Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds.

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung
Nr. 177

Zur Lumineszenz und Verfärbung durch Becquerelstrahlen

Von
Karl Przibram

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1925)

Als Radio-Photolumineszenz wurde die zuerst an Kunzit und Fluorit[1] beobachtete Eigenschaft bezeichnet, nach Vorbehandlung mit Becquerelstrahlen durch gewöhnliches Licht zu länger andauerndem und stärkerem Nachleuchten angeregt zu werden als ohne die Vorbehandlung.[2] Zweckmäßiger ist die Ersetzung des Ausdruckes »länger andauerndem und stärkerem Nachleuchten« durch »stärkerer Lumineszenz«, um auch die später aufgefundene momentane Radio-Photolumineszenz (Radio-Photofluoreszenz)[3] einzubeziehen, eine nur während der Belichtung der mit Becquerelstrahlen vorbehandelten Stoffe sichtbare Lumineszenz.

Die Liste der radio-photolumineszierenden Mineralien hat sich wesentlich verlängert. So gehört hierher der blaue Zircon von Siam,[4] der gelbe Kalzit von Niederrabenstein.[5] Am Steinsalz wurde die Radio-Photolumineszenz nach Vorbestrahlung durch Röntgenstrahlen von Gudden und Pohl[6] zuerst beobachtet. Daß dem Verfasser dieser Fall entgangen war, rührt daher, daß das Steinsalz, das ihm damals zur Verfügung stand, den Effekt tatsächlich nur sehr schwach zeigt und überdies stets nur kleine Stücke davon verwendet wurden, was die Beobachtung so schwacher Lumineszenzen erschwert. Seither wurde an Steinsalzen verschiedenster Provenienz sehr deutliche Radio-Photolumineszenz beobachtet. Über die Radio-Photolumineszenz des Sylvins wird Herr Franz Urbach berichten. Empfindlichere Beobachtungsmethoden werden wahrscheinlich ergeben, daß die Erscheinung unter den natürlichen Mineralien außerordentlich häufig ist. Über das Verhalten reinster Stoffe liegen noch keine Erfahrungen vor.

[1] K. Przibram, Wiener Ber. (II a), *130*, 265, 1921. Die Erscheinung ist wesensgleich mit der von E. Goldstein (Nature *94*, 494, 1914) entdeckten Phosphoreszenz der durch Kathodenstrahlen verfärbten Salze nach Belichtung mit Tageslicht, nur daß da die Erscheinung auf eine Oberflächenschichte von sehr geringer Dicke beschränkt ist, während im hier behandelten Falle der Krystall als Ganzes lumineszieret.

K. Przibram und E. Kara-Michailova, Wiener Ber. (II a), *131*, 511, 1922.

[3] K. Przibram und E. Kara-Michailova, Wiener Ber. (II a), *132*, 287, 1923.

[4] H. Michel und K. Przibram, Wiener Anz., 1925, 49.

[5] K. Przibram, Zeitschr. f. Phys., *20*, 204, 1923.

[6] B. Gudden, Phys. Zeitschr., *25*, 643, 1924; B. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys., *31*, 664, 1925.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Fälle von Radio-Photolumineszenz an gewissen Mineralien in Naturzustand sind schon seit langem bekannt, ohne daß die Beziehung der Erscheinung zur Radiumstrahlung zunächst klar erkannt worden wäre. W. P. Headden[1] beobachtete schon 1906 die Phosphoreszenzfähigkeit gewisser gelber Kalzite von Fort Collins, Kolorado, und Joplin, Missouri, die durch Erhitzen zugleich mit der Farbe zerstört werden konnte. Später[2] konnte er feststellen, daß Farbe und Phosphoreszenzfähigkeit durch Radiumbestrahlung regeneriert werden können. Unsere Beobachtungen am gelben Kalzit von Niederrabenstein stimmen hiermit vollkommen überein; es kann kaum bezweifelt werden, daß die gelbe Farbe dieser Kalzite auch in der Natur durch radioaktive Einflüsse erzeugt wird und jene von Headden beobachtete Phosphoreszenz als Radio-Photolumineszenz zu bezeichnen ist. Ganz ähnlich verhält es sich mit gewissen Fluoriten. Edgar Meyer[3] fand 1908, daß manche tiefgefärbte Fluorite, aber nicht alle, nach Belichtung bei Zimmertemperatur eine sehr lange, bis zu 150 Tagen andauernde schwache, mit der photographischen Platte nachweisbare Lumineszenz zeigen. Durch Erhitzen auf 260° wird die Phosphoreszenzfähigkeit vernichtet. Da die Farbe mancher Fluorite, insbesondere die des Wölsendorfer, der nach E. Meyer die Wirkung besonders gut zeigt, heute mit Sicherheit wenigstens teilweise radioaktiven Einwirkungen zugeschrieben werden kann,[4] liegt hier ebenfalls Radio-Photolumineszenz vor, wie sie der Verfasser gerade an Fluoriten 1921 nach künstlicher Radiumbestrahlung in so hohem Grade gefunden hat. E. Meyer schließt aus Absorptionsversuchen, das Lumineszenzlicht umfasse hauptsächlich den Wellenlängenbereich 340 bis 400 $\mu\mu$, reiche aber auch bis etwa 500 $\mu\mu$; dies ist mit der grünlichbläulichen Farbe des Radio-Photolumineszenzlichtes der Fluorite durchaus verträglich.

Die obenerwähnte momentane Radio-Photolumineszenz wurde zuerst an einigen englischen Fluoriten beobachtet. Ein ähnlicher Fall wurde an einer Gruppe von Steinsalzkrystallen gefunden, die wir der Güte der Herren Professoren Dittler und Leitmeier vom Mineralogischen Universitätsinstitut in Wien verdanken. In dieser aus Staßfurt stammenden Druse sind mehrere Steinsalz- und Sylvinkrystalle miteinander verwachsen. Sucht man sie im verdunkelten Zimmer mit einem engen Bündel konzentrierten Lichtes ab, so zeigen die Sylvinkrystalle, wie dies immer der Fall zu sein scheint, einen deutlichen weißen bis bläulichen Tyndallkegel, die Steinsalz-

---

[1] W. P. Headden, Amer. J. of Sience (4), *21*, 301, 1906, (5), *5*, 314, 1923; W. P. Headden, Amer. J. of Sience (5), *6*, 247, 1923. Proc. Colorado Scientific Soc., *11*, 399, 1923.

[3] E. Meyer, V. d. D. phys. Ges., *10*, 643, 1908. Auf eine langsam abklingende Ultraviolett-Emission haben Lenard und Klatt (Ann. d. Phys., *15*, 450, 1904) die Selbsterregung eines für sichtbares Licht ausgeheizten Fluoriten im Dunkeln zurückgeführt.

[4] Vgl. neuerdings die Messung der Radioaktivität farbiger Fluorite durch G. Hoffmann, Zeitschr. f. Phys., *25*, 192, 1924.

Kristalle sind optisch leer. Nach der Radiumbestrahlung, bei der der Sylvin rosa, das Steinsalz gelb wird, zeigt sich bei Wiederholung des Versuches an den Sylvinstücken keine Veränderung, die Steinsalzstücke aber zeigen jetzt einen starken gelbroten Fluoreszenzkegel. Die Prüfung mit Nicol und Farbgläsern ergibt wieder, daß es sich hier nicht etwa um einen Tyndallkegel handelt. Zur Demonstration empfiehlt sich die Belichtung mit konzentriertem Bogenlicht durch ein blaues Farbfilter hindurch. Soweit sich bisher feststellen ließ, nimmt diese momentane Radio-Photolumineszenz mit abnehmender Verfärbung ab und scheint mit ihr zu verschwinden. Im Gegensatz zu anderen Steinsalzproben geht die Verfärbung bei dem eben besprochenen Salz schon bei Zimmertemperatur im Dunkeln spontan zurück und ist nach etwa zwei Monaten fast ganz verschwunden; dasselbe gilt von der roten Fluoreszenz. In einer größeren Sammlung von Steinsalzen verschiedener Herkunft, die uns Herr Direktor H. Michel vom Naturhistorischen Staatsmuseum in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hat, fanden sich noch einige, die die gelbrote Radio-Photofluoreszenz zeigen. Eine eingehendere Untersuchung der Erscheinung ist in Vorbereitung. Eine Veränderung des bei Ultraviolettbestrahlung auftretenden Fluoreszenzlichtes durch Vorbestrahlung mit Radium-, Kathoden- und Kanalstrahlen hat E. Goldstein[1] an zahlreichen organischen Verbindungen festgestellt. Die vorbestrahlten Substanzen emittieren bei Ultravioletterregung das von Goldstein als Hauptspektrum bezeichnete, das sie auch bei der Kathodenbestrahlung zeigen. Es wäre zu untersuchen, ob im Falle des hier behandelten Steinsalzes die rotgelbe Fluoreszenz auch durch Kathodenstrahlen zu erregen ist.

Was die Deutung der Radio-Photolumineszenz anbelangt, so waren von Anfang an[2] zwei Möglichkeiten ins Auge gefaßt worden: Durch die Becquerelstrahlung (alles Gesagte gilt auch für Röntgenstrahlen und wahrscheinlich auch für Ultraviolett) werden Phosphoreszenzzentren geschaffen; das durch die Bestrahlung ausgeschiedene Metall — um beim einfachsten Bilde zu bleiben — übernimmt die Rolle des aktiven Metalls in den Lenard'schen Phosphoren oder 2. es findet Ausleuchtung der durch die Becquerelbestrahlung angeregten Zentren durch lokale Temperaturerhöhung statt. Da der weitere Verlauf der Untersuchung zunächst keinen zwingenden Beweis für 1 ergab, so wurde in den weiteren Publikationen die zweite Möglichkeit bevorzugt, ohne als positiv bewiesen betrachtet zu werden. Nach den glänzenden Untersuchungen von Gudden und Pohl[3] kann bei dem mit Röntgenstrahlen verfärbten Steinsalz aber kein Zweifel bestehen, daß die Deutung 1 die zu-

[1] E. Goldstein, Zeitschr. f. Phys., *13*, 188, 1912. Vgl. auch die Beobachtungen von St. Meyer und K. Przibram an Tiede'schen Borsäurephosphoren, Wiener Ber. (II a), *131*, 433, 1922.

[2] K. Przibram, Wiener Ber. (II a), *130*, 265, 1921.

[3] B. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys., *31*, 651, 1925.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

treffende ist, und so wird in anderen Fällen dasselbe gelten, in besondere sind die in der ersten Mitteilung 1921 besprochene Beobachtungen an Kunzit (stärkere auslöschende Wirkung der rote Strahlen, Wiedererregung der rotausgeleuchteten Stellen durch blaue Licht) so zu deuten, wie es dort zuerst geschehen ist. Andersei wird aber zu erwarten sein, daß auch die durch die Radiu bestrahlung schon erregten Zentren durch Licht ausgeleuchtet werde können, so daß beide Prozesse· Erregung von Zentren, die durc die Radiumbestrahlung erzeugt sind, durch Licht und Ausleuchtur der durch die Radiumbestrahlung erregten Zentren nebeneinande hergehen können. Hevesy[1] benützt zur Charakterisierung d. Strahlenwirkung auf die elektrische Leitfähigkeit, die nach Gudde und Pohl der Phosphoreszenz ganz parallel verläuft, den Ausdruck Sensibilisierung der betreffenden Substanz für langwelligere Strahlun durch Vorbehandlung mit kürzerwelligen, einen Ausdruck, der beid Deutungsmöglichkeiten offen läßt.

Es ist schon früher darauf hingewiesen worden, daß m Becquerelstrahlen vorbestrahlte Stücke auch auf neuerliche Röntge oder Gammabestrahlung mit stärkerer Lumineszenz reagieren al nicht vorbestrahlte, daß sich also die Radio-Photolumineszenz bi ins Gebiet der Gammastrahlen selbst verfolgen läßt. Am deutlichste erkennt man dies bei der Beobachtung des Anklingens de Lumineszenz während der Gammabestrahlung.

Benützt wurde das früher beschriebene einfache Photometer auf welches eine die zu untersuchende Substanz und das Radium präparat tragende Kappe aufgesetzt wurde. Das Eigenlicht de Radiumpräparates wurde durch zwischengeschobenes schwarze Papier ausgeschaltet. Es wurde der Anstieg der Lumineszenz helligkeit des bestrahlten Objektes vom Momente des Einschieben des Radiumpräparates in die Kappe mit zunehmender Bestrahlungs dauer verfolgt. Wie Fig. 1 zeigt, ergaben sich folgende Resultate Bei Verwendung von 30·6 *mg* Radium steigt bei einem frische oder ausgeglühten Kunzitstück die Helligkeit nach Kurve 1 an, er nach mehr als 24 Stunden nähert sie sich einem Sattwert. Wa aber das Stück 31 Stunden lang vorbestrahlt worden, dann 18 Stunde abklingen gelassen und hierauf wieder von neuem bestrahlt, steigt die Helligkeit viel rascher bis zu jenem Sattwert (Kurve Nach 29 Stunden Vorbestrahlung und Abklingen während 10 Minute erfolgt der Anstieg noch rascher (Kurve 3). Je kürzer die Paus zwischen den Bestrahlungen, desto rascher der Anstieg. Die Kurve 4 und 5 wurden mit 16·6 *mg* Radium gewonnen, und zwar 4 m einem ausgeheizten Kunzit, 5 mit demselben Stück, aber nac 35 Stunden Vorbestrahlung mit 30·6 *mg* und 15 Minuten Paus Fig. 2 zeigt bei ähnlichen Versuchen das Verhalten während de ersten Minuten. Kurve 1 mit frischem Kunzit bestrahlt wie in Fig. Kurve 2, dasselbe Stück durch 19 Stunden mit 612 *mg* Radium i

[1] G. Hevesy, Zeitschr. f. phys. Chem., *101*, 337, 1922.

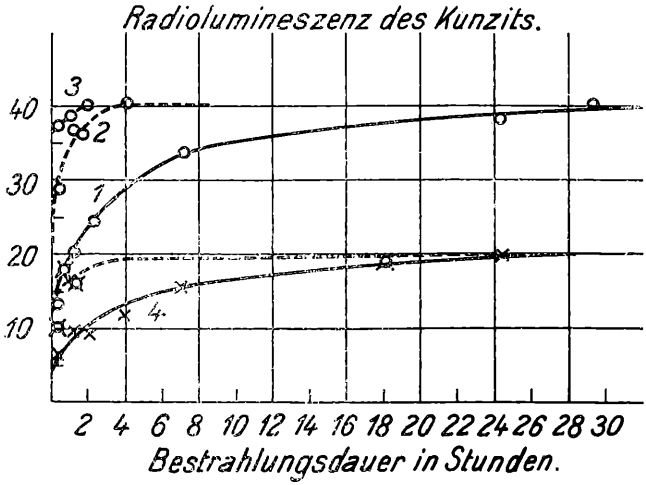

Fig. 1.

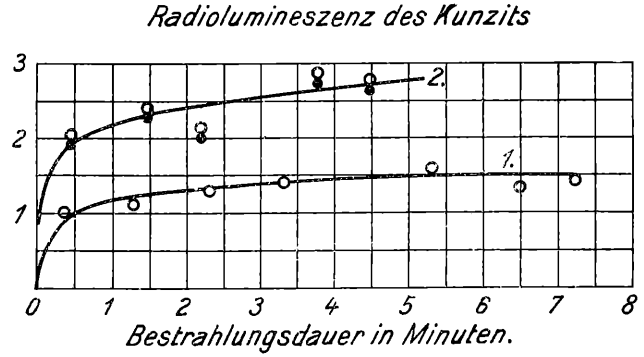

Fig.

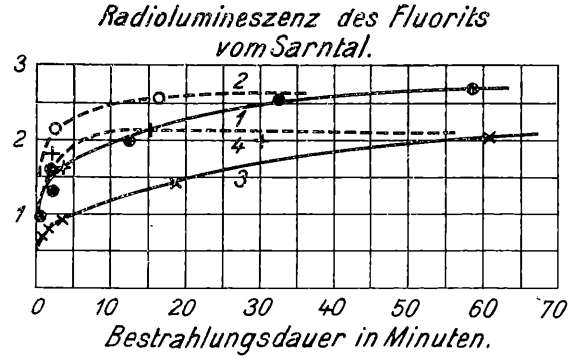

Fig. 3.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zirka 6 *mm* Abstand von der Präparatachse vorbestrahlt, nach 30 Minuten Pause wieder mit 30·6 *mg* bestrahlt. Die mit Ringen bezeichneten Punkte sind die direkt beobachteten Helligkeiten, die mit vollen Punkten bezeichneten die wegen des nach 30 Minuten noch merklichen Nachleuchtens des Kunzits korrigierten Helligkeiten. Fig. 3 gibt Beobachtungen an einem farblosen Fluorit vom Sarntal, und zwar Kurve 1 frisches Stück mit 30·6 *mg* Radium bestrahlt; Kurve 2: 1 Stunde mit 30·6 *mg* bestrahlt; dann nach 1 Stunde Pause wieder mit demselben Präparat bestrahlt. Kurve 3: ausgeheiztes Stück wie bei Kurve 1; Kurve 4: wie bei Kurve 3. Die geringere Heiligkeit nach dem Ausheizen bedarf noch der Aufklärung. Fig. 4

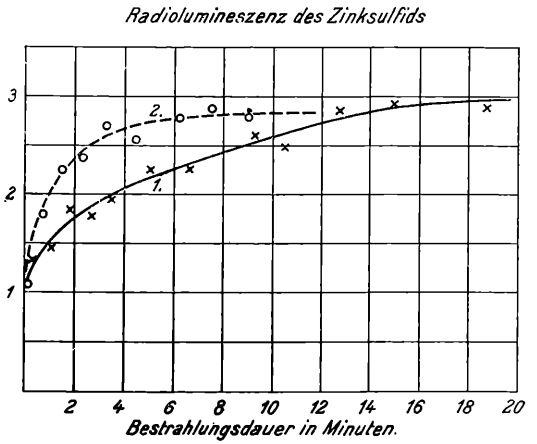

Fig. 4.

ist mit einer Zinksulfidfolie von Dr. Jahoda in Wien erhalten worden, und zwar Kurve 1 mit rotem Licht ausgeleuchtet, bestrahlt mit 30·6 *mg* Radium, Kurve 2 nach 20 Minuten Vorbestrahlung mit demselben Präparat und 20 Minuten Pause. Gerade für einen Zinksulfidphosphor hat Herr F. Hauer[1] ein ganz entsprechendes Verhalten bei Erregung mit Licht erhalten. Seine Messungen sind wesentlich genauer als die vorliegenden, da bei diesen nur kleine Flächen benützt werden konnten, um eine halbwegs gleichförmige Bestrahlung durch das Radiumpräparat zu ermöglichen, eine Beschränkung, die die Genauigkeit der Helligkeitsvergleichung beeinträchtigt, und die bei Bestrahlung mit gewöhnlichem Lichte fortfällt.

F. Hauer deutet die beobachtete Erscheinung durch die Annahme, daß durch die neuerliche Bestrahlung im Phosphor Elektronen freigemacht werden, die zu den durch die Vorbestrahlung erregten, aber nicht strahlenden (also im unteren Momentanzustand befindlichen) Zentren gelangen und hier unter Lichtemission aufgenommen

[1] F. v. Hauer, Wiener Ber. (IIa), *127*, 369, 1918.

werden. Diese Anschauung findet eine Stütze in den Beobachtungen von Gudden und Pohl, nach denen in der Tat ein beliebiges Elektron, nicht nur das ursprünglich zum Zentrum gehörige, beim Auftreffen auf ein Zentrum zur Lichtemission führt. Der Verfasser zeigte, ohne sich hierauf festlegen zu wollen, mehr der Ansicht zu, handle sich um eine ausleuchtende Wirkung der zweiten Bestrahlung auf die bei der Vorbestrahlung aufgespeicherte Energie. Für Hochfrequenzstrahlung ist ja, unabhängig von den Versuchen Verfassers, eine ausleuchtende Wirkung von E. Rupp[1] am Lenard'schen mit Licht erregten Phosphoren direkt nachgewiesen worden, doch bleiben auch hier die verschiedenen Deutungsmöglichkeiten offen. Im Falle der Röntgen- und Gammabestrahlung könnte auch noch die mehrfach erwähnte Erzeugung von Zentren mitspielen. Alles in allem kann der Effekt sehr komplexen Ursprunges sein, zumal man ja auch noch die sekundären Wirkungen des bei der Gammabestrahlung unvermeidlichen Lumineszenzlichtes zu berücksichtigen haben wird.

Es kann hier noch auf die Beobachtungen von K. Becker und H. Becker-Rose[2] hingewiesen werden, nach welchen die Dauer des Nachleuchtens von Kalziumwolframat nach kurzdauernder Röntgenbestrahlung mit der Anzahl gleichlanger Vorbestrahlungen mit der gleichen Strahlung, zwischen denen jedesmal abklingen gelassen wurde, zunimmt. Der Verfasser und E. Kara-Michailova[3] hatten schon die ähnliche Beobachtung gemacht, daß z. B. mit Radium vorbestrahlter Kunzit nach Röntgen- oder neuerlicher Gammabestrahlung länger nachleuchtet als nicht vorbestrahlter. Es handelt sich in allen diesen Fällen darum, daß durch eine Bestrahlung Phosphoreszenzzentren gebildet oder im »unteren Momentanzustand« angeregt werden, die dann durch eine neuerliche Bestrahlung, sei es derselben, sei es anderer Art, zum Leuchten gebracht oder in den »Dauerzustand« versetzt werden. Zwischen den verschiedenen eben besprochenen Deutungsmöglichkeiten zu entscheiden wird in jedem einzelnen Falle eine eingehende Analyse erfordern.

Wiederholt sind die Beziehung zwischen Radiolumineszenz und Verfärbung erörtert worden. Ein Zusammenhang der beiden Erscheinungen wurde nicht nur in dem im allgemeinen fast gleichzeitigen Verschwinden von Farbe und Thermolumineszenz bei Erhitzen vieler durch Radium verfärbter Substanzen vermutet,[4] sondern im Falle des Kunzits in dem ganz ähnlichen zeitlichen Verlauf von Verfärbung (Absorption) und Aufspeicherung der Lichtsumme fast quantitativ erfaßt. Verfärbung wie Lichtsumme erreichen für Kunzit

[1] E. Rupp, Ann. d. Phys., 369, 1924.

[2] K. Becker und H. Becker-Rose, Zeitschr. f. Phys., *29*, 343, 1924.

[3] K. Przibram und E. Kara-Michailova, Wiener Ber. (IIa), *131*, 515, 1922.

[4] Nach H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. 4, gibt schon Saussure (1792) an, daß die Thermolumineszenz natürlicher farbiger Fluorite beim Erhitzen gleichzeitig mit der Farbe verschwindet.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

bei Bestrahlung mit 612 *mg* Radium in 4 bis 5 Tagen ihren Sattwe... Eine ähnliche Beziehung besteht nach neueren Versuchen für Steins... von Wieliczka, bei welchem beide Prozesse bei gleicher Bestrahlun... viel langsamer erfolgen, wie Fig. 5 zeigt, wo die Lichtsummen mit die Absorptionskoeffizienten nach M. Bělař mit ○ eingetrage... sind. Die Lichtsumme wurde dadurch bestimmt, daß mit den wiederholt benützten Photometer die Lumineszenzhelligkeit des ein... bestimmte Zeit hindurch mit 612 *mg* Radium in 6 *mm* Abstand vo... der Präparatachse bestrahlten und in einer Heizspule befindlichen Steinsalzstückes während des Anheizens in kurzen Intervallen ge... messen und als Funktion der Zeit in Kurvenform auf Millimeter... papier eingezeichnet wurde; der Inhalt der von der Zeitachse un... der Kurve eingeschlossenen Fläche, welche ein Maß der Lichtsumm...

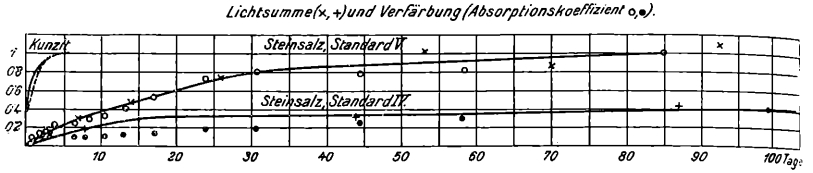

Fig.

gibt, wurde durch Abwägen ermittellt. Zum Vergleiche sind die für Kunzit erhaltenen Kurven (Lichtsumme ausgezogen, Absorptions... koeffizienten punktiert) in Fig. 5 mit eingetragen. Die Sattwerte sind gleich 1 gesetzt. Eine gewisse Übereinstimmung im Tempo der beiden Erscheinungen, Verfärbung und Lichtsummenansammlung, ist wohl unverkennbar. Einige Messungen wurden auch mit Bestrahlung von Steinsalz mit 73 5 *mg* Radium in 8 *mm* Entfernung von der Präparatachse ausgeführt, in der Figur mit + bezeichnet, und es hat den Anschein, daß ebenso wie bei der Verfärbung auch bei der Lichtsumme der Sattwert von der Bestrahlungsintensität abhängt. Die Werte für das schwächere Präparat — das Verhältnis der Intensitäten ist rund 1 10 — sind umgerechnet auf den mit dem stärkeren Präparat erhaltenen Sattwert gleich 1. Zum Vergleich sind die von Fräulein Bělař mit ähnlicher Intensität der Bestrahlung erhaltenen Absorptionskoeffizienten mit • eingezeichnet. Sie beziehen sich auf die Wellenlänge 485 $\mu\mu$ und sind einer neuen Messungsserie entnommen, über die Fräulein Bělař nach Abschluß ihrer Untersuchung berichten wird.

Dieser Zusammenhang von Thermolumineszenz und Verfärbung ist dahin gedeutet worden, daß die durch Becquerelbestrahlung neutralisierten Natriumatome, welche dem Salze die Farbe geben, insofern für die Thermolumineszenz maßgebend sind, als bei Temperaturerhöhung ihnen das Elektron wieder durch Nähewirkung — Daniel villier spricht hier von Thermionenemission — entrissen wird und beim Zurückfallen auf das Natriumion die Lichtemission bewirkt. Entfärbung erfolgt, wenn das Elektron nicht mehr zum Natriumatom zurückkehrt, sondern vom Chloratom abgefangen wird.

Historisch sei folgendes festgestellt. Die Anschauung, daß die Farbe und damit zusammenhängende Erscheinungen (erhöhter Photoeffekt) von ausgeschiedenem Metall herrühren, geht wohl in erster Linie auf Elster und Geitel[1] zurück. Auf die Möglichkeit, daß die Neutralisierung der Metallionen im Krystall durch sekundär ausgelöste Elektronen bewirkt werden könnte, haben Stefan Meyer und der Verfasser[2] hingewiesen. Dauvillier[3] hat zuerst klar ausgesprochen, daß das neutralisierende Elektron dem elektronegativen Ion der Verbindung entstammen muß. Der Verfasser[4] hat erst nach Dauvillier diese Anschauung an der Hand des speziellen Falles des Steinsalzes entwickelt und zur Deutung der Radio-Photolumineszenz verwendet. Als Thermionenemission des reinen Metalles ist die Wirkung der Erhitzung auf die verfärbten Substanzen wohl nicht aufzufassen, da sich sonst das mit Natriumdampf gefärbte Steinsalz geradeso verhalten müßte wie das durch Radium verfärbte, was aber nicht der Fall ist. Die Nähe der freien neutralisierten Chloratome ist wesentlich.

Ähnlich kann man sich die Radio-Photolumineszenz und die Entfärbung durch Licht vorstellen und der Verfasser ist daher mit Pringsheim ganz einer Meinung, wenn dieser sagt, Lumineszenz und Entfärbung würden nicht durch denselben Prozeß bewirkt, sondern das Licht wirke eben gleichzeitig erregend und auch zerstörend auf die Zentren. Erregung wäre in unserem Bilde die Hebung des Elektrons im Natriumatom in solcher Weise, daß es zurückkehren kann, Zerstörung dagegen das Abfangen des Elektrons durch das Chloratom. Der eine Prozeß ist gleichsam eine Fortsetzung und Vervollständigung des anderen. Daneben kann es natürlich auch eine Farbänderung und Zerstörung der Lumineszenzfähigkeit durch Licht geben, die mit der Lichtemission gar nichts zu tun hat, wie dies Lenard[6] für die Schwärzung des Zinksulfids gezeigt hat.

Einen weiteren Zusammenhang zwischen Verfärbung und Lumineszenz ergibt der Vergleich des Absorptionsspektrums verfärbter Substanzen mit der Erregungsverteilung der Radio-Photolumineszenz.

Das Absorptionsspektrum verfärbten Steinsalzes und Doppelspates wurde auf folgende Weise photometriert. Aus dem Lichte einer Bogenlampe, bei späteren Versuchen einer Halbwattlampe, wurde mittels eines kleinen Zeiß'schen Monochromators mit Quarzoptik ein schmaler, beliebig wählbarer Spektralbezirk ausgeblendet.

[1] J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann., *59*, 487, 1896.

[2] St. Meyer und K. Przibram, Wiener Ber. (IIa), *123*, 662, 1914.

[3] A. Dauvillier, C. R., *171*, 627, 1920. Siehe auch R. Ledoux-Lebard Dauvillier, La Physique des Rayons X, Paris, 1921, p. 246 u. f.

[4] K. Przibram und M. Bělař, Wiener Ber. (IIa), *132*, 271, 1923; K. Przi-Zeitschr. f. Phys., *20*, 204, 1923.

P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Aufl., p. 146.

[6] P. Lenard, Ann. d. Phys., *68*, 553, 1922.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Seine Strahlen wurden in die Photozelle geleitet und der Strom $\mathfrak{J}_0$ durch Messung der Zeit zur Durchlaufung eines passend gewählten Skalenabschnittes mit der Stoppuhr bestimmt. Hierauf wurde der unverfärbte Krystall vor den Spalt des Spektrometers gebracht und die Messung wiederholt, $\mathfrak{J}_1$. Das Verhältnis der Ströme gibt das Verhältnis des einfallenden zum durchgelassenen Licht. Dieses Verhältnis wurde für das ganze in Betracht kommende Spektrum bestimmt. Hierauf wurde der Krystall verfärbt und derselbe Vorgang wiederholt: einfallende Intensität $\mathfrak{J}'_0$, durchgelassene Intensität $\mathfrak{J}'_1$. Es ergibt sich dann aus $\frac{\mathfrak{J}'_1}{\mathfrak{J}'_0} \quad \frac{\mathfrak{J}_1}{\mathfrak{J}_0} = e^{-\mu d}$, wo d die Dicke des Krystalles ist, der Absorptionskoeffizient (Absorptionskonstante), μ unabhängig von Schwankungen der einfallenden Lichtstärke, der Verluste durch

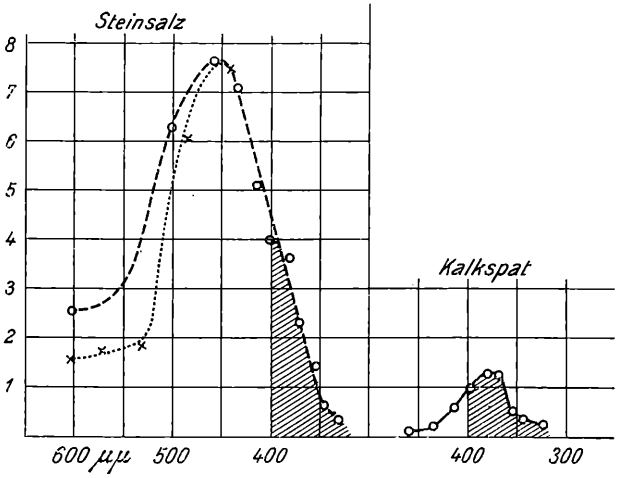

Fig. 6.

Reflexion, Zerstreuung usw. Bei starker Absorption und bei dem photoelektrisch weniger wirksamen Wellenlängen und dementsprechend schwachen Strömen war eine Korrektur wegen der natürlichen Zerstreuung anzubringen. Kontrollversuche mit einem Wood'schen Ultraviolettfilter ergaben, daß die Resultate im Ultraviolett nicht wesentlich durch falsches Licht, das nicht ganz auszuschließen war, beeinflußt sind. Fig. 6 zeigt die so erhaltenen Kurven für ein Steinsalzstück von Wieliczka von 0·57 *cm* Dicke und für einen isländischen Doppelspat von 0·49 *cm* Dicke, ersteres 54 Tage, letzteres 20 Tage mit 612 *mg* Radium bestrahlt. Die Kurve für Steinsalz zeigt ein Maximum bei 460 μμ und kann im sichtbaren Gebiete mit den von Fräulein B ě l a ř mittels des Glan'schen Spektrophotometers gemessenen Werten verglichen werden, die in der Figur durch Kreuzchen bezeichnet sind. Während im Violett und Blau hinreichende Übereinstimmung herrscht, weichen die beiden unabhängigen Bestimmungen im längerwelligen Teil beträchtlich voneinander ab. Dies kann

verschiedene Ursachen haben. Es können sich verschiedene Stücke natürlichen Steinsalzes in bezug auf Verfärbung quantitativ verschieden verhalten; es könnte die Abweichung aber auch daher rühren, daß das von Fräulein Bělař benützte Stück etwas dicker, 0·7 *cm*, war und daß die Annäherung an den Sattwert für verschiedene Wellenlängen in unübersichtlicher Weise von der Dicke abhängt. Die Berechnung eines Absorptionskoeffizienten in der geschilderten Weise hat ja hier nur einen bedingten Wert, da die verschiedenen Schichten des Krystalls infolge der verschiedenen Entfernung und der Absorption der β-Strahlen verschiedene Strahlendosen empfangen und sich daher verschieden stark verfärben. Diese Unterschiede könnten um so geringer werden, je näher man an den Sattwert herankommt, was nach Bělař für Violett und Blau früher der Fall ist als für die längerwelligen Farben.

Unsere Beobachtungen stehen in befriedigender Übereinstimmung mit Absorptionsmessungen, die P. L. Bayley[1] an durch Röntgenstrahlen verfärbtem Steinsalz ausgeführt hat. Nach seinen Messungen liegt das Maximum der Absorption ebenfalls bei 460 $\mu\mu$ und der halbe Wert der maximalen Absorption ist bei 400, beziehungsweise 500 $\mu\mu$ erreicht. Die beiläufige Lage des Absorptionsbandes ist übrigens schon von Röntgen[2] durch qualitative Beobachtungen festgestellt worden. Die von Z. Gyulai[3] aufgenommene Absorptionskurve des röntgenverfärbten Steinsalzes zeigt das Maximum ebenfalls zwischen 460 und 470 $\mu\mu$, verläuft aber wesentlich steiler als unsere. Die Ursache liegt wohl darin, daß nach M. Bělař sich die Kurve bei zunehmender Verfärbung verflacht und die Krystalle Gyulais wesentlich schwächer verfärbt waren als die hier benützten: erstere in 1 bis 2 *cm* dicker Schichte hell bernsteinfarben, letztere in wenigen Millimeter dicken Schichten kräftig gelbrotbraun.[4]

[1] P. L. Bayley, Phys. Rev. (2), *24*, 495, 1924.
W. C. Röntgen, Ann. d. Phys., *64*, 1, 1921.
Z. Gyulai, Zeitschr. f. Phys., *32*, 105, 1925.

[4] Anm. bei der Korr. (9. Nov. 1925): Die Verbreiterung des Absorptionsbandes bei zunehmender Strahlendosis könnte als Zunahme der Zahl der »erregten« Zentren gedeutet werden, da nach Z. Gyulai (Zeitschr. f. Phys. *33*, 251, 1925) die erregten Zentren des verfärbten Steinsalzes mehr langwelliges Licht absorbieren als die unerregten; die Verbreiterung wäre aber auch, worauf mich Herr Pohl brieflich freundlichst aufmerksam gemacht hat, durch eine fortschreitende Störung des Krystallgitters erklärbar. Die Änderung der Absorption durch Erregung erklärt auch das von Goldstein (Wied. Ann., *54*, 380, 1895) entdeckte Grauwerden des durch Kathodenstrahlen gelbgefärbten Steinsalzes im Licht, das von uns für Ra-verfärbtes quantitativ verfolgt worden ist. Mit dieser Deutung stimmt überein, daß, wie wir uns überzeugen konnten, das graue Salz bei vorsichtigem Erwärmen unter Lumineszenz wieder in Gelb übergeht. Es sei hier auch noch bemerkt, daß nach Gudden und Pohl (Zeitschr. f. Phys., *34*, 249, 1925) das Maximum der Absorption des verfärbten Steinsalzes sich mit sinkender Temperatur gegen Ultraviolett verschiebt. Eine Verschiebung bei steigender Temperatur gegen Grün würde eine Erklärung liefern für das reversible Rötlichwerden des gelben Steinsalzes beim Erhitzen, das ebenfalls Goldstein zuerst an dem mit Kathodenstrahlen verfärbten Steinsalz beobachtet hat. Nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung des Herrn Pohl hat Herr Flechsig in seinem Institut tasächlich eine meßbare Verschiebung des Maximums gegen längere Wellen beim Erwärmen um 70° festgestellt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Während beim verfärbten Steinsalz die Absorption überwiegend im Sichtbaren liegt und gegen das Ultraviolett steil abfällt, liegt bei dem untersuchten Kalzit der größere Teil des Absorptionsbandes schon im Ultraviolett, wenn man die Grenze des Sichtbaren etwa bei 400 $\mu\mu$ annimmt. Das Maximum der Absorption liegt bei 375 $\mu\mu$. Es ist nicht ausgeschlossen, daß es Substanzen gibt, bei denen die durch Radiumbestrahlung erzeugte Absorptionsbande ganz im Ultraviolett liegt und sich daher der direkten Beobachtung entzieht; schon der Kalzit wird nur schwach gelb bei starker Bestrahlung. Es wäre interessant, z. B. den Diamanten, der sich unter β-γ-Strahlung so gut wie nicht verfärbt (im Gegensatze zur α-Bestrahlung, durch die er grün wird[1]), auf seine Absorption im Ultraviolett zu untersuchen. Die intensive Radiolumineszenz des Diamanten zeigt, daß die Strahlung eine starke Wirkung auf ihn hat; doch könnte gerade die große Intensität der Lumineszenz während der Bestrahlung daher rühren, daß die durch die Bestrahlung bewirkte Veränderung zum größten Teil sofort wieder zurückgeht.

Es ergibt sich nun für Steinsalz eine direkte Beziehung zwischen Absorption und Radio-Photolumineszenz. Nach Gudden und Pohl läuft diese der photoelektrischen Leitfähigkeit ganz parallel, und man kann daher die von Röntgen und von Gyulai bestimmte Erregungsverteilung der photoelektrischen Leitfähigkeit auch als Erregungsverteilung der Radio-Photolumineszenz betrachten. Nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung des Herrn Pohl hat Herr Frum in seinem Institute die Erregungsverteilung der Radio-Photolumineszenz des Steinsalzes tatsächlich aufgenommen und mit der der lichtelektrischen Leitfähigkeit übereinstimmend gefunden. Diese Kurven sind aber ganz ähnlich der Absorptionskurve, das Maximum liegt nach Röntgen bei 463 $\mu\mu$, nach Gyulai auch in dieser Gegend (nach den von ihm mitgeteilten Kurven vielleicht etwas höher, gegen 470 $\mu\mu$). Es ist also hier die Absorption in den färbenden Teilchen maßgebend für die lichtelektrische Leitfähigkeit und die Radio-Photolumineszenz.[2] Die einfachste Annahme ist also hier jedenfalls die, färbende Teilchen und Lumineszenzzentren seien identisch. Zwingend ist dies jedoch nicht, da die Farbteilchen (Natriumatome) auch lediglich als Sensibilisatoren wirken und die aufgenommene Energie erst an die eigentlichen Lumineszenzzentren weitergeben könnten, für welch letzteren Vorgang ja in neuerer Zeit hinreichende Beispiele aufgefunden worden sind.

Für Kalkspat liegt noch keine genaue Bestimmung der Erregungsverteilung der Radio-Photolumineszenz vor, es kann aber auf einen Umstand hingewiesen werden, der dafür spricht, daß die

---

[1] S. C. Lind und D. C. Bardwell, Journ. Franklin Inst., 1923, 375, 521.

[2] Nach P. L. Bayley (Phys. Rev. (2), *24*, 495, 1924), liegt das Maximum der entfärbenden Wirkung des Lichtes für Steinsalz und Sylvin ebenfalls nahe der Wellenlänge maximaler Absorption.

inge hier geradeso liegen wie bei Steinsalz. W. P. Headden[1] findet die beste Erregung seiner gelben Kalzite bei Verwendung eines Lichtbogens zwischen Kohlen, die mit Molybdensäure getränkt sind, ein Bogen, dessen Licht nach Nichols besonders reich an Strahlen der Wellenlänge 379 $\mu\mu$ ist, während der gewöhnliche Kohlenbogen nur schwach, der Eisen- und Aluminiumfunken nicht erregt. Es dürfte kein Zufall sein, daß, wie Fig. 7 zeigt, das Maximum der Lichtabsorption im gelbverfärbten Kalkspat bei 375 $\mu\mu$ liegt.

In anderen Fällen, wie Kunzit, Fluorit, besteht kein so einfacher Zusammenhang zwischen Radio-Photolumineszenz und Absorption. Die früher bestimmten Erregungsverteilungen für Radio-Photolumineszenz zeigen hier gerade in der Gegend des Minimums der Absorption ihr Maximum. Allerdings wurde bei der Aufnahme dieser Kurven der Krystall nicht nach jeder Belichtung in seinen Anfangszustand gebracht und von neuem verfärbt, sondern es wurde,

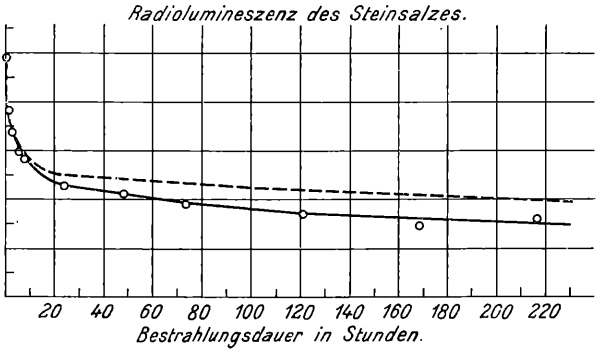

Fig.

ehe man zur Bestrahlung mit einer anderen Wellenlänge überging, nur abgewartet, bis das Nachleuchten auf den Wert abgefallen war, der ohne Belichtung zu erwarten war. Gerade im Hinblick auf die von Gudden und Pohl nachgewiesene Wechselwirkung von Bestrahlungen verschiedener Wellenlänge ist dieser Vorgang vielleicht nicht unbedenklich. Allein die geringe Verschiebung, die das Maximum bei Umkehrung des Durchlaufungssinnes im Spektrum erleidet, läßt wohl darauf schließen, daß auch bei jedesmaliger Ausleuchtung und neuerlicher Radiumbestrahlung das Maximum z. B. bei Kunzit nicht bis ins Rote rücken würde, was der Fall sein müßte, wenn auch hier das Maximum der Radio-Photolumineszenz und der Absorption zusammenfallen sollten. Auch zeigen frühere Messungen,[2] bei denen der Kunzit vor dem Wechsel der Wellenlänge ausgeheizt und

[1] W. P. Headden, Amer. J. of Science, 314, 1923.

[2] K. Przibram und E. Kara-Michailova, Wiener Ber. (II a), *131*, 526, 1922 (Tabelle).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

neuerlich verfärbt wurde, daß die maximale Radio-Photolumineszenzhelligkeit des Kunzites nach Bestrahlung mit 550 μμ des spektr. zerlegten Bogenlichtes etwas größer war als nach Bestrahlung m 650 μμ, obwohl die Intensität des einfallenden Lichtes im letztere Falle bedeutend größer ist. Auf gleiche einfallende Energie ar gerechnet, ergeben jene Versuche für die Wellenlängen 650, 5 und 475 μμ, die maximalen Helligkeiten in willkürlichen Einheite 13, 33 und 24, also das Maximum wieder im Grünen. Im Fall des Kunzits wird demnach die Absorption nicht nur durch die fü Lumineszenz verantwortlichen Teilchen bewirkt, wie schon frühe bemerkt worden ist. Die Übereinstimmung im Tempo der Verfärbun und Lichtsummenansammlung spricht aber gerade auch in diesem Fall für einen nahen Zusammenhang; wahrscheinlich ist dies so z verstehen, daß auch hier die die grüne Verfärbung bedingende Teilchen jene sind, die für die Thermolumineszenz maßgebend sin während für die Erregung der Radio-Photolumineszenz nicht di Absorption in diesen Teilchen, sondern in anderen mit einem Absorptionsmaximum in Grün in Betracht kommt. Man könnte sic vorstellen, daß diese Absorption die natürliche Rosafarbe des Kunzit bedingt und daß bei der Radio-Photolumineszenz des Kunzits di hier aufgenommene Lichtenergie an die durch die Radiumbestrahlun erzeugten Lumineszenzzentren (die grünfärbenden Teilchen) weiter gegeben wird — die Rosafarbe wird ja durch die Radiumbestrahlun nicht zerstört, sondern überdeckt, — doch stimmt hiemit nicht, da ein durch Glühen farblos gewordener Kunzit in bezug auf Radio-Photolumineszenz sich nicht wesentlich anders verhält als ein nicht entfärbter.

Dem Parallelismus zwischen Verfärbung und Lichtsumme kann man übrigens auch durch die Annahme gerecht werden, beide Er scheinungen werden durch zwei verschiedene Nebenprodukte des selben Vorganges bewirkt, die gleichzeitig in den Anfangszustan zurückkehren. Bei Fluorit, bei welchem die erregende Absorption der Radio-Photolumineszenz auch nicht mit der Gesamtabsorption des gefärbten Krystalls übereinstimmt, wird die Sache noch kompli zierter, da hier die Lichtsumme nach Überschreitung eines Maximums mit weiterer Verfärbung wieder abnimmt.[1] Hier würde also das die Farbe bedingende Nebenprodukt nicht gleichsinnig mit den Lumineszenzzentren sich ändern, vielmehr auf Kosten dieser wachsen. Jedenfalls können alle diese Erscheinungen recht komplexer Natur sein, und der Verfasser ist hierin mit Doelter,[2] Lind und Bardwell,[3] Headden[4] und anderen einig, auch was die Rolle von

[1] K. Przibram und E. Kara-Michailova, Wiener Ber. (IIa), *132*, 29 1923; damit kann die Beobachtung von Doelter und Nagler (Centralbl. f. Mir 1924, 673) zusammenhängen, daß ein mit Radium bestrahlter Fluorit von Wölsendorf beim Ausheizen schwächer leuchtete als ein unbestrahlter.

[2] C. Doelter, Centralbl. f. Min., 1924, 419.

[3] l. c.

[4] l. c.

Verunreinigungen betrifft; er ist jedoch der Meinung, daß man mit möglichst einfachen, gut definierten Annahmen beginnen soll, wie sie sich etwa im Falle des Steinsalzes gut bewähren und auch schon heuristisch von Nutzen waren.

Weitere Aufschlüsse über den Radio-Lumineszenzmechanismus kann vielleicht das Studium der bekannten Ermüdungserscheinungen bringen. Eine auffallend rasche Ermüdung der Lumineszenz während der Radiumbestrahlung wurde an Steinsalz von Wieliczka beobachtet. Die Abnahme der Helligkeit konnte in diesem Falle bei β-γ-Bestrahlung von 612 *mg* Radium schon nach wenigen Stunden mit freiem Auge ohne photometrischen Vergleich erkannt werden. Ausheizen des Salzes stellt auch in dieser Beziehung den Anfangszustand wieder her. Zur genaueren Verfolgung wurde die eingangs erwähnte Apparatur benützt. Bestrahlt wurde wieder mit 30·6 *mg* Radium. Der Anstieg der Lumineszenz vom Beginn der Bestrahlung an erfolgt in den ersten paar Minuten mit einer kaum zu verfolgenden Geschwindigkeit, dann beginnt alsbald ein Abfall, den die Fig. 7 zeigt. Im Laufe eines Tages sinkt die Helligkeit auf weniger als die Hälfte des Maximalwertes und nimmt dann weiter nur sehr langsam ab, insbesondere wenn man die Absorption des Lumineszenzlichtes in dem sich immer stärker verfärbenden Salze berücksichtigt, was in der punktierten Kurve geschehen ist. Durch Erhitzen wird das bestrahlte Steinsalz wieder in seinen Anfangszustand versetzt und leuchtet jetzt bei neuerlicher β-γ-Bestrahlung wieder hell auf. Interessanterweise regeneriert diese Lumineszenzfähigkeit wenigstens teilweise in diesem Falle auch von selbst, d. h. schon bei Zimmertemperatur im Dunkeln, wie folgende Zahlen lehren, die die mittlere Lumineszenzhelligkeit des Steinsalzes in willkürlichen Einheiten in den ersten 2 bis 4 Minuten nach Beginn der Bestrahlung mit 30·6 *mg* Radium in etwa 2 *mm* Abstand von der Präparatachse angeben.

Frisches Steinsalzstück	91
Nach 12 Tagen Radiumbestrahlung	29·2
Ausgeglüht	96·4
Nach 20 Tagen Radiumbestrahlung	26·9
16 Tage dem Tageslicht ausgesetzt	86·3
Nach 16 Stunden Radiumbestrahlung	40·7
$1^1/_2$ Stunden im Dunkeln	44·3
Nach $9^1/_2$ Minuten Radiumbestrahlung	43
21 Stunden im Dunkeln	61·9
Nach $2^1/_2$ Stunden Radiumbestrahlung	43·5
11 Tage im Dunkeln	78·5
Nach 52 Minuten Radiumbestrahlung	53
Ausgeglüht	95·4
Nach 62 Minuten Radiumbestrahlung	54·3

Dieses Verhalten deutet auf das Vorhandensein für die Lumineszenz bevorzugter Konfigurationen, die durch die Bestrahlung

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

aufgezehrt, nach Unterbrechung der Bestrahlung aber unter Erreichung eines thermischen Gleichgewichtes regeneriert werden. Sich an das einfache wiederholt entworfene Bild von der Elektronenabspaltung vom Chlorion und Neutralisierung des Natriumions haltend, kann man sich etwa vorstellen, daß hier Stellen thermisch bedingter Lockerungen im Krystallgitter in Betracht kommen, an denen diese Abspaltung und Überführung des Elektrons leichter erfolgt als im ungestörten Gitter.

Der Übersichtlichkeit halber sei hier nochmals das einfachste Schema aller dieser Erscheinungen entworfen für den Spezialfall des Steinsalzes; Verallgemeinerungen werden mit entsprechender Vorsicht zum Teil wohl zulässig sein.

Absorption eines Strahlungsquants durch das Chlorion und Abspaltung des Elektrons von diesem; Überführung des Elektrons zum Natriumion, Neutralisierung des letzteren. Dieser Vorgang kann mit Lichtemission verbunden sein, nach der Quantenbeziehung ist es jedoch fraglich, ob hiebei unmittelbar das mit dem Auge zu beobachtende Radio-Lumineszenzlicht ausgesandt wird. Vielleicht kommt hier die Ultraviolettemission in Betracht, die Perrine[1] bei der Röntgenbestrahlung zahlreicher Salze, z. B. auch des Natriumchlorids nachgewiesen hat, und durch welche die neutralisierten Atome angeregt werden könnten. Das neutralisierte Natriumatom verleiht dem Salz die Farbe.[2] Auch das Halogenatom kann an der Färbung beteiligt sein.[3] Durch die Becquerelbestrahlung findet auch eine Erregung der Natriumatome statt: Hebung des Elektrons auf eine höhere Bahn, aus welcher es unter Emission sichtbaren Lichtes in die Ausgangsbahn zurückfallen kann (Radiolumineszenz). Die Bewegung auf der höheren Bahn kann in ähnlicher Weise als relativ stabil betrachtet werden wie bei den Phosphoren; die Rückkehr in die Ausgangsbahn erfolgt nicht sofort für alle Atome, sondern für manche erst nach längerer Zeit, insbesondere an deformierten

---

[1] J. O. Perrine, Phys. Rev., *22*, 48. 1923.

[2] Eine Schwierigkeit, die sich der Erklärung der Färbung durch Absorption an Na-Atomen entgegenstellt, daß nämlich nach den Versuchen von Kreutz, Giese, Siedentopf, Wöhler und Kasarnowski die durch Alkalimetalldämpfe erzeugte Farbe wesentlich vom Krystall und nicht von der Natur des Alkalimetalldampfes abhängt — Steinsalz wird im Anfangsstadium durch Na- und K-Dampf gelb, Sylvin durch beide Dämpfe violett —, ließe sich durch die Annahme umgehen, es sind bei den höheren hier in Betracht kommenden Temperaturen ein ständiger Austausch zwischen den eingedrungenen Metallatomen und den Ionen des Krystalls statt, wobei infolge ihrer zahlenmäßigen Überlegenheit die Atome der Grundsubstanz stets für die Farbe maßgebend wären. Nach eigenen Versuchen ist die Färbung des Sylvins wesentlich schwieriger zu erzielen als die des Steinsalzes. Während der Verfasser Steinsalzstücke in einer Stickstoffatmosphäre und mit einiger Vorsicht sogar in Luft mit Na- und K-Dämpfen ohne weiteres färben konnte, ist ihm dies bisher mit Sylvinkrystallen überhaupt nicht gelungen; die Angaben über die Färbung des Sylvins sind den Arbeiten der genannten Autoren entnommen.

[3] Daher die Möglichkeit metallfreie Halogenverbindungen durch Bestrahlung zu verfärben (E. Goldstein, Ber. chem. Ges., *36*, 1976, 1903). Vgl. auch St. Meyer und K. Przibram, Wiener Ber. (IIa), *123*, 659, 1914).

stellen des Gitters,[1] Nachleuchten. Die Rückkehr wird beschleunigt durch Temperaturerhöhung; dies gibt einen Beitrag zur Thermolumineszenz. Dabei bleiben die Natriumatome neutral. Einen weiteren und vermutlich wichtigeren Beitrag zur Thermolumineszenz liefert aber der Umstand, daß bei Temperaturerhöhung durch Nahewirkung der Chloratome auf die Natriumatome (auch auf die nichterregten) diesen das Elektron wieder entrissen, beziehungsweise auf eine höhere Bahn gehoben wird. Wird das Elektron hierbei nur auf eine Bahn gehoben, von der es auf die Ausgangsbahn im Natriumatom zurückfallen kann, so besteht Erregung durch die Nähewirkung, die jedoch bei der gesteigerten Wärmebewegung nicht lange bestehen bleiben, sondern als Thermolumineszenzlicht verausgabt werden wird. Wird das Elektron jedoch weiter gehoben, so daß es eher zum Chloratom als zum Natriumatom gelangen kann, so tritt Ionisation des Natriums ein unter Entfärbung. Thermolumineszenz kann daher solange auftreten, als noch neutrale Natriumatome vorhanden sind, und sie wird mit der Anzahl dieser Atome (Verfärbung) wachsen. Diese Entfärbung durch Nahewirkung der Chloratome kann naturgemäß auch schon bei Zimmertemperatur erfolgen (Dunkelreaktion Verfärbung).

Die Wirkung des Lichtes (Radio-Photolumineszenz) kann in Hebung des Elektrons im Natriumatom auf eine höhere Bahn beruhen (Erregung), aus der es unter Lichtemission wieder herabfällt, oder in Ausleuchtung (Rückführung des relativ stabil gehobenen Elektrons in dem durch die Radiumbestrahlung oder durch die gesteigerte Nahewirkung des Chlors erregten Atome in die Ausgangsbahn). Im Falle der Erregung müßte die ausheizbare Lichtsumme durch die Belichtung wachsen, im Falle der Ausleuchtung nicht. Die Beobachtungen von Gudden und Pohl und Frum haben das Vorhandensein der erstgenannten Wirkung erwiesen. Eine weitere Hebung des Elektrons durch das Licht, beziehungsweise durch die Nahewirkung des Chlors auf das angeregte Natriumatom führt wieder zum Abfangen des Elektrons durch das Chloratom und somit zur Entfärbung durch das Licht. Mit den geschilderten Änderungen in den Elektronenbindungen gehen Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit parallel. (Elektrizitätsleitung in thermolumineszierenden Substanzen;[2] lichtelektrische Leitfähigkeit,[3] auch äußerer lichtelektrischer Hallwachs-Effekt).

Zu den geschilderten primären Wirkungen der Becquerelstrahlung treten noch solche mehr sekundärer Natur hinzu. Mit fortgesetzter Bestrahlung scheinen die die Färbung bedingenden Zentren stabiler zu werden, was als räumliche Trennung der Chlor- und Natriumatome oder als Bildung von Natriumkomplexen gedeutet

[1] Vgl. insbesondere A. Schleede, Zeitschr. f. Phys., *18*, 109, 1923.

[2] C. A. Mackay, Trans. Roy. Soc. Canada (3), *15*, 95, 1921; nach Phys. *3*, 1011, 1922.

[3] B. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys., *31*, 651, 1925.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

werden kann. Geringe Verschiebungen und Zusammenlagerunge sind trotz des äußerst langsamen Platzwechsels im Krystallgitte wohl möglich, da es sich in erster Linie um neutrale Atome gestörten Stellen des Gitters handelt.[1]

In manchen Fällen kann bei fortgesetzter Becquereibestrahlun eine weitere Veränderung der ausgeschiedenen Teilchen vor sic gehen, etwa die Bildung neuer Verbindungen mit anderen Bestand teilen der Grundsubstanz oder von Verunreinigungen, die eine Farb änderung und ein Schwinden der Lumineszenzfähigkeit zur Folg haben: Vernichtung der Zentren wie z. B. bei Fluorit. Verunrein gungen können bei all diesen Erscheinungen eine Rolle spiele durch Begünstigung der Auflockerung des Krystallgitters, denn e werden in erster Linie gestörte Stellen im Krystall in Betrach kommen, durch Beeinflussung der Elektronenbindungen, durch Be stellung aktiver Metallatome zur Bildung echter Phosphoreszenz zentren und insbesondere bei höherer Temperatur durch Beteiligung ihrer Ionen an der Bildung der kolloidalen Komplexe nach Paul

Einige Bemerkungen über den Farbumschlag des gelbverfärbte Steinsalzes beim Erwärmen seien noch angeführt. In einer früheren Mitteilung[2] wurde darauf hingewiesen, daß der bekannte Farbum schlag des durch Radiumbestrahlung gelbverfärbten Steinsalzes i Blauviolett beim Erhitzen auf etwa 200° nur dann eintritt, wen bei der Verfärbung eine gewisse Strahlendosis überschritten worde ist; bei kleineren Dosen tritt Entfärbung ohne Farbumschlag ei Auf Grund der oben entwickelten Vorstellungen kann man diese Verhalten leicht deuten. In dem gelb verfärbten Steinsalz befinde sich nebeneinander neutrale Chloratome und neutrale Natriumteilche amikroskopischer Größe, wahrscheinlich einzelne Atome. Beim Er hitzen finden gleichzeitig zwei Prozesse statt: einerseits Rückke der Natriumatome in den Ionenzustand unter der Einwirkung de benachbarten Chloratome und anderseits Zusammenballung de Natriumatome zu größeren Komplexen bis zur ultramikroskopische Sichtbarkeit. Wird die Rückführung eines Natriumatoms in de Ionenzustand nur durch die Nähe des ursprünglich dazugehörige Chloratoms bewirkt, so wäre die Zahl der in der Zeiteinhe ionisierten Atome der Zahl der vorhandenen Atome proportion Genügt das Vorhandensein eines beliebigen Chloratoms, so ist jen Zahl proportional dem Quadrate der Anzahl der Atome. Die Ver einigung zweier Natriumatome zu einem Komplex ist ebenfalls de Quadrate, die Vereinigung von mehr als zwei Atomen aber eine entsprechend höheren Potenz der Atomanzahl proportional. Schon au dieser Erwägung folgt, daß eine Vermehrung der Anzahl der neutra

---

[1] Vgl. die größere Diffussionsgeschwindigkeit im amorphen Material Vergleiche mit Einkrystallen: Hevesy und Obrutschewa, Nature, *115*, 674, 192 Vgl. auch die Betrachtungen A. Smekals über den Einfluß der Festkörperpor auf Molekülbeweglichkeit und Festigkeit, Wiener Anz., 1925, 159. (Anm. b. d. Kor

[2] K. Przibram und M. Bělař, Wiener Ber. (II a), *132*, 261, 1923.

sierten Atome (Vergrößerung der Strahlendosis) die beim Erwärmen eintretende Komplexbildung mehr begünstigen wird als die Rückkehr in den Ionenzustand, so daß, wenn auch bei kleiner Dosis letztere überwiegt, bei einer größeren doch die Komplexbildung die Oberhand gewinnen kann. Bei einmal gebildeten Komplexen wird die Schutzwirkung der äußeren Atome auf die inneren die Überführung in den Ionenzustand erschweren; man könnte hier auch von einem schützenden Überzug eines Chlorides sprechen, wie dies Siedentopf[1] angedeutet hat, womit auch die früher herangezogenen Anschauungen W Paulis[2] über die Konstitution kolloidaler Teilchen zu vergleichen sind. Die vom Verfasser und Fräulein Bělař in der zitierten Arbeit angeführte Tatsache, daß das mit großer Strahlendosis verfärbte Steinsalz gegen Licht weit beständiger ist als schwach bestrahltes, deutet vielleicht darauf hin, daß bei genügend langer und intensiver Einwirkung auch schon bei Zimmertemperatur Komplexbildung eintritt, nur daß sie hier entsprechend der geringeren Beweglichkeit der Natriumatome nicht bis zur ultramikroskopischen Größe und zum Farbumschlag führt.

Mit dem Blauumschlag stark verfärbten und der Entfärbung schwach verfärbten Steinsalzes hängt eine Erscheinung zusammen, die wir immer wieder beobachten konnten: die blauviolette Farbe des mit Radium gelb gefärbten und auf 200° erhitzten Steinsalzes erscheint fast immer in Streifen angeordnet, die durch fast oder ganz farblose Streifen getrennt sind. Die zunächst durch die Bestrahlung erzeugte gelbe Farbe erscheint meist ganz homogen. Bei starker Verfärbung treten aber auch hier schon parallele Streifen dunklerer Farbe auf. Beim Erhitzen werden nun die schwächer verfärbten Streifen farblos, die stärker verfärbten blauviolett, so daß die Streifung viel auffallender hervortritt. Über diese Erscheinungen wird Fräulein Bělař in Fortsetzung ihrer spektrophotometrischen Versuche an verfärbtem Steinsalz berichten. Die Streifen scheinen im allgemeinen einer Würfelfläche parallel zu verlaufen. Eine ähnliche Streifung hat F Kreutz[3] an durch Natriumdampf gefärbtem Steinsalze beobachtet und sie kommt auch beim natürlichen Blausalz vor.

Streifige Verfärbung ist eine sehr häufige Erscheinung (vergleiche Doelter, Steinmetz u. a.). Ein neues Beispiel liefert der blaue Zirkon von Siam,[4] der unter Radiumbestrahlung streifig hell- und dunkelbraun wird, wobei die Streifen einer Pyramidenfläche parallel sind und mit einer Riefung der Oberfläche des Krystalles zusammenhängen. Letzterer Umstand sowie die streifenförmig verteilten Intensitäts- und Farbunterschiede bei der Thermolumineszenz

[1] Siedentopf, Zeitschr. f. Phys., 858, 1905.
Vgl. W. Pauli, Die Naturwissenschaften, *12*, 421, 528, 1924.
[3] F Kreutz, Rozprawy, Krakau (II), *14*, 115, 1899.
[4] H. Michel und K. Przibram, l. c.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

von Fluoriten,[1] die mit den Streifen der Verfärbung zusammenhängen, spricht sehr zugunsten der neuerdings von H. Steinmetz entwickelten Anschauung, die Streifen beruhten auf stofflichen Unterschieden der nacheinander abgeschiedenen Schichten der Krystalle. Ähnliches wird man für das Steinsalz anzunehmen haben, soferne hier nicht schon Störungen des Gitters ohne Verunreinigungen etwa längst bestimmter Spaltebenen zur Erklärung der leichteren Verfärbbarkeit genügen. Von Interesse ist die von Ludewig und Reuther[2] gemachte Beobachtung, daß farblose Steinsalzstücke aus der Nähe natürlich blauer Partien sich unter Radiumstrahlung rascher verfärben als solche, die nicht aus der Nähe blauer Stellen stammen. Hier wird man wohl an Verunreinigungen denken müssen.

Zusammenfassung.

Nach allgemeinen Erörterungen über Radio-Photolumineszenz werden ältere Beobachtungen angeführt über die Radio-Photolumineszenz in der Natur verfärbter Mineralien: Kalkspat (Headden), Fluorit (Edgar Meyer) und es wird eine gelbrote momentane Radio-Photolumineszenz gewisser Steinsalzsorten beschrieben. Nach den Versuchen von Gudden und Pohl und Frum ist die Radio-Photolumineszenz zum Teil wenigstens als echte Phosphoreszenz der verfärbten Substanzen zu betrachten, daneben kann aber auch Ausleuchtung stattfinden.

Das Anklingen der Lumineszenz bei der β-γ-Bestrahlung erfolgt rascher, wenn die Substanz schon mit β-γ-Strahlen vorbehandelt worden war. Die Erklärungsmöglichkeiten dieser Erscheinung und ihr Zusammenhang mit Beobachtungen von Hauer, Rupp und K. und H. Becker werden besprochen.

Bei Steinsalz erreicht die ausheizbare Lichtsumme bei Bestrahlung in annähernd derselben Zeit den Sattwert wie die Verfärbung, ähnlich wie bei Kunzit. Auch die Lichtsumme scheint wie der Sattwert der Verfärbung, von der Bestrahlungsintensität abzuhängen.

Das Absorptionsspektrum des verfärbten Steinsalzes und Doppelspates wird aufgenommen. Für Steinsalz stimmen die Kurven mit den von Bayley und Gyulai befriedigend überein. Es wird darauf hingewiesen, daß so wie bei Steinsalz Absorptionsspektrum und Erregungsverteilung der Radio-Photolumineszenz zusammenfallen, so dem Maximum der Absorption des verfärbten Kalkspates bei 375 $\mu\mu$ ein Optimum der Radio-Photolumineszenzerregung nach

---

[1] Schon Brewster beobachtete 1852 (siehe Kayser's Handbuch Spektroskopie, Bd. 4), daß verschieden gefärbte Streifen natürlicher Fluorite verschieden thermolumineszieren; vgl. auch Doelter und Nagler, Centralbl. f. Min. 1924, 675, 1924.

[2] P. Ludwig und F. Reuther, Zeitschr. f. Phys., *26*, 54, 1924.

Headden bei 379 $\mu\mu$ entspricht. Bei Kunzit und Fluorit gilt diese Beziehung aber nicht.

Es wird die Ermüdung der Radiolumineszenz des Steinsalzes quantitativ verfolgt und eine spontane Regenerierung des Lumineszenzvermögens nach Schluß der Bestrahlung konstatiert.

Unter Zugrundelegung der schon von Dauvillier gemachten Annahme, der Primärprozeß bestehe in der Abspaltung eines Elektrons vom elektronegativen Ion, werden die früher entwickelten Anschauungen über Verfärbung und Lumineszenz weiter ausgebaut, wobei insbesondere auf die verschiedenen zur Thermolumineszenz Anlaß gebenden Vorgänge und auf die Rolle der Stabilisierung der Zentren aufmerksam gemacht und schließlich der Farbumschlag des verfärbten Steinsalzes beim Erwärmen und seine Beziehung zur streifenförmigen Verfärbung erörtert wird.

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: 1925

Band/Volume: 134_2a

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

Artikel/Article: Zur Lumineszenz und Verfärbung durch Becquerelstrahlen 233-253