfolgt. Diese Ansicht vertraten K. Przibram und M. Bělař schon 1923 mit folgenden Worten:<sup>2</sup> die Temperatur scheint nicht sehr scharf definiert zu sein, und der Prozeß dürfte schon bei niedrigeren Temperaturen (als  $200^\circ$ ), wenn auch viel langsamer, vor sich gehen.« Die Verschiebung des Absorptionsmaximums gegen Rot konnte nur photometrisch festgestellt werden, Blaufärbung war bei dieser Bestrahlungsdosis nie zu sehen, wie ja nach den Angaben von K. Przibram und M. Bělař über die zum Blauumschlag erforderliche Minimaldosis zu erwarten war.

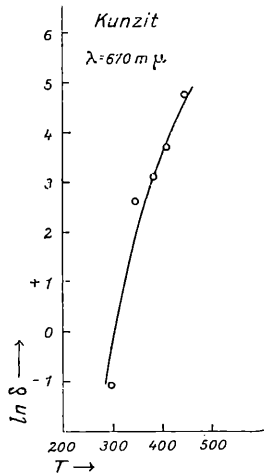


Fig. 6.

Nach all dem war es von Interesse zu untersuchen, wie sich der Kunzit bezüglich der Dunkelreaktion verhält. Er wurde fast immer zwei Tage 23 Stunden der  $\beta$ - $\gamma$ -Strahlung ausgesetzt. Nach dieser Zeit war der Anteil des Kunzits grün, der dem Radiumpräparat am nächsten war, die angrenzenden Partien waren braun; der äußerste Rand des Krystalles hatte noch seine ursprüngliche rosaviolette Farbe. Die Absorption wurde immer nur an ein und derselben Stelle im grünen Teil gemessen. Die Entfärbungsversuche ergaben, daß, wie beim Steinsalz in den kürzeren Wellenlängen,

<sup>1</sup> Wegen der außerordentlich raschen Entfärbung schien angezeigt, die erste Messung schon nach fünf Minuten vorzunehmen.

<sup>2</sup> K. Przibram und M. Bělař, l. 1923; vgl. auch K. Przibram, l. c. 1925.

hier im Rot das  $\delta$  der labilsten Zentren das van't Hoff'sche Geset-  
befolgt.

$$\ln \delta = -\frac{C}{T} + B,$$

wo  $C = 4500$  und  $B = 14 \cdot 6$ . Der Quotient  $\frac{\delta_{30^\circ}}{\delta_{20^\circ}} = 1$   
(Fig. 6). Die Streuung der Werte für  $\ln \delta$  wird schon im Gel-

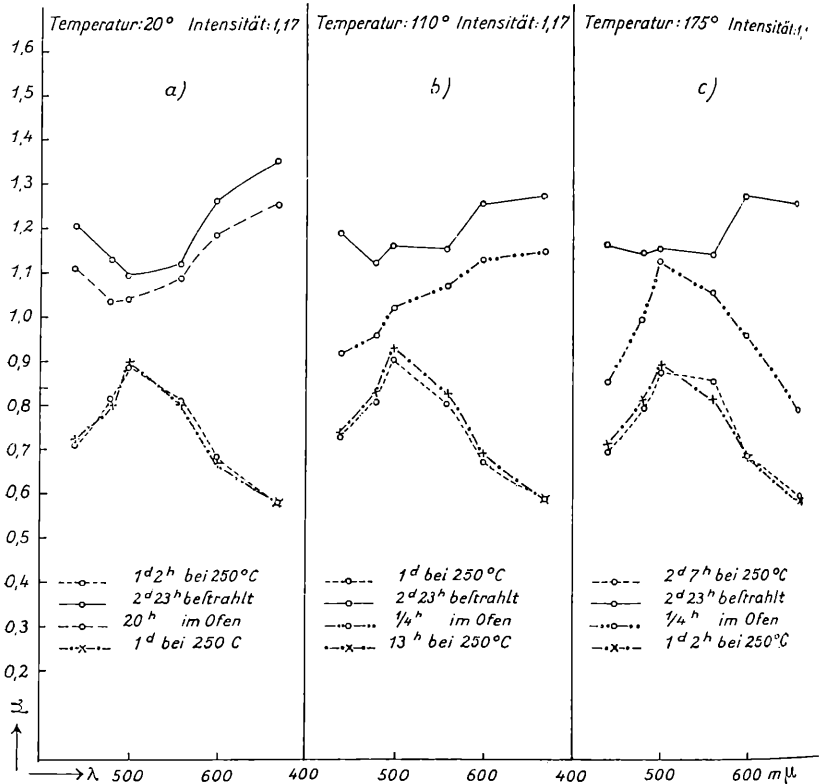


Fig. 7.

(600  $m\mu$ ) beträchtlich; es läßt sich aber doch noch dieselbe Ab-  
hängigkeit von der Temperatur erkennen. Anders im Grün (500  $m\mu$ ),  
wo die Entfärbbarkeit anfangs mit zunehmender Temperatur steigt,  
dann aber so fällt, daß die Werte ( $\ln \delta$ ) für  $140$  und  $175^\circ$  tiefer  
liegen als die für  $75$  und  $110^\circ$ . Im Blau und Violett ist die Über-  
einstimmung mit der theoretischen Kurve auch nicht gut.

Die im Vergleich zu der bei  $75$  und  $110^\circ$  abnorm kleine  
Dunkelreaktion bei  $140$  und  $175^\circ$  läßt sich durch eine Umwand-  
lung der labileren grünen in stabilere rote Zentren erklären, die

besonders rasch bei den höheren Temperaturen vor sich geht. Nach 15 Minuten langem Erwärmen auf  $175^{\circ}$  war von der grünen Farbe nichts mehr zu sehen, der Krystall war ganz rosa geworden (Fig. 7 c<sup>1</sup>), hatte jedoch eine viel größere Absorption als der bei  $250^{\circ}$  ausgeheizte Kunzit (Fig. 7 c). Die Thermolumineszenz in den ersten 15 Minuten war auffallend stark, nahm dann langsam ab, war nach 45 Minuten aber noch immer bemerkbar. Bei  $140^{\circ}$  war der Kunzit nach einer Viertelstunde auch schon fast ganz rosa. Etwas langsamer verlief die Umwandlung bei  $110^{\circ}$ , doch noch so rasch, daß man sie mit bloßem Auge sehen konnte: nach 30 Minuten war er blaßgrün, nach 45 Minuten hatte er einen violetten Farbton angenommen (Fig. 7 b). Nach der siebzigstündigen Beobachtungszeit bei 20 und  $75^{\circ}$  hatte er das rote Stadium noch nicht erreicht (Fig. 7 a).

Es scheint eine Analogie zu bestehen zwischen dem Blauumschlag eines stark verfärbten Steinsalzes und dem Rotumschlag des Kunzits. Beide erfolgen nur bei höheren Temperaturen. Die roten Farbzentren verhalten sich, so wie bei Steinsalz die blauen den braunen gegenüber, bedeutend stabiler als die grünen. Vielleicht hat man es auch hier mit der Neutralisierung eines Metallatoms (die Grünfärbung bewirkt) und bei höheren Temperaturen mit einer Komplexbildung (Rotumschlag) zu tun.<sup>2</sup> Die Deutung dieser Erscheinungen wird aber durch die komplizierte chemische Zusammensetzung des Kunzits erschwert.<sup>3</sup>

## 2. Quantitative Untersuchungen der Verfärbung des Steinsalzes bis zum Sattwert bei höheren Temperaturen.

Als Strahlungsquelle wurde bei diesen Versuchen ein Radiumpräparat mit 66 mg Ra-Element in Form von Ra-BaNO<sub>3</sub> verwendet. Das voluminöse Salz nimmt in einem Glasschälchen, das in einer Metalldose steht, etwa ein Kugelsegment von 1 cm Höhe und 1.2 cm größtem Radius ein. Auf die Mitte eines aufschraubbaren 1 mm dicken Aluminiumdeckels kam das Steinsalz. Sein Abstand von der Mitte der Oberfläche der Ra-Salzmasse betrug 0.2 cm.

<sup>1</sup> Für die Kurven der Fig. 7 gilt dieselbe Bemerkung, die schon früher bei Fig. 5 gemacht wurde. Siehe »X-ray coloration of kunzite and hiddenite« von P. L. Bayley, Physical Review, February 1927, p. 353.

<sup>2</sup> Bei diesem Verhalten könnte in Erwägung gezogen werden, ob nicht auch die natürliche Rosafärbung des Kunzits auf die Einwirkung radioaktiver Strahlung zurückzuführen sei, eine Möglichkeit, die an durch Glühen entfärbten Kunziten untersucht werden könnte.

<sup>3</sup> G. O. Wild und R. Klemm, Mitt. über spektroskopische Untersuchungen an Mineralien. V. Spodumen. Zentralblatt f. Mineralogie etc., Jahrg. 1925, Abt. A, Nr. 11, p. 324.

Um einen mit M. Bělař's Intensitäten vergleichbaren Wert zu bekommen, wurde eine quantitative Untersuchung der Verfärbung des Steinsalzes mit obigem Präparat bei Zimmertemperatur angestellt. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung mit der Verfärbung, die M. Bělař mit  $J = 0.024$  erhielt, weshalb auch dieser Wert für die hier wirksame Intensität angenommen wurde.

Verfärbungen wurden in dem schon oben erwähnten elektrischen Ofen, dessen Temperatur man mittels Vorschaltwiderstände regulieren konnte, bei 50, 80 und 120° vorgenommen. Die Absorptionsmessung geschah auch hier wieder nur an dem auf Zimmertemperatur abgekühlten Stück.

Wie vorauszusehen war, liegen die Sattwerte bei diesen Temperaturen bedeutend tiefer und werden viel früher erreicht als bei Zimmertemperatur.<sup>1</sup> Zum Teil wird das auf das rasche Zunehmen des  $\delta$  mit der Temperatur zurückzuführen sein und je größer  $\delta$  desto größer  $B$ :

$$n = n_{\infty} (1 - e^{-Bt}) = \frac{\alpha J}{\beta J e^{-\gamma J} + \delta} (1 - e^{-(\beta J e^{-\gamma J} + \delta)t}).$$

Wenn die Absorption der  $\gamma$ -Strahlen im Steinsalz innerhalb des relativ kleinen Temperaturintervalles (20 bis 120°) temperaturunabhängig ist, sollte der erste Anstieg, der durch  $\alpha J$  gegeben ist, es auch sein.<sup>2</sup> Dieser erfolgt sehr rasch und ließ sich daher noch nicht hinreichend genau untersuchen.

Nachfolgende Tabelle soll eine Übersicht geben über die von M. Bělař (15°) und der Verfasserin gefundenen Sattwerte der Absorption bei der Intensität 0.024.

Tabelle 1.

Temp.	Zeit, in der der Sattwert erreicht war	670	600	560	500	480	440 m $\mu$
15°	90 Tage	1.3	1.7	2.2	4.0	6.5	10.0
50°		0.3	0.5	0.6	1.5	2.0	3.0
80°	18	0.6	0.7	0.8	1.3	2.0	3.0
120°	1	0.3	0.3	0.3	0.4	0.8	1.2

<sup>1</sup> M. Bělař, l. c. 1926.

Nach den Untersuchungen von A. Smekal (Wien. Anz. 1925, p. 159. 1926, p. 195; Phys. Zeitschr. 26, 707, 1925; 27, 837, 1926) und K. Przibram (Zeitschr. f. Phys. 41, 833, 1927), kommen aber für den Verfärbungsvorgang nicht die Ionen des ungestörten Krystallgitters, sondern die an gestörten Gitterstellen befindlichen in Betracht. Da die Zahl dieser Ionen von der Temperatur abhängig sein könnte, wäre auch eine Abhängigkeit des  $\alpha$  von der Temperatur möglich.

In den längeren  $\lambda$ , besonders bei  $120^\circ$ , sind die Absorptionswerte sehr klein und deshalb unbrauchbar zu einer Überprüfung der Theorie, weil der mittlere Messungsfehler zu sehr ins Gewicht fällt. Bei der starken Abhängigkeit der Dunkelreaktion von der Temperatur ist der gleiche Sattwert bei  $50$  und  $80^\circ$  im Blau und Violett merkwürdig. Vielleicht läßt sich das mit der oben erwähnten Umwandlung von Zentren begründen. Man braucht nur anzunehmen, bei der Temperatursteigerung von  $50$  auf  $80^\circ$  halten sich die Zunahme der Entfärbungsgeschwindigkeit und Umwandlungsgeschwindigkeit in diesen Wellenlängen das Gleichgewicht. Auf dieselbe Erscheinung läßt sich ohne Schwierigkeit die Tatsache zurückführen, daß die Sattwerte in den  $\lambda = 670, 600, 560 \text{ m}\mu$  bei  $80^\circ$  größer sind als bei  $50$ .

Die experimentell gefundenen Anstiege der Absorptionen lassen sich wegen des raschen Anfangsanstieges nicht durch eine einfache  $e$ -Potenz darstellen (siehe z. B. Fig. 8). So wie die von

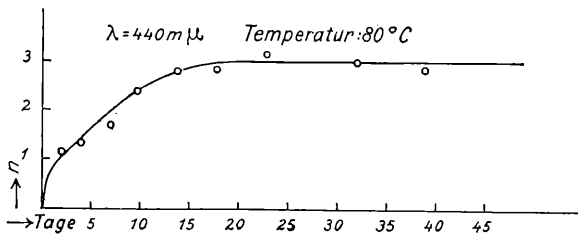


Fig. 8.

M. Bělař und K. Prziбраm<sup>1</sup> quantitativ untersuchten Verfärbungen bei Zimmertemperatur lassen auch sie sich durch die Annahme mehrerer Zentren mit verschiedenen Konstanten erklären.

Ein Entfärbungsversuch bei  $80^\circ$  (Fig. 9) an dem bei derselben Temperatur bis zum Sattwert verfarbten Steinsalz zeigt wieder den schon früher beobachteten stufenweisen Abfall und macht das Vorhandensein dreier Zentrenarten wahrscheinlich.

Kurve I stellt die Absorption ( $n$ ) und Kurve II  $\log_{10} \frac{n_0}{n}$  als Funktion

der Zeit dar. Berechnet man nach  $n = n_0 e^{-\delta t}$  die drei  $\delta$ : erst das kleinste,  $\delta_s$ , aus dem letzten flachen Abfall, daraus den Anfangswert  $n_{0,s}$  ( $= n_{\infty,s}$ ) durch Extrapolation, dann bei verlegter X-Achse,  $\delta_m$ , die Dunkelreaktionskonstante der mittleren Zentrenart, woraus sich wieder  $n_{0,m}$  ( $= n_{\infty,m}$ ) ergibt, subtrahiert hierauf die Absorption dieser beiden Zentrenarten von der Gesamtabsorption, so daß nur noch der auf die labilsten Zentren kommende Bruchteil übrig bleibt, woraus sich  $\delta_l$  ergibt, so erhält man für:

<sup>1</sup> M. Bělař, l. c. 1926; K. Prziбраm, l. 1926.

$$\begin{array}{lll} \delta_{l_1} = 71 \cdot 71 & \delta_{l_2} = 2 \cdot 875 & \delta_s = 0 \cdot 034 \\ n_{\infty, l_1} = 0 \cdot 40 & n_{\infty, l_2} = 0 \cdot 76 & n_{\infty, s} = 1 \cdot 84 \end{array}$$

Eine experimentelle Bestimmung der Konstanten  $\alpha_{l_1}$ ,  $\beta_{l_1}$ ,  $\gamma_{l_1}$ ,  $\alpha_{l_2}$ ,  $\beta_{l_2}$ ,  $\gamma_{l_2}$ ,  $\alpha_s$ ,  $\beta_s$ ,  $\gamma_s$  ist schwierig, wäre aber vielleicht so möglich. Man bestrahlt immer verschieden lange Zeit ( $t$ ), bestimmt die Absorption und heizt dann bei derselben Temperatur aus, bei der verfärbt wurde. So erhielte man die  $\delta$  und nach obiger Berechnung die relativen Anteile der Zentren nach der Bestrahlungszeit  $t$ , die die Absorptionen  $n_{l_1}$ ,  $n_{l_2}$  und  $n_s$  darstellten. Aus mehreren solchen  $n$ -Werten könnte man  $\alpha$  und den Anstiegskoeffizienten  $B$  berechnen. Im Hinblick auf die Unsicherheit der gemachten Annahmen schien die Untersuchung ihre Mühe nicht zu lohnen.

Nachfolgendes Beispiel spricht deutlich dafür, daß den verschiedenen Zentren nicht nur verschiedene  $\delta$ , sondern auch verschiedene Werte der anderen Konstanten zukommen. Wäre das nicht der Fall, so sollte man mit den von K. Przibram<sup>1</sup> angegebenen Konstanten und den obigen experimentell gefundenen  $\delta$  durch Einsetzen in die Gleichung

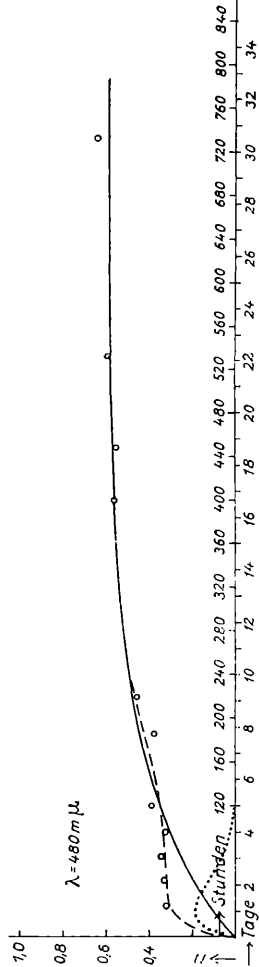
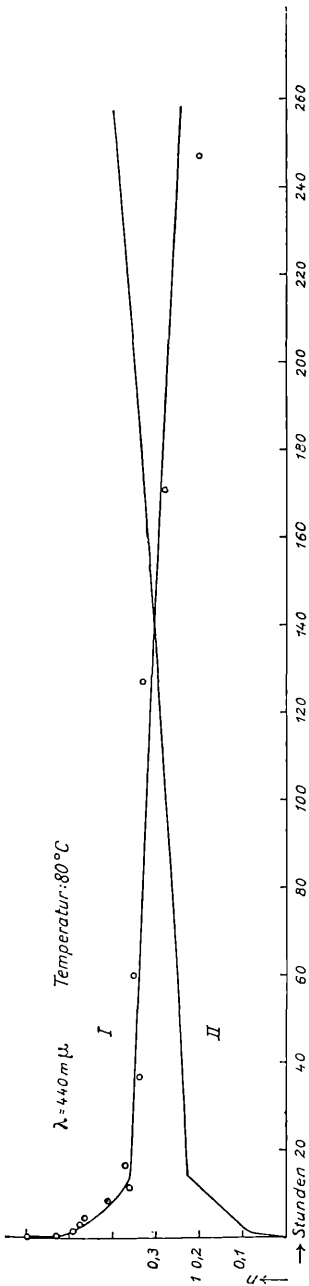
$$\begin{aligned} N_{\infty 440 \mu} = n_{\infty, l_1} + n_{\infty, l_2} + n_{\infty, s} = & \frac{n_{0, l_1} \frac{\alpha J}{\beta J e^{-\gamma J} + \delta_{e_1}}}{n_{0, l_1} + n_{0, l_2} + n_{0, s}} + \\ & + \frac{n_{0, l_2} \frac{\alpha J}{\beta J e^{-\gamma J} + \delta_{e_1}}}{n_{0, l_1} + n_{0, l_2} + n_{0, s}} + \frac{n_{0, s} \frac{\alpha J}{\beta J e^{-\gamma J} + \delta_s}}{n_{0, l_1} + n_{0, l_2} + n_{0, s}} \end{aligned}$$

den Sattwert der Verfärbung bei 80° bekommen. Man erhält aber für

$$n_{\infty, l_1} = 0,000064 \quad n_{\infty, l_2} = 0,00306 \quad n_{\infty, s} = 0,591$$

und für  $N_{\infty} = 0 \cdot 594$ , also ungefähr den fünften Teil des experimentell gefundenen Sattwertes. Für die stabilsten Zentren ( $\delta_s = 0 \cdot 034$ ), deren  $\delta$  sich noch um zirka eine Größenordnung von dem  $\delta$  (0·001) der Zentren unterscheidet, für die  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  bestimmt sind, kommt der Wert  $n_{\infty, s} (= 0 \cdot 591)$  dem oben angeführten aus dem Entfärbungsversuch durch Extrapolation gefundenen Wert ( $n_{0, s} = 1 \cdot 84$ ) noch am nächsten. Je größer die Abweichungen der  $\delta$  von 0·001, desto größer auch die der Sattwerte.

<sup>1</sup> K. Przibram, l. 1926.



### 3. Der zweistufige Anstieg der Kunzitzverfärbung.

Diese Untersuchungen liegen zeitlich vor den Entfärbungsversuchen. Der Kunzit war mit Ausnahme des Schleifens noch in

keiner Weise vorbehandelt, als er zum Ra-Präparat kam. Die Bestrahlung erfolgte wieder mit Standard V, in den Abständen 6- und 13·2 mm. Die relativen Intensitäten waren demnach 1·17 und 0·355.

Zum Unterschied von den bisher untersuchten kalifornischen Kunziten<sup>1</sup> durchlief dieser Krystall während der  $\beta$ - $\gamma$ -Bestrahlung kein farbloses Stadium, sondern zeigte die zum erstenmal von St. Meyer und K. Przibram<sup>2</sup> an den madagassischen Kunziten beobachtete labile Braunfärbung. Die Zunahme der Absorption während der Bestrahlung mit  $J = 1·17$  erfolgte sehr rasch. Die Anfangswerte liegen höher als die entsprechenden Werte einer nach der Gleichung  $n = n_{\infty}(1 - e^{-Bt})$  berechneten Kurve. Nach vier Tagen war der Sattwert erreicht.

Die Fig. 10 (gestrichelte Kurve) veranschaulicht die Veränderung der Absorption für  $\lambda = 480 m\mu$  während der Bestrahlung mit der schwächeren Intensität (0·355) und ähnelt sehr der von M. Bělař veröffentlichten.<sup>3</sup> Mit der Annahme, es wären gleichzeitig mehrere Zentrenarten verschiedener Stabilität vorhanden, lassen sich die Kurven mit den zwei Wendepunkten nicht erklären. Nimmt man jedoch mit K. Przibram<sup>4</sup> an, es handelte sich hier um eine Übereinanderlagerung einer stabilen und einer labilen, durch die Strahlen zerstörbaren Zentrenart, so werden die Kurven verständlich. Der zweite Anstieg (er beginnt nicht gleichzeitig in allen sechs  $\lambda$ ) läßt sich annähernd durch  $n = n_{\infty}(1 - e^{-Bt})$  darstellen. Mit dem daraus gewonnenen Anstiegskoeffizient  $B$  wurden die ausgezogene Kurve berechnet. Nach obiger Auffassung wäre das die auf die stabilen Zentren kommende Absorption. Zieht man diese von der Gesamtabsorption ab, so bleibt noch die der labilen, zerstörbaren Zentren übrig (punktirt gezeichnete Kurve). Bei passender Wahl der Konstanten lassen sich diese Absorptionskurven mit einiger Annäherung durch die Gleichung

$$N_2 = \frac{\lambda_3}{\lambda_1 - \lambda_3} N'_{2,0} (e^{-\lambda_3 t} - e^{-\lambda_1 t})^5$$

wiedergegeben, wo  $N'_{2,0} = N_{2,0} \frac{\lambda_2}{\lambda_3}$ ,  $N_{2,0}$  die Zahl der ursprünglich vorhandenen unverfärbten, zerstörbaren Zentren,  $\lambda_1$  den Anstiegskoeffizient,  $\lambda_2$  den Verfärbungskoeffizient,  $\lambda_3$  den Zerstörungs-

<sup>1</sup> M. Bělař, l. c. 1923.

<sup>2</sup> St. Meyer und K. Przibram, Mitt. d. Institut f. Radiumforschung Nr. 147; Wien. Ber. 131, IIa, 429, 1922.

<sup>3</sup> M. Bělař, l. c. 1923.

<sup>4</sup> K. Przibram, Zeitschr. f. Phys. 41, 833, 1927.

<sup>5</sup> Diese Gleichung wurde von K. Przibram und E. Kara-Michailov bei der Deutung der Ermüdung der Radiofluoreszenz von Fluoriten verwendet (Mitt. aus dem Inst. f. Radiumforschung Nr. 159, Wien. Ber. 132, IIa, 285, 1924).



Koeffizient bedeutet. Ihr Absorptionsmaximum liegt im Violett, das Minimum im Gelb. Das entspricht ganz der labilen Braunfärbung. Durch Belichtung scheinen die zerstörten Zentren wieder regeneriert werden zu können. (Vergleiche die Sattwerte der beiden Intensitäten in Tabelle 2.)

Tabelle 2.  
Absolute Sattwerte.

$J$	Zeit	670	600	560	500	480	440 $m\mu$	Nr.
1·17	4 <sup>d</sup>	1·58	1·58	1·48	1·43	1·40	1·67	1
0·355	16 <sup>d</sup>	1·69	1·67	1·49	1·40	1·40	1·75	2
1·17	15 <sup>d</sup>	1·70	1·58	1·40	1·31	1·34	1·55	3
1·17	12 <sup>d</sup>	1·67	1·64	1·45	1·41	1·42	1·53	4

Bemerkungen zur Tabelle 2: Die Numerierung geschah mit Rücksicht auf die zeitliche Aufeinanderfolge der Messungsreihen. Vor der zweiten und vierten Messung wurde der Kunzit in der Sonne ausgeleuchtet, vor der Messung Nr. 3 bei 110° ausgeheizt. Dadurch wurde der Kunzit zwar wieder rosaviolett, seine Absorption blieb aber immer beträchtlich größer als die vor der ersten Versuchsreihe.<sup>1</sup> Die Spalte 2 enthält die Zeiten, in denen der Krystall bis zum Sattwert verfärbt war.

<sup>1</sup> Die Absorption des ausgeleuchteten oder ausgeheizten Kunzits schwankte je nach der Art und Dauer der Entfärbung. Vergleiche z. B. folgende Werte:

$\lambda$ :	440	500	670 $m\mu$
Absorption des noch nie mit Ra-Strahlen vorbehandelten Kunzits:	0·38	0·74	0·60
Absorption ( $\mu$ ) vor der zweiten Messungsreihe	0·77	0·93	0·71
vierten	0·97	1·04	0·75
nach der			
2d 7h bei 200° C	0·69	0·86	0·59
Abschluß der Entfärbungs-			
versuche 3d 17h bei			
200° C	0·81	1·06	0·73

Die Differenz aus den später gemessenen Absorptionen und der ursprünglichen ist im Violett am größten und nimmt gegen Rot hin bedeutend ab. Bei der geringen Trübung, die der Kunzit im Laufe der Untersuchungen erlitt, ist wohl nicht anzunehmen, daß sie allein die Ursache dieser Erscheinung ist. Auch liegen später erhaltene Werte (siehe obige Beispiele) um vieles tiefer als frühere. Ein Ausglühen des Kunzits hätte die Differenz wahrscheinlich auf einen minimalen Bruchteil herabgedrückt oder sie vielleicht sogar zum Teil negativ werden lassen, da Kunzit bekanntlich durch Glühen farblos wird. Während der Krystall im Anfang blaßrosaviolett war, hat er jetzt eine deutlich intensivere Rosafärbung.

Ob wirklich eine Unabhängigkeit des Sattwertes von der Bestrahlungsintensität besteht, konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da nur mit zwei verschiedenen Intensitäten bestrahlt wurde und der Kunzit durch das Ausleuchten nach der ersten Messungsreihe nicht seine anfängliche Absorption erlangte. Sicher ist jedoch, daß der Kunzit durch das erste Erwärmen (auf  $110^\circ$ ) nach der zweiten Messungsreihe eine Veränderung erlitt. Der Anstieg der Absorption bei der Messungsreihe Nr. 1 erfolgte bedeutend rascher als bei den darauf folgenden. Die Absorption im Violett erreichte nicht mehr den früheren Wert und der doppelte Anstieg, der vor dem Erwärmen nur bei der schwachen Intensität zu erkennen war, tritt jetzt auch bei der Intensität  $1 \cdot 17$  deutlich hervor. Ein mehrere Stunden langes Ausleuchten in der Sonne bewirkte wieder eine Zunahme des Sattwertes im Grün und Blau, nicht aber im Violett. Nachdem der Krystall zwei Tage auf  $200^\circ$  erhitzt wurde, konnte neuerdings ein Rückgang der Absorptionsfähigkeit im Violett beobachtet werden. Wie man aus der zweiten Spalte der Tabelle 2 ersieht, sind die Zeiten, in denen der Kunzit den Sattwert erreichte, bei ein und derselben Intensität je nach der Vorbehandlung sehr verschieden.

Auch bezüglich der Dunkelreaktion bei Zimmertemperatur verhielt sich dieser Krystall anders als die bisher quantitativ untersuchten, die noch nach drei Monaten dieselbe Absorption hatten. Es wurde an dem elf Tage lang ( $J = 1 \cdot 17$ ) bestrahlten Kunzit während 80 Tagen die Dunkelreaktion verfolgt. Sie konnte in allen  $\lambda$  festgestellt werden. Die  $\delta$  sind von der Größenordnung  $10^{-3}$ . Der 30 Tage mit der schwächeren Intensität bestrahlte Kunzit hatte noch eine größere Dunkelreaktion, nämlich von der Größenordnung  $10^{-2}$ .

### Zusammenfassung.

Es werden die Resultate quantitativer, experimenteller Untersuchungen der Verfärbung durch  $\beta$ - $\gamma$ -Strahlen und der Entfärbung im Dunkeln dargelegt. Die bei verschiedenen Temperaturen angestellten Entfärbungsversuche am Steinsalz und Kunzit galten vor allem einer Bestimmung der Abhängigkeit der Dunkelreaktion von der Temperatur. Sie ergaben, daß die Konstante der Entfärbungsgeschwindigkeit der labilsten Zentren bei beiden Mineralien das van t'Hoff'sche Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit befolgt:

$$\ln \delta = - \frac{C}{T} + B,$$

und daß einer Temperatursteigerung von  $20$  auf  $30^\circ$  ein Anwachsen des  $\delta$  beim Steinsalz für  $440 \text{ m } \mu$  auf das  $1 \cdot 73$ fache, für  $480 \text{ m } \mu$  auf das  $1 \cdot 75$ fache, und beim Kunzit für  $670 \text{ m } \mu$  auf das

1,66fache entspricht. Außerdem konnte beim Steinsalz schon weit unterhalb  $200^{\circ}$  und bei Strahlendosen, die zum Blauumschlag noch lange nicht ausreichen, eine photometrisch nachweisbare irreversible Zunahme der Absorption in den längeren Wellen, beim Kunzit ein deutlich sichtbarer Farbumschlag von Grün in Rot festgestellt werden. Diese Erscheinungen werden durch eine parallel mit der Ausheizung laufende Umwandlung der Farbzentren gedeutet. Es wird auch auf die Analogie hingewiesen, die sich in dem Verhalten der braunen und blauen Zentren des Steinsalzes und der grünen und roten des Kunzits bemerkbar machte.

Hierauf folgen die Ergebnisse von Verfärbungsversuchen, die am Steinsalz bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden. In Übereinstimmung mit den bisher gewonnenen Erfahrungen und mit K. Przibram's Theorie lassen sich die Anstiege der Verfärbungskurven nicht durch eine Zentrenart, wohl aber durch die Annahme mehrerer verschieden stabiler Zentrenarten erklären und werden die Sattwerte, die sehr stark von der Temperatur abhängen, viel früher erreicht als bei Zimmertemperatur.

Verfärbungsversuche an einem kalifornischen Kunzit bestätigten den schon von M. Bělař beobachteten zweistufigen Anstieg der Absorption, der sich nach K. Przibram in befriedigender Weise durch eine Übereinanderlagerung einer stabilen und einer labilen Zentrenart, die durch die Strahlung auch zerstört wird, erklären läßt.

---

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://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: 1927

Band/Volume: [136\\_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Zekert Berta

Artikel/Article: [Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung Nr. 203. Zur Verfärbung des Steinsalzes und des Kunzits durch Becquerelstrahlen. 337-355](#)