

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung
Nr. 185

Über Lumineszenz und Absorption, insbesondere
des mit Becquerelstrahlen behandelten Sylvins

Von

Franz Urbach

(Mit 8 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1926)

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird im wesentlichen über die an Kaliumchlorid durch Becquerelbestrahlung bewirkten Erscheinungen der Verfärbung und Lumineszenz berichtet; im zweiten Teil werden die Ergebnisse diskutiert und einige allgemeinere theoretische Überlegungen angestellt.

Das Kaliumchlorid wurde einerseits deshalb zum Gegenstand der Untersuchung gewählt, weil der Vergleich seines Verhaltens mit dem des Steinsalzes, das zum Teil schon gut bekannt ist, von einigem Interesse zu sein versprach, andererseits weil seine schon bekannte leichte Entfärbbarkeit einer näheren Untersuchung wert schien. Einer solchen stellten sich nun allerdings beträchtliche meßtechnische Schwierigkeiten in den Weg, so daß insbesondere über die Lumineszenzerscheinungen ausschließlich qualitative Resultate vorliegen. Teilweise an diesen Umständen liegt es, daß der experimentelle Teil mehr Methoden schildert als Ergebnisse liefert und der theoretische weit mehr Fragen aufwirft als löst.

1. Experimenteller Teil.

A. Verfärbung.

Die Verfärbung des Sylvins durch Kathodenstrahlen gibt zum erstenmal E. Becquerel¹ an, später Goldstein² u. a. Die Verfärbung durch Röntgenstrahlen³ erwähnt Holzknicht⁴, die gleiche Wirkung der Becquerelbestrahlung untersucht Doelter⁵, später

¹ C. R. 101, 205, 1885.

² Wied. Ann., 54, 371, 1895; 60, 491, 1897. Berl. Ber., 1901, 222. Phys. Zeitschr., 3, 149, 1902.

³ Im folgenden wird unter Bestrahlung immer die Behandlung mit Röntgen- oder Becquerelstrahlen verstanden. Einwirkung von sichtbarem, ultrarotem oder ultraviolettem Licht soll Belichtung genannt werden.

⁴ Verh. D. phys. Ges., 4, 25, 1902.

⁵ Das Radium und die Farben, Dresden 1910.

St. Meyer und K. Przibram,¹ Newberry und Lupton,² Ludewig und Reuther³ (Dunkelreaktion), Perrine.⁴ Während des Ganges der vorliegenden Untersuchung erschien die ausführlichste Angabe in einer Arbeit von Bayley,⁵ deren Ergebnisse noch an den entsprechenden Stellen erwähnt werden sollen.

§ 1. Material und Radiumpräparate.

Zur Verfärbungsuntersuchung wurden drei geschliffene Krystalle von Sylvin im Format $1 \cdot 5 \times 5 \times 10 \text{ mm}$ verwendet. Nach der Angabe der Firma B. Halle Nachfolger, Berlin-Steglitz, von der die geschliffenen Stücke geliefert wurden, stammen sie aus Wieliczka. Sie wiesen alle mehr oder weniger deutlich eine gelbliche Färbung auf, die wenigstens zum Teil von einem beim Schleifen benutzten Material herrührt, und waren etwas trübe. Als Strahlungsquelle wurden zwei starke Ra-Präparate benutzt; das eine war ein primärer Standard von zirka 612 mg Ra-Gehalt, das andere ein Röhrchen mit Radiumbariumchlorid von 94 mg Ra-Gehalt. Bei dem einen war die Entfernung von der Mitte des Krystalls bis zur Mitte des Präparats 9 mm , bei dem anderen 2 mm , beziehungsweise 5 mm . Aus den genau bekannten Dimensionen der Präparate wurde mittels graphischer Integration die Strahlungsintensität näherungsweise berechnet, und zwar in der Annahme, daß im wesentlichen die durchdringende Strahlung wirken werde — unter Vernachlässigung der Selbstabsorption und der Absorption in den Glasmänteln. Für das 600 mg Präparat ergab sich gute Übereinstimmung mit dem auf anderem Weg berechneten Wert von K. Przibram⁶. Es ergaben sich die folgenden relativen Werte:

| | |
|---|--------|
| I. Für das schwächere Präparat in größerer Distanz. | .1 |
| II. kleinerer | .3 · 1 |
| III. stärkere | .3 7 |

§ 2. Messung der Lichtintensität, Theorie der Bronson-Methode.

Die Absorptionsmessung erfolgte mit einem kleinen Zeiß'schen Monochromator, das spektral zerlegte Licht fiel in eine Photozelle und der Photostrom (Auflademethode) wurde an einem Elektrometer mit der Stoppuhr gemessen: jedoch zeigten schon die ersten Vorversuche, daß diese Methode infolge der raschen Entfärbung des Sylvins im Meßlicht sehr viel Schwierigkeiten bereitete und daß bei

¹ Wiener Ber. (II a), 123, 643, 1914.

² Mem. Manchester Lit. Phil. Soc., 62, 10, 1918.

³ Zeitschr. f. Phys., 18, 183, 1923.

⁴ Phys. Rev. (2), 22, 48, 1923.

⁵ Phys. Rev. (2), 24, 495, 1924.

⁶ Wiener Ber., II a, 131, 511, 1922.

den schwachen Verfärbungen ihre Genauigkeit nicht ausreichte.¹ Daher wurden die Messungen mit Hilfe eines Bronson-Widerstandes (mit einem starken staniolumhüllten Po-Präparat) ausgeführt. Der mit dieser Methode verbundene Empfindlichkeitsverlust würde hier eine Einschränkung des verwendbaren Wellenlängenbereiches bedeuten. Dies fällt jedoch deshalb nicht ins Gewicht, weil die rasche Entfärbung die zur Messung verwendeten Zeiten so sehr einschränkte, daß die höhere Empfindlichkeit der Stoppuhrmessung gar nicht ausgenutzt werden konnte. Die Schwierigkeit der Messung hoher Absorptionen durch das Verhältnis zweier nicht sehr genau ablesbarer Ausschläge spielt gleichfalls beim Sylvin keine Rolle. Übrigens kann man durch einen einfachen Kunstgriff (siehe unten) den Bereich der gut meßbaren Absorptionsverhältnisse innerhalb eines gewissen Wellenlängenbezirks wesentlich erweitern. Dagegen bietet die Bronson-Methode bei den hier benützten kurzen Einstellzeiten (zirka 15 Sekunden) die Möglichkeit, alle vorkommenden und unvermeidlichen Unregelmäßigkeiten der Lichtquelle, der Hilfsspannungen am Elektrometer und an der Photozelle und ebenso die Entfärbung durch das Meßlicht rasch zu überblicken. Innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Stoppuhrmethode ergab sich auch bei Vergleichsmessungen an definierten Absorbentien Übereinstimmung der beiden Methoden.

Als Lichtquelle wurde eine starke Metallfadenlampe benutzt, die mittels Widerstandes in weiten Grenzen regulierbar war.

Bei sorgfältiger Behandlung der Hilfsspannungen waren die gemessenen Ausschläge auf weniger als 1% genau reproduzierbar.

Die Eichung der ganzen Anordnung geschah auf doppeltem Weg. 1. Direkt, mittels rotierender Blenden, indem vor den Spalt des Monochromators geschwärzte Metallsektoren von verschiedenen Winkeln in rasche Rotation versetzt wurden. Daß dabei die Intermitenz der Belichtung keine Rolle spielte, wurde dadurch erwiesen, daß bei sehr großen Veränderungen der Umlaufgeschwindigkeit die Ausschläge völlig konstant blieben. Dies stimmt auch mit einem wesentlich genaueren Resultat von Halban² überein. Die rotierenden Sektoren können auch noch zu dem erwähnten Kunstgriff benutzt werden: wenn der Ausschlag nach Einführung des zu messenden Mediums zu starkt sinkt, läßt man ihn durch Verstärkung des Stroms in der Lampe zu einem brauchbaren Wert anwachsen und vergleicht dann nicht mit dem Ausschlag bei vollem Licht, sondern mit einem durch eine bekannte Blende verringerten.

2. Indirekt, aus der Eichkurve des Elektrometers und der Empfindlichkeit der Photozelle, und zwar in folgender Weise: Es sei L die Leitfähigkeit des Bronson-Widerstandes, V die an der

¹ Wenn Messungen ein klares Bild des Verhaltens einer schwankenden Größe geben sollen, so kommt es nicht nur auf ihre prozentische Genauigkeit, sondern auch auf deren Verhältnis zur Schwankung der betreffenden Größe an.

² Zeitschr. f. phys. Chem. 96, 214, 1920.

Photozelle angelegte Hilfsspannung, v das am Elektrometer abgelesene, einem Ausschlag a entsprechende Potential. v_0 sei das Potential gegen Erde, das auch ohne Belichtung erreicht wird. (»Dunkelstrom«.) Die Empfindlichkeit der Photozelle ist dann eine Funktion $f(V-v)$ und es gilt für den Photostrom bei der Lichtintensität i :

$$\frac{dv}{dt} = f(V-v) \cdot i - lv + D;$$

dann wird für $\frac{dv}{dt} = 0$ und $i = 0$:

$$v_0 = \frac{D}{l}.$$

Für $\frac{dv}{dt} = 0, i \neq 0$ wird

$$i \cdot f(V-v) = l(v-v_0).$$

Wenn nun immer $v_0 \ll v$ und die Eichkurve des Elektrometers nicht stark von der Geraden abweicht, so gilt auch

$$i = \varphi(a-a_0) \frac{l}{f[V-\varphi(a)]}$$

oder wenn $(V-v) = \Delta$ gesetzt wird allgemein $i = \varphi(a-a_0) \cdot \psi(\Delta)$. Die Funktion $\psi(\Delta)$ läßt sich nun experimentell einfach in der Weise bestimmen, daß man bei festgehaltenem i die Zellspannung V variiert und die zugehörigen Werte von a (also v) und a_0 beobachtet. Mittels der so bestimmten Empfindlichkeitsfunktion läßt sich aus der Eichkurve $\varphi(a)$ des Elektrometers die Eichung der Anordnung auf Lichtintensitäten vornehmen. Das Resultat eines solchen Versuches zeigt Fig. 1.

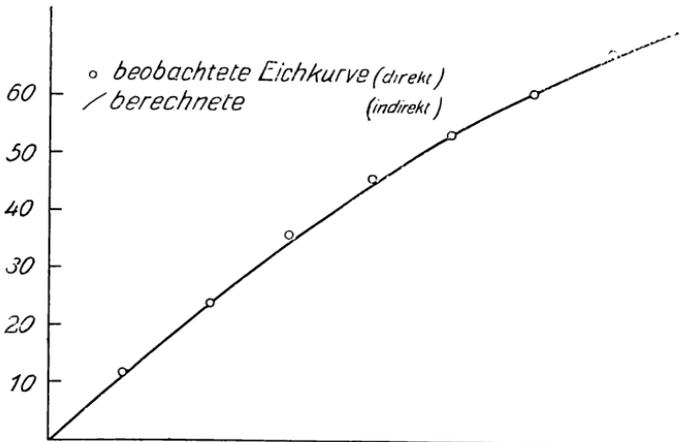


Fig. 1.

Für hohe Werte des Bronson-Widerstandes ist übrigens der abfließende Strom nicht mehr genau proportional ν , die Funktion $\psi(\Delta)$ wird dann nicht mehr unabhängig von der Größe des Bronson-Widerstandes sein, sondern wird bei hohen Widerständen etwas langsamer mit ν wachsen als bei kleinen Widerständen, insbesondere im Gebiet großer Ausschläge. Bei höheren Bronson-Widerständen aufgenommene Eichkurven zeigen die entsprechenden Abweichungen.

Die so gewonnenen Eichkurven wurden im Laufe der Untersuchung mehrmals geprüft und erwiesen sich nach Ablauf einiger Zeit (»Gewöhnung« der Photozelle) als recht konstant. Auch die zu verschiedenen Zeiten an wohl definierten Absorbentien vorgenommenen Messungen wichen kaum um mehr als 1% von einander ab. Allerdings macht dieses 1% für die Absorptionskoeffizienten schon sehr viel aus, so daß bei den größeren vorkommenden Werten die Genauigkeit dieser zwischen 3% und 5% schwankte, bei kleineren aber auf 30% bis 100% sank. Überall jedoch wo im folgenden eine Erscheinung als sichergestellt berichtet wird, ist diese Ungenauigkeit in Rechnung gezogen (die übrigens auch bei vielen Meßreihen bedeutend geringer war). Der Meßbereich erstreckte sich von 420 $\mu\mu$ bis 590 $\mu\mu$.

§ 3. Vorversuche.

Die Verfärbungen waren anfänglich recht schlecht reproduzierbar. Es zeigte sich, daß die Verfärbung des Sylvins sehr stark von den Temperaturverhältnissen abhängt und daß die Lichtdurchlässigkeit auch unverfärbter Krystalle stark von der Feuchtigkeit beeinflusst wird. Eine im strengen Winter aufgenommene Meßreihe (der Krystall war zur Verfärbung in einem ungeheizten Raum untergebracht) war mit einer im Frühjahr aufgenommenen nicht vergleichbar; die erste zeigte durchwegs wesentlich höhere Werte der Verfärbungen.¹ Ein Versuch, den Einfluß der Temperatur systematisch zu untersuchen (Bestrahlung bei Kühlung durch flüssige Luft) scheiterte daran, daß es bisher unmöglich war, ein Beschlagen und Bereifen des Krystalls zu verhindern. Um von den hygroskopischen Eigenschaften des Sylvins unabhängig zu werden, wurden die Becquerelbestrahlungen in einem Exsikkator vorgenommen. Die Krystalle waren vor jedem Licht außer dem Meßlicht geschützt, und zwar durch eine Metallkassette, wie sie in Fig. 2 dargestellt ist. Diese Kassette ließ sich mit dem Fenster vor dem Spalt des Fernrohres am Monochromator anbringen. Bei der Verfärbung mit dem 100 mg-Präparat, Intensität II, lag der Krystall im Rahmen ohne Kassette unmittelbar auf dem Präparat auf und wurde vor der Messung im dunklen Zimmer in die Kassette eingesetzt.

Die ersten Versuche zeigten bereits deutlich die Wirkung des entfärbenden Lichts und wiesen auch auf eine starke Dunkelreaktion

¹ Siehe auch eine Bemerkung von Beilby. Proc. Roy. Soc., 74, 511, 1905.

hin. Diese wurde berücksichtigt, indem alle Messungen zu einer bestimmten Zeit (5 Minuten 50 Sekunden) nach Abschluß der Becquerelbestrahlung begonnen wurden. Durch Erwärmung wird die Dunkelreaktion sehr beschleunigt. Diese Erscheinung diente anfangs auch dazu, den Krystall in seinen Ausgangszustand zurückzuführen, später wurde zu diesem Zweck die intensive Belichtung und geringe Erwärmung eines Krystalls in wenigen Zentimetern Entfernung vom Krater einer Bogenlampe mit gutem Erfolg benutzt. Auch nach oftmaliger Verfärbung und solcher Rückführung konnte keine Änderung in den Eigenschaften der Krystalle beobachtet werden.

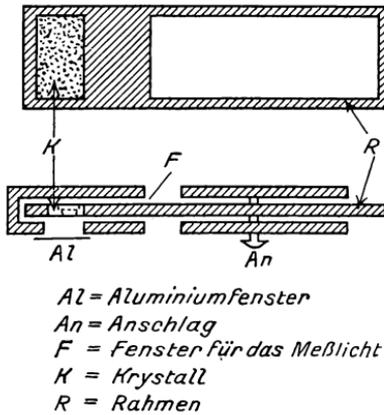


Fig. 2.

§ 4. Verfärbung.

a) Spektrum. Fig. 3 zeigt die Absorptionsbande eines unverfärbten Krystalls (Kurve I), desselben verfärbten Krystalls (Kurve II) und die Differenzen zwischen den beiden: die Verfärbungskoeffizienten (III). Das Maximum der Verfärbung liegt bei $550 \mu\mu$, was auch Bayley angibt. Die Halbwerte bei 510 und zirka 600 können mit den von Bayley angegebenen schon deshalb nicht verglichen werden, weil diese als Absorptionsverhältnisse und nicht als deren Logarithmen angegeben sind. Die Absorption des unverfärbten Krystalls zeigt, wie schon angedeutet, ein Anwachsen im Blau.

b) Fig. 4 stellt den Anstieg der Verfärbung für $550 \mu\mu$ mit der Bestrahlungsdauer dar; und zwar sind die Kurven entsprechend den Bezeichnungen in § 1 numeriert. Für die Kurve II hat die Zeitachse den zehnfachen Maßstab wie für I und III. In allen drei Fällen werden Sättwerte erreicht, die für I und III nahe beieinander liegen,

während II einen höheren Sattwert und außerdem einen bedeutend rascheren Anstieg zeigt.

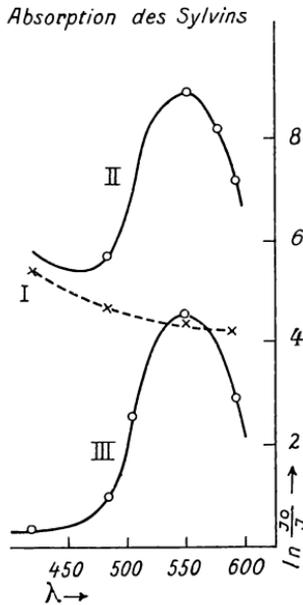


Fig. 3.

Aus dem Vergleich mit den in § 1 angegebenen relativen Intensitäten der durchdringenden Strahlung geht unmittelbar hervor,

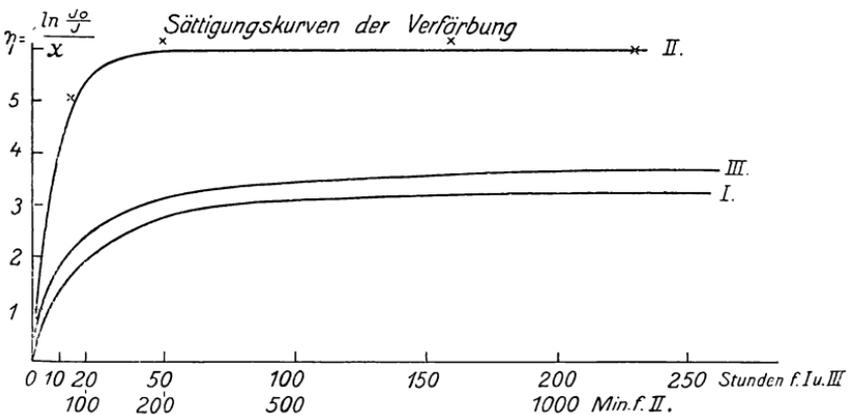


Fig. 4.

daß diese bei der Verfärbung keine ausschlaggebende Rolle spielt. Jedenfalls ist aber eine Abhängigkeit der Sattwerte von der Intensität

vorhanden, und zwar sicher von der Art, daß die Verhältnisse der Sattwerte kleiner sind als die der sie hervorruhenden Intensitäten. Wenigstens folgt aus den Versuchen, daß es einen Intensitätsbereich gibt, in dem dies der Fall ist.

§ 5. Entfärbung.

a) Dunkelreaktion. Fig. 5 gibt die spontane Entfärbung des mit der Intensität 1 verfärbten Krystalls bei einer mittleren Temperatur von 14° C. wieder (bei $550 \mu\mu$). Auch nach mehreren Tagen bleibt noch eine ziemlich starke Erhöhung der Absorption im Grün übrig. Wegen der Entfärbung während der Messung mußte zur Bestimmung jedes einzelnen Punktes der bisher besprochenen Kurven der Krystall von neuem aus dem Ausgangszustande verfärbt werden. Außer der

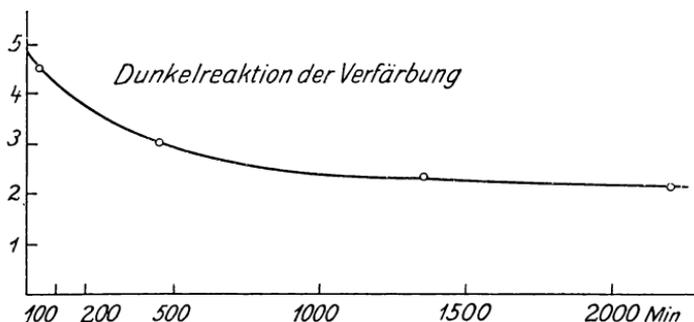


Fig. 5.

Entfärbung während der Messung scheint aber auch noch eine Art von Beschleunigung der Dunkelreaktion als Nachwirkung der Belichtung vorhanden zu sein. Diese Beobachtungen liegen jedoch hart an der Fehlergrenze.

b) Entfärbung im Licht (bei $550 \mu\mu$). Fig. 6 gibt eine der in größerer Zahl aufgenommenen Kurven der Entfärbung im Meßlicht wieder. Die Messungen wurden in der Weise vorgenommen, daß der Rückgang des Elektrometerausschlages direkt verfolgt und nur zeitweilig die Belichtung unterbrochen wurde, um mit dem vollen Ausschlag die Empfindlichkeitsschwankungen der Anordnung oder Schwankungen der Lichtquelle zu kontrollieren. Die Kurve wurde bei besonders intensivem Licht aufgenommen, um den Anteil der Dunkelreaktion möglichst herabzudrücken. Kurve II gibt den Logarithmus des Verhältnisses der jeweiligen Absorption zu ihrem Anfangswert wieder und müßte für einen exponentiellen Abfall eine Gerade sein. Trotz aller individuellen Schwankungen zeigen alle so gewonnenen Kurven immer die konvexe Form der Fig. 6.

Ebenso wie bei der Dunkelreaktion bleibt schließlich eine schwer zerstörbare Verfärbung übrig.¹ Dies zeigt auch die qualitative Erfahrung, daß eine mehrere Minuten dauernde Belichtung in außerordentlich intensivem Licht nötig ist, um den Krystall vollständig zu entfärben.

c) »Entfärbungsverteilung.« Von großem theoretischem Interesse wäre die spektrale Untersuchung der Entfärbung. Die vorhandenen Mittel reichten jedoch nicht aus, um sie in einem Dispersionspektrum vorzunehmen. Um aber wenigstens einen ersten

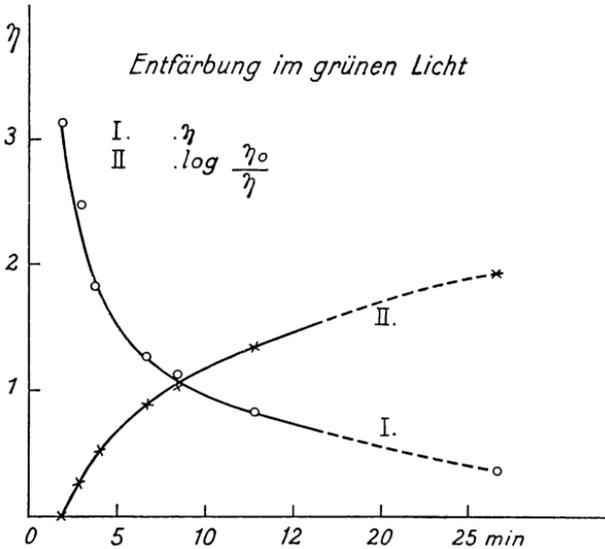


Fig. 6.

Überblick über die Verhältnisse zu gewinnen, wurde der folgende Weg eingeschlagen: Das Licht einer 1000 Watt-Lampe fiel durch Lichtfilter hindurch auf ein Thermoelement und wurde mit Vorschaltwiderständen so reguliert, daß das Thermoelement in den verschiedenen Spektralbereichen den gleichen Strom lieferte. An die Stelle des Thermoelements konnte der zu entfärbende Krystall gebracht werden. Die Messungen erfolgten in der Weise, daß eine Minute nach Schluß der Bestrahlung die Belichtung (die 2 Minuten dauerte) begonnen wurde und die Messung zu derselben Zeit (5 Minuten 50 Sekunden nach Schluß der Bestrahlung) wie bei den übrigen Versuchen vorgenommen wurde. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten.

¹ Ein ähnliches Resultat erhielt auch Doelter (Wien. Ber., I, 129, 24, 1920) und beim Flußspat Maria Bělař (Wien. Ber., II a, 132, 50, 1923).

Tabelle 1.

| Belichtung | Absorptionsverhältnis für 550 $\mu\mu$ | Von 100 Verfärbungs- zentren wurden durch Licht zerstört |
|---------------|---|--|
| Dunkel..... | 2·33 | 0 |
| Rot | 2·18 | 23 |
| Grün | 1·89 | 74 |
| Blau | 2·06 | 43 |

Die Zahlen in der dritten Spalte haben die angegebene Bedeutung natürlich nur dann, wenn die Absorption im Maximum ein Maß für eine Zentrenzahl ist. Als Lichtfilter wurden Uvachromfilter¹ benutzt in Verbindung mit einer wassergefüllten Küvette, die das Ultrarot ausschalten sollte. Bei der Messung in Grün und Blau mußte auch noch ein von allen damals zur Verfügung stehenden Filtern durchgelassenes Rot mittels CuSO_4 -Lösung ausgeschaltet werden. Ein Versuch im Ultrarot lieferte kein sicher positives Ergebnis.

d) Einfluß der verfärbenden Bestrahlung auf die Entfärbung. Verschiedene Entfärbungskurven nach Art der in Fig. 6 reproduzierten zeigen die Entfärbungsgeschwindigkeit (innerhalb der Messungsfehler) für eine bestimmte Absorption unabhängig von der Bestrahlungsdauer. Es wurde nun versucht, den Einfluß der Becquerelstrahlungsintensität festzustellen. Durch Bestrahlung mit der Intensität I wurde dieselbe Verfärbung hergestellt wie durch eine erheblich kürzere Bestrahlung mit II. Dann wurde die Zeit beobachtet, die zu einem bestimmten Rückgang der Verfärbung bei gegebener Lichtstärke erforderlich war. Es erwies sich die mit höherer Intensität erhaltene Verfärbung als wesentlich stabiler, da die in Frage stehenden Zeiten nach Bestrahlung mit I, beziehungsweise II sich wie 1 : 3 verhielten.

B. Lumineszenz.

Die Fluoreszenz des Sylvins unter der Einwirkung von Kathoden- oder Becquerelstrahlen gibt Goldstein in den eingangs zitierten Arbeiten an. Beilby² beschreibt Radiofluoreszenz, Radio-phosphoreszenz und »Thermolumineszenz« des becquerelbestrahlten KCl und berichtet, daß diese drei Erscheinungen bei tiefer Temperatur

¹ Die Filter wurden uns von der Firma Herlango durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Kommerzialrat Goldmann zur Verfügung gestellt. Ihre Absorptionsspektren hat Frau Dr. Bělař am Glan'schen Photometer gemessen, wofür ihr Verfasser zu Dank verpflichtet ist.

² Proc. Roy. Soc., 74, 511, 1905.

heller sind. Für die Thermolumineszenz erscheint dies sehr plausibel, für die Radiophosphoreszenz immerhin denkbar, während es für die Radiofluoreszenz im Widerspruch zu unseren Beobachtungen wäre.

§ 6. Material, Methoden und Vorversuche.

Material zur Beobachtung der Lumineszenz-Erscheinungen war neben den im § 1 geschilderten Krystallen und einigen andern Stücken von verschiedenen Fundorten (Kalusz, Wielicka, Staßfurt) vor allem KCl-Pulver von Kahlbaum, welches sich für die Lumineszenzbeobachtungen als sehr bequem und praktischer als die Krystalle erwies.

Besonders die im ersten Teil der Untersuchung beobachteten Erscheinungen waren so lichtschwach, daß an eine quantitative Verfolgung mit der bisher zur Verfügung stehenden Photozelle nicht zu denken war. Ebensowenig an eine okulare Photometrierung. Ein Versuch mit einer hochempfindlichen Selenzelle — die Herr Professor Thirring in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hat — und ein Versuch mit photographischer Methode blieben gleichfalls ohne brauchbare Ergebnisse. So mußte auf genauere Messungen vollständig verzichtet werden. Um wenigstens einigermaßen brauchbare qualitative Resultate zu erhalten, wurde als »Vergleichslicht« ein kleiner von rückwärts beleuchteter Fleck einer Mattscheibe benutzt, der etwa von gleicher Größe war wie die beobachteten leuchtenden Flächen. Das beleuchtende Lämpchen war mittels eines Widerstandes regulierbar und das Vergleichslicht wurde mit der Photozelle geeicht. Mit seiner Hilfe war es wenigstens möglich, auch an verschiedenen Tagen vorgenommene Beobachtungen verläßlich miteinander zu vergleichen. Wo es jedoch irgend anging, wurde versucht, die Erscheinungen, die verglichen werden sollten, gleichzeitig in räumlicher Nachbarschaft zu erzeugen und unmittelbar zu vergleichen. Die Farbe der Lumineszenzerscheinungen am Sylvin konnte bisher auch nur beiläufig mit Hilfe von Lichtfiltern festgestellt werden. Es ergab sich in allen solcher Prüfung zugänglichen Fällen eine breite verwaschene Emmissionsbande in Blaugrün, die durch CuSO_4 -Lösung so gut wie gar nicht geschwächt wird, während jedes Filter, das einen engeren Spektralbezirk in Blau oder Grün aussondert, eine wesentliche Absorption für das Lumineszenzlicht zeigt.

§ 7. Wirkungen ohne Belichtung.

a) Radiolumineszenz. Sylvinkrystalle und Pulver zeigten eine deutliche Radiofluoreszenz, die sofort mit der einsetzenden Bestrahlung eintritt und die merklich konstant bleibt. Die allmähliche Schwächung, die durch die Absorption der Fluoreszenzlichts im verfärbten Krystall eintreten müßte, liegt wohl unter der Beobachtungsgrenze. (Vielleicht auch wird sie durch einen langsamen

Anstieg der Fluoreszenz annähernd kompensiert). Hingegen zeigt die Dauer und Intensität des Nachleuchtens — Radiophosphoreszenz — welches schon nach einigen (20) Sekunden intensivster Bestrahlung merklich wird, eine starke Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer, mit welcher es (bei Intensität II) besonders während der ersten Stunde rasch ansteigt. Halbwertszeiten für das Nachleuchten anzugeben, ist leider kaum möglich; jedenfalls sinkt es in einigen Stunden unter die Sichtbarkeitsgrenze.

b) Ausheizung. Die »Thermolumineszenz« wurde als Aufleuchten eines für das Auge völlig abgeklungenen bestrahlten Sylvins und auch als Verstärkung des Nachleuchtens beobachtet. Um wenigstens eine Schätzung der Zeit zu ermöglichen, nach der eine obere Grenze der Lichtsumme erreicht wird, wurde folgender Weg eingeschlagen: Eine ringförmige 10 mm tiefe und 1 mm breite Rinne wurde durch radiale Scheidewände in vier Abteilungen geteilt, die mit KCl-Pulver gefüllt werden konnten. In der Achse des Rings, der einen mittleren Radius von 5 mm hatte, fand das in § 1 erwähnte Röhrchen mit 94 mg Radium Platz. Die Innenwand des Rings bestand aus demselben Aluminiumblech wie die Fenster der in Fig. 2 dargestellten Kassette. Die Strahlungsintensität war also der mit I bezeichneten gleich. In die vier Abteilungen wurde nun, mit kurzer Unterbrechung der Bestrahlung, zu verschiedenen Zeiten KCl eingefüllt und nach Abschluß der Bestrahlung der Ring in einer Heizspirale auf zirka 200° erwärmt. Diese durch die Kleinheit der leuchtenden Flächen sehr erschwerten Beobachtungen, ebenso wie die zahlreichen qualitativen Erfahrungen sprechen dafür, daß die Sättigungszeiten wenigstens von gleicher Größenordnung sind wie die unter entsprechenden Bedingungen erhaltenen Sättigungszeiten der Verfärbung.

Vorhergehende Belichtung von einigen Sekunden im zerstreuten Tageslicht bewirkte keine merkliche Änderung der ausheizbaren Lichtsumme. Längere Belichtung verringert die Lichtsumme auch dann, wenn nur mit rotem Licht operiert wurde.

§ 8. Dauernde Photolumineszenz.

Das bestrahlte KCl zeigt nach Belichtung mit Tageslicht eine deutliche Phosphoreszenz. Sie ließ sich bei günstiger Wahl der Versuchsbedingungen mit der erwähnten Selenzelle eben noch nachweisen. Ihr rasches Abklingen machte jedoch auch hier eine photometrische Verfolgung unmöglich. Nachdem festgestellt war, daß das ganze Spektrum erregend wirke, wurde versucht, das Maximum der Erregungsverteilung zu finden.¹ Dies geschah auf zwei Wegen: 1. mittels Lichtfiltern, 2. durch Erregung im Spektrum

¹ Es soll hier mit dem Wort Erregungsverteilung nicht gesagt sein, daß es sich um echte Erregung handle, sondern nur die spektrale Verteilung der Ursache des Nachleuchtens bezeichnet werden.

einer Bogenlampe. Da keine genaueren Messungen der Phosphoreszenzhelligkeiten möglich war und da über volle Erregung (im Sinne Lenard's) nichts bekannt war, mußte nicht nur die gesamte auffallende Energie in allen Spektralbereichen gleich groß gewählt werden, sondern auch die Zeiten der Erregung — also auch die Intensität des erregenden Lichtes. Bei der Erregung hinter Farbfiltren geschah dies in der in § 5 c beschriebenen Weise; im Dispersionsspektrum hingegen so, daß in 7 Spektralbereichen die mittlere Intensität mittels geeigneter Graufilter gleich groß gemacht wurde. Als Filter wurden Streifen eines wenig geschwärzten Films benutzt, deren, zur Energiereduktion erforderliche Anzahl nach den Langley'schen Messungen im Dispersionsspektrum¹ bestimmt wurde. Bei dem ersten Weg wurden um mehrere Größenordnungen höhere Intensitäten verwendet als beim zweiten. Der Vergleich der Phosphoreszenzhelligkeiten geschah in dem einen Fall mit Hilfe des Vergleichslichtes, im andern direkt.² Nach beiden Methoden ergab sich ein Erregungsmaximum im Grün. Die Erregungsverteilung dürfte nach der Seite langer Wellen steiler abfallen als nach der violetten Seite.³ Mit Ultrarot und Ultraviolett konnte keine merkliche Phosphoreszenz erregt werden.⁴

Das durch Grün erregbare Nachleuchten zeigte eine wesentliche Schwächung, wenn der Erregung eine Rotbelichtung voranging. Bei all diesen Beobachtungen fiel es besonders auf, daß die vom Rot erregte Phosphoreszenz viel rascher abklingt als die vom Grün oder Blau erregte. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, ob das rote Licht nicht Ursache einer momentanen Lumineszenz-erscheinung sei.⁵

§ 9. Momentane Radiophotolumineszenz.

Schon die ersten diesbezüglichen Versuche bestätigten diese Vermutung, indem ein mit Rot beleuchtetes Pulver durch CuSO_4 -Filter hindurch besser sichtbar war als ein weißes Papier. Da die auf diesem Weg austreibbare Lichtsumme größer zu sein schien als die ausheizbare — was auf echte Erregung hindeutete, welche

¹ Phil. Mag. (5) 29, 31 bis 54, 1890.

Als Untersuchungsobjekt wurde hier wie bei fast allen weiter zu beschreibenden Versuchen Sylvinpulver benutzt, welches in ein zirka 1·5 cm weites und 3 cm hohes zylindrisches Gefäß gefüllt war, in dessen Achse das mehrfach erwähnte 94 μg -Präparat gebracht wurde. Die Bestrahlungsdauer betrug 1 bis 14 Tage. Genauere Zeitangaben hätten keinen Wert, da ja die Intensitätsverhältnisse unbekannt waren. Alle weiteren Versuche wurden bei verschiedenen Bestrahlungsdauern immer mit dem gleichen wesentlichen Ergebnis gemacht.

³ Jedenfalls gilt dies vom länger dauernden Nachleuchten.

⁴ Dies kann jedoch auch an den geringen hierzu benutzten Intensitäten liegen.

⁵ Es war auch schon aufgefallen, daß die Photolumineszenz des bestrahlten K Cl keineswegs wesentlich schwächer war als die Thermolumineszenz (im Gegensatz zu den bisher bekannten Fällen).

hinwiederum durch die Stokes'sche Regel ausgeschlossen war — wurde der merkwürdige Versuch mit großer Sorgfalt wiederholt. Es wurde die Mitwirkung jedes Lichtes außer dem roten streng vermieden; die Beobachtung erfolgte durch eine Filterkombination von der Art, daß nicht lumineszierendes weißes Sylvinpulver auch bei den höchsten erreichten Lichtintensitäten und bei sorgfältiger Akkomodation des Beobachters völlig unsichtbar blieb. Fig. 7 zeigt die einfache Anordnung. Um vom Beobachter alles störende Nebenlicht fernzuhalten, wurden Lichtquelle und Beobachtungsanordnung in benachbarten Zimmern aufgestellt. Das mit einer Linse konzentrierte Licht einer Bogenlampe fiel durch ein Loch in der Verbindungstür, das mit den Farbfiltern bedeckt werden konnte, auf

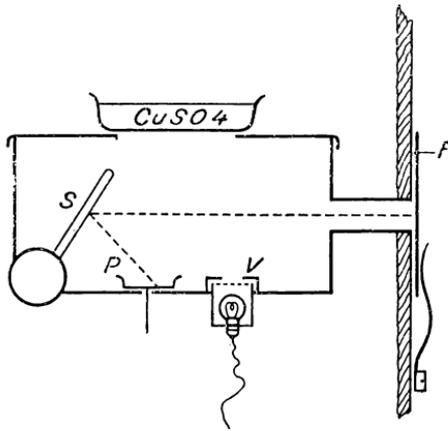


Fig. 7.

den Spiegel *S*, welcher es auf den Boden des Beobachtungskastens reflektierte, in den neben den Sylvinproben das Vergleichslicht oder auch eine Heizspirale eingesetzt werden konnten (so daß Thermo- und Photolumineszenz unmittelbar vergleichbar wurden). Die Beobachtung konnte gleichfalls durch Farbfilter (z. B. CuSO_4 -Lösung) erfolgen.

Das Ergebnis der Versuche war folgendes: Becquerelbestrahltes KCl zeigt während roter Belichtung ein helles blaues Leuchten; die Erscheinung ist intensiver als alle andern bei Sylvin beobachteten Lumineszenzen. Die auf diese Weise ausleuchtbare Lichtsumme übertrifft die durch Erhitzung erhaltene um mehrere Größenordnungen. Ein Beispiel möge dies belegen: Von zwei vollständig gleichen und gleich behandelten Proben bestrahlten KCl -Pulvers wurde die eine ausgeheizt, die andere gleichzeitig mit rot ausgeleuchtet. Die »Thermolumineszenz« war unter den gewählten Bedingungen eben noch gut sichtbar und dauerte zirka 2 Minuten. Die Photolumineszenz erschien unter den

gleichen Bedingungen als helles Leuchten, das noch nach 15 Minuten heller war als die Thermolumineszenz im Maximum der Helligkeit. Noch nach halbstündiger Rotbelichtung ließ sich durch Steigerung der erregenden Intensität ein ziemlich helles Leuchten erzielen. Nun wurde versucht, diese Wirkung auch durch andere Wellenlängen hervorzurufen. Zuvächst konnte noch eine deutliche Wirkung des Ultrarot (mit Jod in CS_2 als Filter) festgestellt werden, während mit den bisher verwendeten Mitteln eine Wirkung des Ultraviolett nicht beobachtet werden konnte (geringe Intensität!). Sodann wurde die Erregung mit blauem und grünem Licht versucht.¹ Das grüne Filter absorbierte das Lumineszenzlicht des Sylvins so stark, daß eine Beobachtung der Erregung durch Blau unmöglich war. Hingegen konnte die Erregung durch Grün festgestellt und auch mit der Erregung durch Rot verglichen werden, indem man beide durch die gleiche Filterkombination beobachtete. Auch hier wurden die einfallenden Energien einander gleichgemacht; aber da das benutzte Bogenlampenlicht mittels Stromstärkeänderung nur in engen Grenzen veränderlich war, in der Weise, daß in den Strahlengang des Rot eine CuSO_4 -Lösung geschaltet wurde, deren Konzentration so lange variiert wurde, bis die mit dem Thermolement gemessene Energie gleich der im Grün gegeben war. Es zeigte sich so, daß Grün stärker wirkt als Rot. Über die Größe des Unterschiedes kann bei den verwendeten Intensitäten nichts ausgesagt werden. Diese Versuche wurden außer an Sylvinpulver auch an Sylvinkristallen mit dem gleichen Erfolg ausgeführt.²

§ 10. Versuche bei tiefer Temperatur.³

Die Krystalle oder Pulverproben wurden bei der Untersuchung auf Kühler aus Kupfer oder Messing gebracht, die in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Alkohol oder bei späteren Versuchen in flüssige Luft tauchten. Die Beobachtungen wurden meist so angestellt, daß direkte Intensitätsvergleiche möglich waren. Genauere Temperaturangaben fehlen, wären aber auch bei dem qualitativen Charakter der Versuche wertlos. Es war leider bisher nicht möglich, auch eine dauernde Becquerelbestrahlung bei tiefer Temperatur vorzunehmen.

¹ Die hierzu notwendigen Filter, deren Durchlässigkeitsbereiche benachbart sein und sich dennoch praktisch ausschließen müssen, verdankt der Verfasser der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Stetter.

² Bei Steinsalz tritt das entsprechende Momentanleuchten gleichfalls auf, übertrifft im ersten Augenblick sogar das des Sylvins (ist also außerordentlich hell), klingt jedoch sehr rasch ab, so daß es sehr zweifelhaft ist, ob auch hier die Lichtsumme größer ist als die ausheizbare. Wahrscheinlich liegt hier gewöhnliche Ausleuchtung durch Rot vor. An durch Natriumdampf gelb verfarbtem Steinsalz konnte der Effekt nicht beobachtet werden.

Anmerkung b. d. Korrektur. RbCl und insbesondere CsCl zeigen während der Rotbelichtung ein sehr lebhaftes blaues Momentanleuchten. Es dürften hier ähnliche Verhältnisse vorliegen wie beim Sylvin.

³ Den Anlaß zu diesen Versuchen gaben naheliegende theoretische Erwägungen.

1. Die Radiofluoreszenz wird durch starke Kühlung nicht merklich beeinflusst.¹ Die Radiophosphoreszenz wird schon durch die schwächere Kühlung stark herabgesetzt, durch die stärkere praktisch unsichtbar gemacht.

2. Nach der Kühlung wieder auf Zimmertemperatur gebrachte Proben zeigen normales Nachleuchten und bei weiterer Erhitzung normale Thermolumineszenz.

3. Die durch grünes Licht erregte Phosphoreszenz wird durch Kühlung wesentlich herabgesetzt. Wenn die Grünerregung bei Zimmertemperatur erfolgt ist, so tritt bei einer der Kühlung folgenden Erwärmung allmählich wieder das Leuchten der normalen Phosphoreszenz auf. Erfolgt jedoch die Erregung durch grünes Licht bei tiefer Temperatur, so ergibt nachträgliche Erwärmung ein wesentlich helleres Aufleuchten. Die Wirkung ist umso stärker, je stärker die Kühlung war. Durch Rotbelichtung kann sie nicht hervorgerufen werden; hingegen schwächt vorhergehende Rotbelichtung die Wirkung der Erregung durch Grün.

4. Der in § 9 geschilderte Effekt war auch bei tiefer Temperatur sichtbar. Sowohl bei Erregung durch Rot als auch bei Erregung durch Grün wird das Momentanleuchten durch Kühlung einigermaßen geschwächt, und zwar erfolgt diese Schwächung, wie es scheint, im Grün etwas stärker als im Rot. Das wichtigste Ergebnis war aber, daß bei tiefer Temperatur durch vorhergehende Grünbelichtung auch das Momentanleuchten im Rot verstärkt wird.

§ 11. Zusammenfassende Tabelle.

Die wichtigsten Resultate der letzten Abschnitte sind in der folgenden Tabelle übersichtlich vereinigt und einige nicht ausdrücklich besprochene Ergebnisse hinzugefügt.

In der Rubrik »Behandlung« ist eingetragen, was nach der Becquerelbestrahlung mit der KCl-Probe geschah. Unter »erhitzt« ist in der Tabelle Erwärmung von Zimmertemperatur auf etwa 200° verstanden, unter »erwärmt« Erwärmung von der tiefen Temperatur (flüssige Luft-Kühlung) auf Zimmertemperatur. Die Ungleichheitszeichen gelten in Spalte 1 bis Zeile VI und in Spalte 1 a für die Helligkeit des Leuchtens unter den in den entsprechenden Paragraphen angegebenen Bedingungen, in der Spalte 1 b und 2 auch für die Lichtsummen und beziehen sich immer auf die Spalte, in der sie stehen. Sie sind meist durch direkte Vergleichung, wenigstens aber mit Hilfe des Vergleichslichtes (§ 6) gewonnen. Die in Spalte 2 verzeichneten Erscheinungen zeichnen sich durchwegs durch relativ große Helligkeit aus, der nur die Erscheinung VIII B 1 b nahekommmt. Das zur Erregung des Momentanleuchtens verwendete grüne Licht umfaßt einen wesentlich engeren Spektralbereich als das zur Er-

¹ Dies wurde außer an KCl auch an Kunzit beobachtet.

regung des Dauerleuchtens benutzte. Sein Intensitätsmaximum liegt etwas weiter gegen Rot.

Tabelle 2.

| Behandlung | Leuchten | | |
|---|--|---|-------------------------|
| | Nach der Belichtung oder nach bloßer Bestrahlung | Während der letzten Belichtung | |
| I. A. Normale Temperatur kein Licht | Langsam abklingend | — | |
| B. Erhitzt, kein Licht. | Rascher abklingend, > I. A. | | |
| II. A. Rotes Licht | Rasch abklingend | Hell | |
| B. Blaues | Langsam abklingend, > II. A. | — | |
| C. Grünes | Langsam abklingend, > II. B. | > II. A. | |
| III. Grünes, dann rotes Licht. | Merklich wie II. A. | > II. A. (?) ¹ | |
| IV. Rotes, dann grünes Licht. | < II. C. | — | |
| V. Rotes Licht, dann erhitzt. | < I. b. | — | |
| VI. Erhitzt, dann be- liebige Licht. | 0 | 0 | |
| VII. Gekühlt, dann erwärmt | in der Kälte ≪ I a | Bei Erwärmung Anstieg bis I A | — |
| VIII. Gekühlt, A. Rot, erwärmt. | < VII. | < VII. | < II. A. |
| B. Grün, erwärmt | ≪ II C., > VII., | ≧ II. C., ≧ I. B., > VII. ¹ | > VIII. A., < II. C. |
| IX. Grün, Rot, erwärmt .. | 0 | < VIII. B. | > VIII. A. ¹ |
| X. Rot, Grün, erwärmt .. | < VIII. B. | < VIII. B. | — |
| | a | b | |
| | | 1 | 2 |

¹ Die in diesen Rubriken angegebenen Ungleichungen gelten nur für schwache Grünbelichtung. Bei hinreichend starker Grünbelichtung kehren sich die betreffenden Ungleichheitszeichen um. (Die Erscheinungen werden beliebig schwächer.)

2. Theoretischer Teil.

A. Verfärbung.

§ 12. Schlüsse aus den Verfärbungsmessungen.

Die in Fig. 3 wiedergegebene Absorptionsbande des Sylvins entspricht — wie die bisherigen Angaben — auch der Farbe des mit Kaliumdampf verfärbten Sylvins, aber auch des mit Natriumdampf verfärbten Sylvins.¹ Ob die Absorption im erregten Zustand gemessen wurde² oder nicht, läßt sich durch die bisher vorliegenden Absorptionsmengen nicht entscheiden. Die Lumineszenzbeobachtungen legen die Vermutung nahe, daß wenigstens ein Teil der zur Messung gelangten Zentren erregt war. Die Absorptionsmessungen bei 550 $\mu\mu$ lassen aber immerhin erkennen, daß die Absorption dieser Wellenlänge von mehreren vielleicht sich kontinuierlich aneinander anschließenden Zentrensorten herrührt, die sich wenigstens durch ihre Dauern unterscheiden. Dies zeigt zunächst deutlich die Kurve der Dunkelreaktion (Fig. 4), durch welche in zirka 20 Stunden eine Zentrensorte ausgesondert wird, deren Zerfallswahrscheinlichkeit bedeutend kleiner ist als die der anfangs überwiegenden Zentren.³ Die Zerfallswahrscheinlichkeit bei Belichtung (Zerstörbarkeit der Zentren durch Licht) ist gleichfalls nicht einheitlich für alle Zentren, wie Fig. 7 zeigt. Die Abweichung von der Zerfallskurve einer einheitlichen Zentrenart ist durch die Abweichung der Kurve II von der Geraden dargestellt. Diese Kurve allein ließe jedoch noch keinen unmittelbaren Schluß auf die Zentrenstabilitäten zu, da sie auch davon herrühren kann, daß die Zentrensorten sich bei einheitlicher dynamischer Stabilität durch die Größe ihrer absorbierenden Querschnitte unterscheiden; eine Möglichkeit, die auch weiterhin bei den durch die Dunkelreaktion sichergestellten Stabilitätsverhältnissen offen bleibt. Das Zusammenfallen der Maxima von Absorption und Zerstörungsverteilung weist vielleicht darauf hin, daß jeder Absorptionsakt auch eine »Zerstörung« bewirkt.

Ziemlich weittragende Schlüsse müßten aus der Erscheinung der Nachentfärbung (§ 5 a) gezogen werden, die allerdings experimentell nicht vollständig gesichert ist. Wenn man die Vorstellung der Absorption durch Hebung oder Loslösung eines Elektrons zugrunde legt, so ergibt sich, daß das durch ein Lichtquant momentan losgelöste Elektron erst nach einer endlichen Zeit seinen endgültigen Platz erreicht und hierbei ein zweites Mal die Absorptionswahrscheinlichkeit für 550 $\mu\mu$ vermindert, was zuerst schon durch seine Loslösung erfolgt ist. Man müßte also etwa zwei

¹ Siehe z. B. K. Przi Bram, Wien. Ber., II a, 134, 248, 1925.

² Siehe z. B. die Messungen von Gyulai am Steinsalz (Zeitschr. f. Phys., 33, 251, 1925 oder 35, 419, 1926).

³ Zerfall kann hier natürlich ebenso Überführung in einen andern — durch die Absorption unterschiedenen — Zustand, wie vollständige Zerstörung der Zentren bedeuten. (Siehe auch Theor. Exkurs., § 20).

Zentrenzustände annehmen, die beide $550 \mu\mu$ zu absorbieren vermögen. Besonders bemerkenswert sind jedoch die Schlüsse, die aus den Beobachtungen über die Stabilisierung — wie wir etwas unpräzise die Verminderung der Zerstörbarkeit der Verfärbungszentren nennen wollen, — gezogen werden können und von denen wenigstens der erste als experimentell völlig gesichert angesehen werden kann: 1. Aus der stabilisierenden Wirkung intensiver Bestrahlung (§ 5 d) folgt, daß wenigstens zwei Quanten der verfärbenden Strahlung an dem Zustandekommen der stabileren Zentren beteiligt sind. Andernfalls wäre ja die Folge eines einzelnen Elementarvorgangs, nämlich die Eigenschaften des durch ihn entstandenen Zentrums, von der Anzahl der Elementarvorgänge abhängig, was mit den Grundvoraussetzungen der Quantentheorie nicht zu vereinbaren wäre. 2. Die Zeit, die zwischen dem Auftreffen der beteiligten Quanten verstreicht, spielt wahrscheinlich bei diesem Prozeß eine wesentliche Rolle, denn sonst müßte Erhöhung der Bestrahlungsdauer ebenso wirken wie eine Erhöhung der Intensität, was nach den bisherigen Beobachtungen wenigstens höchst unwahrscheinlich ist. 3. Es müssen zu jeder Zeit der Bestrahlung wenigstens zwei Zentrenzustände vorhanden sein, da es immer Zentren geben muß, die schon von zwei Quanten getroffen sind und auch solche, die erst von einem Quant getroffen sind. Zu denselben Resultaten führen auf ganz anderem Wege die Untersuchung von Prziham¹ über die Sättigungskurven bei Verfärbung des Steinsalzes.

Die Sättigungskurven bei Verfärbung des Sylvins (Fig. 4) lassen keine weitergehenden Schlüsse zu, weil die Intensitätsverhältnisse der Bestrahlung völlig unklar sind. (Siehe § 4 b.) Sicher ist hier nur so viel, daß es ebenso wie beim Steinsalz nicht möglich ist, durch Heranziehung der Dunkelreaktion allein, oder auch mit der einfachen Annahme einer Zentrenzerstörung durch die Strahlung, den Verlauf der Kurven und die Abhängigkeit der Sättigungswerte von der Intensität der Bestrahlung zu erklären.

B. Theoretischer Exkurs.

§ 13. Notwendigkeit und Charakter der allgemeinen Erörterung, Grundannahme.

Der in § 9 berichtete Effekt bereitet wie schon erwähnt, offenbar der Theorie eine nicht unerhebliche Schwierigkeit. Wenn die Erscheinung als echte Fluoreszenz aufzufassen ist, dann widerspricht sie der Stokes'schen Regel. Wenn man einen Mechanismus der Fluoreszenz angibt, in dem diese Regel keine notwendige Folge des Quantenprinzips ist, so erhält man eine erste Erklärungsmöglichkeit. Man wird jedoch wohl bestrebt sein, dieses, gerade bei Phosphoren so außerordentlich scharf bestätigte Gesetz² nicht fallen

¹ Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 187.

² Siehe z. B. Lenard Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht, Teil III, Sitzungsber., Heidelb. Akad. (A.) 1918, Nr. 8, p. 29, Anm. 206 und die Vorweisungen daselbst.

zu lassen. Dann müßte man annehmen, daß durch die Erwärmung von außen ein kleinerer Bruchteil der gesamten aufgespeicherten Energie in Licht verwandelt wird als durch die Ausleuchtung, also umgekehrt wie bei der »Tilgung« (im Sinne Lenard's), was sich etwa als Zentrenzerstörung durch die Erwärmung deuten ließe. Jedenfalls würde die Erwärmung von außen eine wesentlich andere Wirkung auf die Zentren haben als die lokale Temperaturerhöhung bei der Ausleuchtung, so daß es zweifelhaft wird, ob es dann noch einen Sinn hat, von einer lokalen Temperaturerhöhung zu sprechen. Da also die unmittelbare Anwendung der von Lenard für die Phosphore entwickelten Theorie auf Schwierigkeiten stößt, soll versucht werden, die in Betracht kommenden Erklärungsmöglichkeiten systematisch zu diskutieren. Zu diesem Zweck werden einige allgemeine Überlegungen angestellt, von einem zum Teil mehr formalen Charakter, und zwar mit einem Minimum an Voraussetzungen. Diese sollen 1. das Quantenprinzip als Grundlage der Theorie benutzen, 2. so weit als möglich an bekannte und bewährte Vorstellungen anknüpfen, 3. die Beziehungen zu den Vorgängen in Gasen wenigstens zu überblicken gestatten.

Ihrer großen Allgemeinheit entsprechend sind die folgenden Gedankengänge mit den verschiedenen besonderen Vorstellungen, die man sich von den Lumineszenzprozessen gebildet hat, in deren Grundzügen vereinbar. Auf einzelne Beziehungen zur Lumineszenztheorie Lenard's, beziehungsweise der für die Krystallphosphore von Prziabram sowie von Gudden und Pohl entwickelten Anschauungen wird an den entsprechenden Stellen hingewiesen werden. Bis zu einem gewissen Punkt ist die Darstellung ziemlich frei von willkürlichen Annahmen. Solche werden meist erst an Stellen eingeführt, wo sie zu fast allen folgenden Überlegungen unumgänglich notwendig werden. Eben diese Stellen zeigen, daß zu einer wirklich axiomatischen Darstellung des Gebietes noch zu wenig Material vorliegt. Jedoch scheint es dem Verfasser fruchtbar, wenigstens Ansätze zu einer solchen zu versuchen, da auf diese Weise am ehesten Ordnung in das sehr große experimentelle und theoretische Material zu bringen sein dürfte.¹

Wir gehen von folgender Grundannahme aus: Die Lichtemission oder Absorption durch »Zentren« in festen Körpern wird durch Übergänge zwischen bestimmten diskreten Quantenzuständen bewirkt. Unter Zentrum sei jener Komplex von Atomen verstanden, der wesentlich am Umsatz der Energie eines Quants beteiligt sein kann.²

¹ Vieles von dem was gesagt werden muß, ist trivial; es sollen aber die schwierigeren Fälle eben dadurch verständlich gemacht werden, daß sie in dasselbe Schema eingeordnet werden wie die einfacheren.

² Dieser Komplex muß nicht unbedingt ein bestimmter sei ; man kann, wie es die Vorstellungen von Gudden und Pohl verlangen würden, in manchen Fällen ein Atom einmal zu diesem, einmal zu jenem Zentrum rechnen, ohne daß davon die uns wesentlichen Schlüsse berührt würden.

§ 14. Die Zentrenzustände im Allgemeinen.

Die hier betrachteten Emissionen und Absorptionen erstrecken sich immer über ziemlich weite Wellenlängenbereiche.¹ Wenn man also die betreffende Emission als Übergang zwischen zwei bestimmten Quantenzuständen auffassen will, so müssen diesen statt bestimmter Energieniveaus bestimmte Energiebereiche zugeschrieben werden.² Wir werden uns im folgenden die Energiebereiche näherungsweise durch Energieniveaus ersetzt denken, die so beschaffen sind, daß die Übergänge zwischen ihnen den Maximis der Banden entsprechen. Im allgemeinen wird man wohl annehmen müssen, daß jedem Zentrenzustand eine bestimmte Absorptionsbande entspricht, so daß jeder Übergang von einem Quantenzustand zum anderen für jede von einem der Zustände überhaupt absorbierte Wellenlänge eine Änderung der Absorption bewirken wird — wenn man von den Wellenlängen absieht, bei denen sich die Absorptionsverteilungen gerade schneiden. Hierbei werden im allgemeinen jene Zustände die größte Rolle spielen, denen die größte Lebensdauer zukommt, da sie am zahlreichsten vertreten sein werden. Diese Verhältnisse werden an einem besonderen Beispiel noch näher untersucht werden. (Siehe § 19.)

§ 15. Die Übergänge im Allgemeinen; weitere Beziehungen zur Lenard'schen Theorie.

Wir nehmen mit Lenard, Prziham, Gudden und Pohl usw. an, daß für die Frequenz der emittierten oder absorbierten Strahlung die Energiedifferenzen zwischen den Zuständen der einzelnen am Zentrum beteiligten Atome maßgebend sind.³

Übergänge in höhere Zustände. Die zu solchen erforderliche Energie kann a) von absorbierter Strahlung geliefert werden,

¹ Bei tiefer Temperatur verengen sich diese Banden und werden nicht etwa in wohl definierte Linien aufgespalten; dies, sowie die Intensitätsverteilung in einer solchen Bande zeigt, daß die monochromatischen Emissionen, aus denen sie sich ja jedenfalls zusammensetzt, innerhalb eines gewissen Bereichs nach unbekanntem (Wahrscheinlichkeits-)Gesetzen verteilt sind, und zwar entweder auf jedes einzelne Zentrum (also zeitlich und räumlich) oder auf die Gesamtheit aller Zentren, deren jedes vielleicht vermöge seiner besonderen Konstitution nur eine bestimmte Linie zu emittieren oder zu absorbieren vermag (also nur räumlich), siehe auch Lenard, Leidener Ber., 1909, p. 20 oder Ann. Phys., 31, p. 666, 1910.

² Und jedenfalls auch bestimmte Verteilungsgesetze. Wollte man jedem Quantenzustand einen bestimmten Parameter zuordnen, so müßte durch diesen die Energie innerhalb eines Bereiches festgelegt sein. Würde man jeden Emissionsakt nur durch seine Anfangs- und Endenergie charakterisieren, so könnte es eintreten, daß zwei physikalisch völlig verschiedene Prozesse in der Theorie durch nichts unterschieden wären.

³ Die einfachere Annahme, daß nur die Gesamtenergie des Zentrums und ihre Änderungen die Quantenaufnahme oder Abgabe bestimmen, ist wohl auch mit den meisten der folgenden Erwägungen vereinbar, jedoch scheint es schon im Interesse der Vergleichbarkeit mit den Theorien der genannten Autoren nicht am Platze, sie den weiteren Erörterungen zu Grunde zu legen.

b) von der potentiellen (chemischen) Energie der Zentrenkonfiguration; besonders diese Art der Erregung kann von der Wärmebewegung gefördert werden. c) Die Erregung durch die Energie der Wärmebewegung selbst kann hier vernachlässigt werden, da bei allen für uns in Betracht kommenden Temperaturen die Fälle, die zur Erregung einer sichtbaren Emission führen könnten, außerordentlich selten sein müssen.¹ Dies wird wohl auch durch den empirischen Befund bestätigt.²

Bei den Übergängen von höheren in tiefere Zustände können sich die frei werdenden Energien in Licht (emissive Übergänge) in potentielle Energien (chemische Energie), aber auch in Wärme (»lokale Temperaturerhöhung«) verwandeln. (Unter welchen Bedingungen der eine oder der andere Fall eintritt, ist vorläufig so gut wie völlig unbekannt. Einerseits wissen wir, durch Lenard's Untersuchungen über Ausleuchtung und Tilgung, daß bei denselben Zentren dieselbe Lichtsorte sowohl den einen als auch den andern Übergang auszulösen vermag, während sich die spektralen Verteilungen der beiden Wirkungen wesentlich unterscheiden. Andererseits ist die Emissivität von chemischen Einflüssen abhängig, wie unter anderem aus einer brieflichen Mitteilung der Herren Gudden und Pohl hervorgeht, nach der es möglich ist, Übergänge, deren Vorhandensein lichtelektrisch festgestellt wird, mittels chemischer Zusätze willkürlich emissiv oder nichtemissiv zu machen). Während bei den Übergängen in höhere Zustände die Energiebilanz bereits die Veranlassung des Übergangs enthalten muß, ist dies bei den umgekehrten Übergängen nicht notwendig der Fall. Die Veranlassung kann durch Nähewirkung oder durch Licht erfolgen. Der letzte Fall, und zwar als emissiver Übergang wäre in seiner einfachsten Form in dem 2. Einstein'schen Axiom des Energieaustausches durch Strahlung³ gegeben. Andere kompliziertere Möglichkeiten ergeben sich, wenn man den Lenard'schen Mechanismus der Ausleuchtung nach unserem Bilde deutet: Quantenabsorption im höheren Zustand, Umwandlung der absorbierten Energie in Wärme, Veranlassung des Übergangs in den tieferen Zustand durch diese (Nähewirkung). Einfacher, der durch Absorption hergestellte Zustand geht unmittelbar in einen tieferen als den Ausgangszustand über; also Absorption im angeregten Zustand, für eine eventuelle Emission keine Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes. Die von Lenard festgestellte allgemeine Verwandtschaft zwischen Tilgung und Erregung könnte vermuten lassen, daß dieser zuletzt geschilderte Prozeß gewöhnlich nicht emissiv verläuft und mit der Tilgung identisch ist.

Im gewöhnlichen Fall der Lumineszenz nimmt man an, daß der emissive Übergang das Zentrum in denselben Zustand zurück-

¹ Allerdings wird hierbei die Annahme einer ausreichenden Akkumulation der Wärmeenergie ausgeschlossen.

² Siehe z. B. die Bemerkung Lenard's Heidelberg. Akad., 1912 (A), 5, p. 6 bis 7.

³ Phys. Zeitschr., 18, 133, 1917.

führt, aus dem es durch den Prozeß der Erregung in einen zweiten übergeführt wurde. Halten wir an dieser Vorstellung fest und an dem Grundsatz, daß jedem Zustand eine bestimmte Energie zukomme, so ergibt sich, daß die erwähnte »Erregung durch potentielle Energie« sich nicht durch eine folgende Emission dokumentieren kann,¹ anders ausgedrückt: daß eine Emission durch die chemische Energie des Zentrums nur dann erregt werden kann, wenn es schließlich in einem tieferen (energieärmeren) Zustand als den Ausgangszustand übergeht.² Dieser Standpunkt soll im folgenden angenommen werden, obwohl seine Berechtigung in Anbetracht der hohen Beweglichkeiten, die den Atomen an gestörten Stellen des Krystallgitters zuzukommen scheinen, bestreitbar ist.

§ 16. Über den Zusammenhang zwischen Verfärbung und Lumineszenz.

Es werden in den folgenden Paragraphen die Absorptions- und Lumineszenzerscheinungen an vorbestrahlten Krystallen als Übergänge zwischen bestimmten Zuständen von Zentren gedeutet; da bei der großen Mannigfaltigkeit der Möglichkeiten der Überblick erschwert ist, sei hier unabhängig von allen besonderen Annahmen und Fällen die oft umstrittene Frage der Identität von Absorptions- und Lumineszenz-Zentren kurz erörtert.

1. Es werde durch einen bestimmten Prozeß die Absorption für eine Energie von bestimmter Wellenlänge erhöht: Dann kann die absorbierte Energie a) aufgespeichert bleiben, b) in Wärme oder c) in Licht verwandelt werden.

2. Es werde durch einen bestimmten Prozeß bewirkt, daß eine Energie von bestimmter Wellenlänge eine Lumineszenzerscheinung hervorzurufen vermag.³ Die Absorption dieser Energie kann a) erst durch den betreffenden Prozeß ermöglicht werden oder b) schon vorher möglich sein, so daß sie nur vorher in Wärme umgesetzt wurde, während jetzt Emission als Licht eintritt. Es folgt also (1 a, b, beziehungsweise 2 b) weder aus dem Auftreten einer Verfärbung notwendig das Auftreten einer Lumineszenz, noch umgekehrt: aus dem Auftreten einer Lumineszenz das einer Verfärbung.

¹ Wenn nicht die emittierte Energie durch Absorption geliefert wird. Das heißt, daß vielleicht durch Erwärmung veranlaßte Wirkung chemischer Kräfte eine Photolumineszenz, welche übrigens der Stokes'schen Regel gehorchen muß, zu ermöglichen vermag.

² Da diese Überlegung in dieser Form an die Annahme bestimmter Konfigurationen gebunden ist, gilt sie nicht für die Emission der Gase, bei denen daher echte Chemilumineszenz möglich ist; die dort für das ganze Gas anzusetzende Energiebilanz fordert dann nur eine exotherme Reaktion. Ähnliche Überlegungen sind auch bei der thermodynamischen Behandlung der Erregung durch Wärme (Klein und Rosseland) nötig, wo zur Umgehung der entstehenden Schwierigkeit das verkettete Gleichgewicht zwischen Strahlung und Absorption einerseits, Stößen, erster und zweiter Art andererseits in einem unendlich ausgedehnten Medium betrachtet werden muß.

³ Es gilt also das Folgende nur für die Photolumineszenzzentren.

Daß alle Lumineszenzzentren Absorptionszentren sein müssen (wenn man die in § 13 b gegebene Zentrendefinition festhält), ist selbstverständlich.

Daß aber die Lumineszenzzentren Verfärbungszentren (also durch den »bestimmten Prozeß« neu gebildete) sein müssen, ist nur dann sicher, wenn der Fall 2 b ausgeschlossen ist. Hierfür ist eine hinreichende Bedingung, daß nach dem Prozeß in der Zeiteinheit eine größere Energiemenge in Licht verwandelt oder als Lichtsumme aufgespeichert werden kann als jene, die vor dem Prozeß in der Zeiteinheit aufgenommen werden konnte. Diese Bedingung ist sicher dann erfüllt, wenn die betreffende Wellenlänge vor dem Prozeß überhaupt nicht absorbiert wurde.¹

Diesen streng gültigen Sätzen lassen sich für den Fall der Verfärbung durch Becquerelstrahlen noch einige anfügen, die ihre mehr oder minder große Wahrscheinlichkeit aus der Vermutung herleiten, daß der in 2 b geschilderte Fall durch Becquerelstrahlen nicht bewirkt werden könne. Ist dies richtig, so folgt aus dem Auftreten einer Photolumineszenz notwendig eine Verfärbung und es müssen alle Photolumineszenzzentren auch Verfärbungszentren (in dem oben angegebenen Sinne) sein.

Die für die Photolumineszenz entwickelten Sätze gelten natürlich auch für die Radio- oder Röntgenlumineszenz, nur ist dabei darauf zu achten, daß unter »Auftreten« einer Lumineszenz immer ein Neuauftreten verstanden wurde,² und daß das Wort »Verfärbung« dann eine Erhöhung der Absorption für Röntgen- oder Becquerelstrahlen bedeutet.

§ 17. Die Zentrenzustände; Beziehungen zu den Theorien von Przibram und von Gudden und Pohl.

Wir verstehen unter dem Zentrenzustand 0 jenen Zustand, in dem sich die Atome, welche nach der Becquerelbestrahlung die Zentren zu bilden vermögen, vor der Bestrahlung befinden. Aus diesem Zustand wird durch Aufnahme eines Quants (Becquerel oder Röntgen)³ ein Zentrum gebildet: Zustand 1. Aus diesem (»Normalzustand«) kann es durch Aufnahme eines weiteren Quants (Licht aber auch Röntgen oder Becquerel) in einen Zustand 2 übergehen (»angeregter Zustand«). Diesen verlassend, kann es entweder in den

¹ Wenn, wie etwa beim Diamanten, der Lumineszenzprozeß ohne merkliche Verfärbung eines glasklaren Krystalls auftreten kann, muß man also annehmen, daß die Erregung im Ultraviolett erfolgt. Vielleicht auch eine vollständige Reemission einer geringen absorbierten Lichtmenge, die als Lumineszenzerscheinung schon ziemlich stark bemerkbar werden kann.

² So daß eine Anwendung auf Radio-Radiolumineszenz oder Radio-Röntgenlumineszenz möglich ist.

³ In manchen Fällen kann auch ultraviolettes Licht die Rolle der Röntgen- oder Becquerelstrahlen übernehmen. Dies wird im folgenden nicht mehr ausdrücklich erwähnt.

Zustand 1 oder 0 zurückkehren, oder es kann einen weiteren, von den bisherigen verschiedenen Zustand erreichen. Da nur eine Gruppe von Vorgängen, die hier nicht in Frage kommt, die Annahme eines solchen Zustandes nötig zu machen scheint,¹ werden wir sie hier vermeiden und nur die Zustände 0, 1, 2 betrachten.

Es sind also die folgenden Übergänge möglich: 0—1, 1—0; 1—2, 2—1, 0—2, 2—0. Zu den Übergängen zwischen 1 und 2, die bei den Lenard'schen Phosphoren hauptsächlich bestimmend für alle Erscheinungen sind (Erregung, Ausheizung, Ausleuchtung, Tilgung²), treten hier als gleich wichtig die Übergänge mit dem Zustand 0.

Wenn man die von Przibram³ in seinen letzten Arbeiten entwickelten Anschauungen zugrunde legt, so haben etwa in Steinsalz die drei Zustände folgende modellmäßige Bedeutung:

0: normaler Zustand eines $-Cl$ -Ions und eines $+Na$ -Ions,

1: neutralisiertes Cl - und Na -Atom,

2: ein Elektron ist im Natriumatom auf eine höherquantige Bahn gehoben, vielleicht auch völlig von ihm losgelöst und an einer anderen Stelle des Gitters haftend (wie bei Gudden und Pohl). In diesem letzteren Fall sind die verschiedenen Absorptionsbanden der drei Zustände besonders einfach zu deuten; der Prozeß der Ausleuchtung (Tilgung) wie der der Ausheizung ist dann als Lockerung des aufgespeicherten Elektrons aufzufassen, in dem einen Fall durch Aufnahme eines Lichtquants von Seiten des aufspeichernden Atoms, im andern Fall durch Nähewirkung. Wenn das Elektron von der aufspeichernden Stelle, beziehungsweise aus dem gehobenen Zustand zum Cl -Atom statt zum Na -Atom (bei Przibram: in seine Normalbahn) zurückkehrt, so entspricht dies dem Übergang 2—0 statt 2—1.

Es ist hier vielleicht am Platz, zu erwähnen, warum wir die Übergänge 1—2 als ausschließlich durch Licht bewirkbar hinstellen und chemische Erregung überhaupt ausschließen. Es ist dies eine Folge der in § 15 gemachten Annahme. Nach dieser kann ein durch chemische Kräfte (bei Przibram zwischen Na und Cl) bewirkter Übergang 1—2 eines Atoms in höheren Zustand (nach Przibram Hebung⁴ des Elektrons in Na -Atom) nur dann zu einer

¹ Z. B. die Lumineszenzerscheinungen beim Fluorit.

² Es sei übrigens erwähnt, daß bei Radiophotolumineszenz kein unzweifelhafter Fall von Tilgung bekannt ist.

³ Wien. Ber., IIa, 134, 233, 1925.

⁴ Auch wenn man die von Gudden und Pohl erwiesene Möglichkeit in Betracht zieht, daß die Aufspeicherung bei einem entfernten Atom stattfindet, so ändert dies nichts Wesentliches am Resultat, obzwar dann der von uns fixierte Zentrenbegriff nur mit einer Modifikation brauchbar ist. Übrigens liegt es bei Gudden und Pohl's Vorstellungen sehr fern, an eine Erregung durch chemische Kräfte zu denken.

Emission führen, wenn schließlich ein Übergang nach 0 erfolgt, so daß eine durch chemische Erregung veranlaßte Emission sich durch nichts von einer Ausheizung unterscheidet, die einen emissiven Übergang 1—0 bewirkt. Anders ausgedrückt, ein durch chemische Erregung (Erwärmung) hervorgerufener Zustand 2 unterscheidet sich sehr wesentlich von dem durch Quantenabsorption hervorgerufenen, und zwar so, daß er, wenn überhaupt, erst durch besondere Beobachtungen (Emissionsbande usw.) vom Zustand 1 unterschieden werden könnte.

§ 18. Die Übergänge.

Radiophotolumineszenz. Die Becquerelstrahlen müssen jedenfalls einen Übergang aus dem 0-Zustand heraus bewirken, der von sichtbarem Licht im allgemeinen nicht bewirkt werden kann. Auf das so gebildete Zentrum können sowohl Licht wie Becquerelstrahlen ausleuchtend oder erregend wirken. Die überhaupt vorhandenen Möglichkeiten zur Deutung der Radiophotolumineszenz (inklusive Radio-Radiolumineszenz und Radio-Röntgenlumineszenz) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 3.

| Wirkung der | |
|----------------|---|
| Bestrahlung | Bestrahlung oder Belichtung |
| 0—1 (0—2—1) | $\left\{ \begin{array}{l} - \quad 1-0 \\ 1-2 \left\{ \begin{array}{l} 2-1 \\ 2-0 \end{array} \right. \end{array} \right.$ |
| 0—2 (0—1—2) | $- \left\{ \begin{array}{l} 2-1 \\ 2-0 \end{array} \right.$ |

Die zusammengesetzten Wirkungen der Becquerelstrahlen (eingeklammert) brauchen nicht besonders betrachtet zu werden, da sie sich aus der Kombination verschiedener in der Tabelle enthaltener Fälle ergeben.

Nun kehren wir das Schema um und wollen, statt einer Erscheinung die möglichen Übergänge zuzuordnen, die Erscheinungen besprechen, die bestimmten Übergängen zukommen können. Und zwar werden hierzu die wichtigsten der obigen Übergangskombinationen ausgewählt: 0—1—0; 1—2—1; 1—2—0. Die Diskussion der Kombinationen 0—2—0 und 0—2—1 würde nichts Neues liefern.

In der nächsten Tabelle 4 ist vorausgesetzt, daß der erste Teil der Übergangskombination durch Aufnahme eines Strahlungs-

quants (Becquerel oder Licht) erfolgt und der zweite Teil ohne andern Einfluß als den einer bestimmten Temperaturlage. Daß durch deren Veränderung rasche Prozesse in langsame verwandelt werden können und umgekehrt, ist wahrscheinlich allgemein der Fall, aber nicht in allen Fällen nachgewiesen.¹ Die Bedeutung der Worte emissiv und nicht emissiv ist in § 15 gegeben. In den Spalten 1, 3, 5 sind die entsprechenden Lumineszenzerscheinungen eingetragen.² In den ersten zwei Fällen muß das Stokes'sche Gesetz erfüllt sein, im dritten (1—2—0) nicht.

In den Spalten 2, 4, 6 sind die den Prozessen entsprechenden Änderungen der Absorptionen genannt, unter der Voraussetzung, daß der 0-Zustand farblos sei.

Wenn man die Zahlen 0, 1, 2 nicht Zentrenzuständen sondern chemischen Substanzen zuordnet, so enthält die Tabelle (allerdings ohne Anspruch auf irgendwelche Vollständigkeit) die Diskussion (eventuell umkehrbarer) photochemischer Reaktionen sowie von Chemilumineszenzen. Hierbei möge man auch den Grenzfall unendlich langer Dauer in Betracht ziehen, der (auch für die Zentren) dauernde Farbänderung (nicht umkehrbare Reaktionen) und jedenfalls Fehlen einer Lumineszenzerscheinung bedeuten würde. Nach diesem Schema müßte also, wenigstens bei jenen nicht umkehrbaren photochemischen Reaktionen, die unter Lumineszenz verlaufen, ein Zwischenzustand zwischen Anfangs- und Endzustand angenommen werden.

Die Änderungen der Absorption (siehe auch § 14) sind beim nicht emissiven Fall auch in den Zeilen 1, 3, 5 angedeutet. Im dritten Fall (5, 6) sind sie wohl selbstverständlich, im ersten sind sie experimentell schwer zugänglich, im häufigsten zweiten Fall nur für emissive Prozesse bekannt: Schwächung der erregenden, gleichzeitig Erhöhung der auslöschenden Absorption bei Lenard'schen Phosphoren als Wirkung des erregenden Lichtes.³

Ob die Erscheinung merkbar ist oder nicht, hängt — wie schon in der Tabelle angedeutet — von der Dauer des Zustandes 2 ab. Da vorläufig kein Grund vorliegt, anzunehmen, daß längere Dauern nur in emissiven Fällen auftreten können, scheint es von Interesse, festzustellen, bei welchen Dauern der in 3d und 4c, d angegebene Effekt noch einen merklichen Betrag erreicht. Dies geschieht im nächsten Paragraphen.

¹ Siehe auch § 10, Nr. 1. Die Begriffe rasch und langsam brauchen hier nicht schärfer fixiert zu werden, da ja auch die rasch und langsam erfolgenden Prozesse nicht scharf geschieden werden können und die extremen Fälle: Dauern von mehreren Minuten oder Bruchteilen von Sekunden wenigstens häufiger beobachtet werden als die dazwischenliegenden.

² Wie sich die Bezeichnung der Prozesse ändern würde, wenn die zweite Hälfte des Übergangs dem Einfluß von Belichtung unterliegt, ist immer ohne weiteres klar.

³ Siehe z. B. Lenard, Heidelb. Ber. (A 13), 14 bis 15, 1914. Bei Gasen wurden die analogen Erscheinungen (angeregte Absorption) in letzter Zeit mehrfach experimentell verfolgt. — Siehe auch die § 12 zitierten Arbeiten von Gyulai.

Tabelle 4.

| | | Rasch | | Übergang | Langsam | |
|---|--------------------|------------------|-------------------------------|----------|---|--------------------------------------|
| | | emissiv | nichtemissiv | | emissiv | nichtemissiv |
| 1 | Lumineszenz | Radiofluoreszenz | Absorpt. von Becquerelstr. | 0—1—0 | Radio-phosphoreszenz | Intensitätsabh. Abs. von Becquerel |
| | Farbänderung | nicht merklich | | | eventuelle ¹ Verfärbung durch Becquerel-Strahlen | |
| 3 | Lumineszenz | gew. Fluoreszenz | gew. Absorption für Licht | 1—2—1 | gew. Phosphoreszenz | Intensitätsabh. Absorption für Licht |
| | Farbänderung | nicht merklich | | | Farbänderung | |
| 5 | Lumineszenz | Fluoreszenz | Sinkende Absorption für Licht | 1—2—0 | Phosphoreszenz | Sinkende Absorption für Licht |
| | Farbänderung | Entfärbung | | | Entfärbung ² | |
| | | a | b | | d | |

¹ Für das Feld 2 c, d ist die Farbänderung nicht wie in den übrigen Fällen zum Teil unmittelbar als Änderung der Absorption für die erregende Strahlung anzusehen, sie kann also eventuell nicht auftreten, wenn zufällig der Zustand 1 im sichtbaren die gleiche Absorption hat wie der Zustand 0.

² Wenn 2 einen merklichen absorbierenden Querschnitt für eine Wellenlänge hat, welche die erregende Absorption von 1 bewirkt, so wird für diese die Erscheinung der Nachentfärbung auftreten können. (Besonderer Fall der im § 12 gegebenen Erklärung).

§ 19. Über die Dauer angeregter Zustände.

Die folgende Überschlagsrechnung ist von den bisher eingeführten besonderen Voraussetzungen ziemlich frei, benutzt jedoch einige vereinfachende Annahmen, die ihrerseits nur für diesen Paragraphen nötig sind.

Der hier benutzte Begriff der Dauer ist ebenso definiert wie Lenard's Zentrendauer und anders als etwa die mittlere Verweilzeit bei Gasen. Unter letzterer versteht man die Zeit zwischen Erregung und ungestörter Rückkehr in den unerregten Zustand, während die Dauer ohne Rücksicht auf die Ursache der Rückkehr definiert ist, so daß, wenn man beide Definitionen z. B. auf Gase anwenden wollte, gelten würde: Dauer \leq Verweilzeit.¹

Es sei Z die Zahl der Absorptionszentren (für eine bestimmte Bande) in der Volumseinheit, E die Zahl jener von ihnen, die sich im erregten Zustand befinden und von denen angenommen werden soll, daß sie das Licht der betreffenden Bande nicht zu absorbieren vermögen. Der »absorbierende Querschnitt«² q sinkt also durch den Absorptionsakt auf 0 und die mittlere Lebensdauer³ dieses Zustandes sei λ , die Intensität der Strahlung sei gegeben durch $i = h\nu \cdot I$, wobei ν die mittlere Schwingungszahl des absorbierten Lichtes ist.

Dann kann man ansetzen:

$$\frac{dI}{dx} = -I(Z-E) \cdot q \quad (1)$$

Beim Durchgang durch eine 1 cm dicke Schicht werde die durch I_0 gemessene auffallende Intensität auf $I_0 \alpha$ herabgesetzt. Dann gilt für den Gleichgewichtsfall (der allein betrachtet werden soll)

$$\frac{dE}{dt} = I_0 - I_0 \alpha - E \cdot \frac{1}{\lambda} = 0$$

und es folgt durch Integration von (1) über eine 1 cm dicke Schicht:

$$\ln \alpha = -Zq + I_0 \lambda q (1 - \alpha) \quad (2)$$

oder

$$\alpha = \alpha_0 e^{\lambda q I_0 (1 - \alpha)},$$

wobei α_0 den Wert von α bei solchen Intensitäten bedeutet, bei denen der Einfluß des 2. Terms in (2) verschwindet (was wohl bei

¹ Dem Gleichheitszeichen würde vollständige Reemission, und zwar als Resonanz entsprechen. (An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Wechselwirkung der Moleküle bei Gasen eine emissive Rückkehr verhindern, bei Zentren veranlassen kann).

² Die Bezeichnung der Konstanten q als absorbierender Querschnitt soll keinerlei besondere Vorstellungen über den Mechanismus der Absorption beinhalten.

³ Die Annahme einer einheitlichen Zentrendauer ist natürlich nur eine erste Näherung.

gewöhnlichen Absorptionsmessungen meist der Fall sein wird), Solange dieser Einfluß nicht groß ist, gilt also

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = 1 + \lambda q I_0 (1 - \alpha)$$

worin rechts mit guter Näherung $\alpha = \alpha_0$ gesetzt werden kann, solange α nicht nahe an 1 ist. Aus der Beobachtung des Einflusses von I_0 , beziehungsweise aus der Feststellung seines Fehlens kann so ein Maß oder wenigstens eine obere Grenze für λ gewonnen werden.

Nach der Definition von α_0 $\ln \alpha_0 = -Zq$, steht α_0 in einer einfachen numerischen Beziehung zum Exstinktionskoeffizienten nämlich $q = 7,16 \cdot 10^{-22} \varepsilon$.

Die Meßgenauigkeit betrage für den Quotienten $\frac{\alpha}{\alpha_0} n^0/n_0$ und es werde mit sichtbarem Licht operiert. Dann erhält man, für den Fall, daß die Belichtung mit der Intensität i erfolgt und der Exstinktionskoeffizient der verwendeten Zentrensorte $= \varepsilon$ sei, die Bedingung:

Wenn α nicht merklich von α_0 abweicht, so muß

$$\lambda < \frac{10^8 n}{\varepsilon i (1 - \alpha_0)}$$

sein.

Bei den meist benutzten Intensitäten könnte, selbst bei hohen Werten von ε , erst eine Lebensdauer von vielen Sekunden merklich werden; es dürfte jedoch mit geeigneten Mitteln in manchen Fällen möglich sein, noch Dauern bis herab zu 10^{-6} sek. experimentell nachzuweisen, — gemäß den Bemerkungen im vorigen Paragraphen ist diese Rechnung auch für umkehrbare photochemische Reaktionen brauchbar.

C. Lumineszenz des Sylvins.

§ 20. Einleitende Bemerkungen, Zentren der Verfärbung.

Im folgenden kann nicht mehr gegeben werden als ein Beispiel für die Art, wie mit den bisher entwickelten Mitteln die Deutung eines Erscheinungskomplexes möglich ist. Das im Falle des Sylvins bisher gesammelte Beobachtungsmaterial läßt noch mehrere Deutungsmöglichkeiten zu, von denen wir nur einen Teil diskutieren werden, und zwar im allgemeinen die einfacheren, ohne sie darum für die zutreffenderen zu halten.

Die Einordnung der schon im § 12 theoretisch erörterten Verfärbungserscheinungen in den Rahmen des in den letzten Paragraphen dargestellten Systems, bietet keinerlei Schwierigkeiten. Man wird selbstverständlich geneigt sein, die Zentren der Verfärbung und ihre Zustände zu identifizieren mit den Lumineszenzzentren. Hierfür

spricht gemäß den Erörterungen des § 16 das Zusammenfallen von Absorptions-, Entfärbungs- und Erregungsmaximum (siehe experimenteller Teil, § 4 a, 5 c) und ebenso die wenigstens der Größenordnung nach wahrscheinlich gemachte Gleichheit der Sättigungszeit für Verfärbung und Lumineszenzfähigkeit (Experimenteller Teil, § 7 b). Weitere Aufschlüsse über diese und die sogleich zu erörternden Fragen versprechen Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen Entfärbungsgeschwindigkeit und Momentanleuchten sowie über die Beeinflussung der Absorption bei verschiedenen Wellenlängen durch spektrale Belichtungen.

Die Betrachtungen des § 12 hatten zu dem Resultat geführt, daß jeweils wenigstens zwei verschiedene Zentrenzustände koexistieren, von denen der eine durch ein Becquerelquant in den anderen übergeführt werden kann. Es liegt nahe, diese Zustände mit den in den

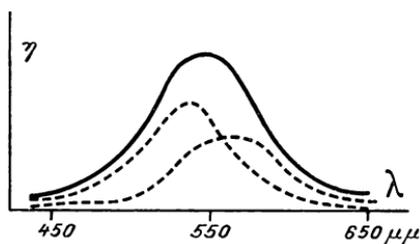


Fig. 8.

vorigen Paragraphen eingeführten Zuständen 1 und 2 zu identifizieren. Trifft dies nicht zu, so müssen wenigstens von einem dieser beiden Zustände mehrere verschieden stabile Modifikationen etwa an verschieden beschaffenen Stellen des Gitters angenommen werden.¹ Versuchen wir jedoch, die genannte Identifizierung durchzuführen, so bestehen zwei Möglichkeiten: Nach § 12 muß derjenige Zustand der stabilere sein, der nach der Wirkung des zweiten Quants vorhanden ist. Ist 2 stabiler als 1, so liegt vor: Bildung unerregter Zentren, Erregung dieser Becquerelstrahlen: 0—1—2 oder es ist 1 stabiler, dann liegt vor: Bildung erregter Zentren (vielleicht auch auf dem Wege 0—1—2² und deren Stabilisierung infolge von Ausleuchtung durch Becquerelstrahlen: 0—2—1. Jedenfalls müßten beide Zustände die Wellenlänge 550 μμ (bei der die Verfärbungsmessungen vorgenommen wurden) absorbieren und man könnte sich von ihren Absorptionsverteilungen etwa das Bild der Fig. 8 machen (wobei unentschieden bleibt, welche Verteilung dem einen, welche dem andern Zustand entspricht).

¹ Was natürlich auch im anderen Falle möglich bleibt.

Es gibt natürlich auch noch beliebig viele kompliziertere Möglichkeiten.

§ 21. Diskussion der normalen Lumineszenzerscheinungen.

(Die Angaben in () beziehen sich auf die Rubriken der Tabelle 2.)

Der Bereich der folgenden Diskussion wird durch zwei willkürliche Annahmen eingeschränkt werden. 1. Alle durch Licht oder Wärme veranlaßten Emissionen des Sylvins entsprechen den gleichen Übergängen. Dies steht mit den Beobachtungen über die Farbe der Emissionen wenigstens nicht im Widerspruch und kann für Nachleuchten und Thermolumineszenz fast als selbstverständlich angesehen werden. Aus den Versuchsergebnissen (VIII B 1 b, 2) folgt weiters, daß die durch Rot veranlaßte Emission und die bei der Erwärmung erfolgende von gleichen Zuständen ausgehen: denn grünes Licht kann nur die Übergänge $1 \rightarrow 0$, $2 \rightarrow 0$, $1 \rightarrow 2$ oder $2 \rightarrow 1$ veranlassen; die beiden ersten kommen nicht in Betracht, weil sie nie zur Verstärkung einer Lumineszenzerscheinung (die ja von 1 oder 2 ausgehen muß) führen können; wären nun die Ausgangszustände zweier Erscheinungen verschieden, so könnte Grünbelichtung die Verstärkung der einen immer nur auf Kosten der anderen bewirken, keinesfalls beide verstärken, im Widerspruch mit dem Versuchsergebnis. 2. Die Erhöhung der ausheizbaren sowohl als auch der ausleuchtbaren Lichtsumme durch kurzwellige Vorbildung (VIII B 1 b und IX 3) wollen wir als echte Erregung durch kurzwelliges und »Ausleuchtung« durch langwelliges Licht auffassen, ähnlich wie analoge Erscheinungen beim Steinsalz gedeutet worden sind.¹ Das heißt, wir ordnen der Erregung durch Grün den Übergang $1 \rightarrow 2$, den Lumineszenzerscheinungen die Übergänge $2 \rightarrow 1$ oder $2 \rightarrow 0$ zu. Für diese Deutung spricht wohl auch der Umstand, daß die durch kurzwelliges Licht bewirkten Lumineszenzen viel langsamer abklingen, als die durch langwelliges Licht hervorgebrachten. Jedoch sei ausdrücklich hervorgehoben, daß es nicht möglich ist, aus dem bisherigen Beobachtungsmaterial bindend auf solche echte Erregung ($1 \rightarrow 2$) zu schließen. Alle beobachteten Erscheinungen lassen sich auch deuten, wenn man den Übergang $1 \rightarrow 0$ den Emissionen zuordnet und rotes Licht als diesen Übergang fördernd ansieht und den Übergang $2 \rightarrow 1$ als Wirkung kurzwelligen Lichts betrachtet. Wir beschränken uns im folgenden willkürlich auf eine kurze Diskussion der andern beiden Möglichkeiten: $2 \rightarrow 1$ oder $2 \rightarrow 0$ als emissive Übergänge.

Dann macht die echte Erregbarkeit des bestrahlten Sylvins es notwendig anzunehmen, daß durch die bloße Becquerelbestrahlung Zentrenzustände 1 gebildet werden. Die Erscheinungen der Radio-lumineszenz (IA, B) zeigen, daß auch die Bildung von 2 durch bloße Becquerelstrahlung erfolgt² (vielleicht auch auf dem Umweg

¹ Z. B. Gudden und Pohl, Zeitschr. f. Phys., 31, 651, 1923.

² Man beachte im Hinblick auf die Identifizierung im vorigen Paragraphen die Analogie dieses Resultates mit dem Resultat 2 des § 12 (zwei Zustände der verfärbenden Zentren).

über den Zustand 1). Der emissive Übergang findet in den meisten Fällen momentan statt,¹ nur in einer geringeren Zahl von Fällen hat der Zustand 2 längere Dauer. Man kann sich etwa vorstellen, daß die Becquerelstrahlen an allen Stellen des Gitters die gleichen Zustände hervorbringen, die jedoch nur an ausgezeichneten Stellen (etwa in den Spalten zwischen den Smekal'schen Gitterblöckchen) eine größere Dauer haben. Das Anwachsen der Anzahl der Zustände 2 stellt dann das Anwachsen der Lichtsumme dar. Diese Vorstellung macht auch die große Verschiedenheit des Verhaltens der Radiofluoreszenz und der Radiophosphoreszenz bei tiefen Temperaturen verständlich (Experimenteller Teil, § 10) und ebenso die weitgehende Unabhängigkeit der Radiofluoreszenz von der Bestrahlungsdauer (Experimenteller Teil, § 7 a).

Die Abhängigkeit der Zustandsdauern von der Temperatur ist dieselbe wie sie sich allgemein bei Phosphoren zeigt. Sie erklärt alle Einflüsse der Temperatur auf die Erscheinungen des Nachleuchtens² (Spalte 1). Bei hinreichend hoher Erhitzung gehen alle Zentren in den 0-Zustand über (VI). Die Erklärung der Erscheinungen (VII) ist selbstverständlich, ebenso die der ersten Angabe von (VIII B 1 a). Die durch Grünbelichtung gebildeten Zustände 2 unterscheiden sich von den durch Becquerelstrahlung gebildeten durch geringere Stabilität, was leicht erklärlich ist, wenn man annimmt, daß die Zustände 1, die durch Grünbelichtung in 2 übergeführt werden (oder wenigstens die meisten von ihnen), aus durch Becquerelstrahlung hervorgerufenen Zuständen 2 hervorgegangen sind, die eben bei der betreffenden Temperatur nicht stabil waren. Daher ist auch die bei tiefer Temperatur beobachtete Erhöhung der ausheizbaren und ausleuchtbaren Lichtsumme durch Grün bei normaler Temperatur nicht merklich. Die Beobachtungen (VIII A und IX 1) zeigen, daß durch rotes Licht Zustände 2 zerstört werden: 2—0 oder 2—1. Auch grünes Licht bewirkt Übergänge von 2 aus und wie aus der Anmerkung zur Tab. II hervorgeht, müssen es im wesentlichen Übergänge 2—0 sein, da sonst zwar eine obere Grenze, nicht aber eine fortschreitende Verminderung der Lichtsumme eintreten würde. Es liegt nahe, diesen Übergang mit der ausleuchtenden Wirkung grünen Lichtes (II C 2; VIII B 2) zu identifizieren. Ob rotes Licht auch den Zustand 1 zerstört, ist aus den bisherigen Beobachtungen nicht mit Sicherheit zu erkennen. (X 1 d) läßt sich auch deuten als Übergang 2—0 durch Rot für die becquerelgebildeten 2, (X 1 a) sowie (IV 1) lassen noch dieselbe Deutung zu, wenn man annimmt, daß das spontane Nachleuchten einen wesentlichen Teil der betreffenden Erscheinungen ausmacht. Eine präzise Entscheidung wäre leicht mittels Lichtsummenmessungen zu erbringen.

¹ Radiofluoreszenz!

² Daß die bei tiefer Temperatur gebildeten Zustände stabiler sind, gilt auch für die Absorptionszentren. Vgl. die Beobachtungen Experimenteller Teil, § 3.

Daß das Maximum der Erregungsverteilung im Grün liegt, zeigt (II 1 A, B, C) und auch (VIII A, B).

Da die Zerstörung von 1 durch rotes Licht in einem ziemlich geringen Maße zu erfolgen scheint, ist es wahrscheinlich, daß auch das Absorptionsmaximum von 1 in Grün liegt, über das Absorptionsmaximum von 2 läßt sich laut (II 2) und (VIII 2, A, B, C) und Anmerkung zur Tab. II nur so viel sagen, daß die Annahme, es liege in der Nähe von Grün, mit den Beobachtungen verträglich ist. Jedenfalls absorbieren beide Zustände in der Gegend von 550 ziemlich stark (im Einklang mit Fig. 8, welche somit zur Erklärung folgender Erscheinungen beiträgt: Absorption, Entfärbung, Erregung, Ausleuchtung, Dunkelreaktion). Die Schwächung des Momentanleuchtens durch Temperaturerniedrigung (VIII A 2, B 2) läßt sich erklären durch die zu erwartende Verschiebung des Absorptionsmaximum von 2 nach kurzen Wellen.¹ Da auch eine Verengung der Absorptionsbande zu erwarten ist, würde sich die in § 10, Nr. 4 vermutete Verschiedenheit in der Schwächung der durch Grün und der durch Rot bewirkten Fluoreszenz erklären.

§ 22. Das anomale Momentanleuchten; zwei Übergangsschemata.

Es ist nun noch der mehrmals erwähnte merkwürdige Unterschied zwischen den durch Rot ausleuchtbaren und den ausheizbaren Lichtsummen zu besprechen. Wir wollen hier die zweite Willkür des § 21 fallen lassen und sämtliche innerhalb unseres Schemas möglichen Deutungen besprechen, mit der einzigen Einschränkung, daß die durch Wärme bewirkten Emissionen dem gleichen Übergang zugeordnet werden wie die durch Licht bewirkten. (Erste Willkür des vorigen Paragraphen).

Es sind dies die folgenden: 1. die durch Wärme bewirkten Übergänge sind der Mehrzahl nach identisch mit dem emissiven Übergang, den die Rotbelichtung veranlaßt, jedoch erfolgen sie nicht emissiv (also Umkehrung von Lenard's Tilgung, siehe auch § 13 a). Diese Übergänge können 1—0 oder 2—0 oder 2—1 sein.

2. Die durch Wärme bewirkten Übergänge sind der Mehrzahl nach verschieden von dem durch Rot veranlaßten emissiven Übergang, also laut Einschränkung nicht emissiv. Hierfür kommen nur die Möglichkeiten in Betracht: Rot bewirkt 2—0, Wärme 2—1 oder Rot bewirkt 2—1, Wärme 2—0.

Alle diese Erklärungsmöglichkeiten sind mit allen bisher beobachteten Erscheinungen verträglich und widersprechen nicht den Vorstellungen, die man sich bisher über den Mechanismus der Lumineszenzerscheinungen gemacht hat.

Es kann kaum bezweifelt werden, daß die zweite Gruppe von Deutungsmöglichkeiten die plausiblere ist; dies war einer der Gründe, die uns veranlaßt haben, die Zuordnung von 1—0 zur Lumineszenz

¹ Siehe z. B. Gudden und Pohl, Zeitschr. f. Phys., 34, 249, 1925.

des Sylvins aus der Diskussion auszuschalten — trotzdem sie gerade hier einfach wäre, eben weil die zweite Gruppe der Deutungen wegfiel und nur eine einzige Möglichkeit übrig bliebe. Halten wir jedoch an dieser zweiten Gruppe fest und übertragen wir die im vorigen Paragraphen begründete Deutung für die Ausleuchtung durch Grün auch auf die Ausleuchtung durch Rot — was in Anbetracht dessen, daß die beiden Wirkungen sich wohl nur durch ihre Intensitäten unterscheiden, fast notwendig erscheint — so ergibt sich als eine der plausibelsten Deutungen der Lumineszenzerscheinungen beim Sylvin das folgende Schema.

Emissiv ist 2—0, nicht-emissiv 2—1, 1—0. Es bewirken:

Becquerelstrahlen: 0—1, 1—2 (0—2);

Wärme: 2—1, 1—0 (eventuell 2—0, aber seltener als 2—1);

Erregendes Licht¹: 1—2.

Ausleuchtendes Licht¹: 2—0 (1—0).

Die modellmäßige Bedeutung dieser Übergänge nach Przibram ist durch die Bemerkung in § 17 gegeben. Faßt man 2 als angeregten Zustand des K-Atoms auf, so ist die Deutung der Anomalie einfach die, daß infolge der Störung durch Wärmebewegung eher ein Zurückfallen des gehobenen Elektrons in seine Normalbahn eintritt, während ausleuchtendes Licht, vom angeregten K-Atom aufgenommen, seine Loslösung bewirkt und die Rückkehr zum Cl-Atom ermöglicht. Eine Schwierigkeit für diese Vorstellung würde, wenn er sich als reell erweist, der Übergang 1—0 durch Rot bilden. Wie er ohne Emission durch Erwärmung bewirkt wird, ist schon mehrmals erörtert worden (§ 17, letzter Absatz), und man müßte wohl annehmen, daß die durch rotes Licht bewirkte Änderung der Elektronenkonfiguration ebenso wie Wärme die Wirkung der chemischen Kräfte auszulösen vermag.

Diese Schwierigkeit fällt weg, wenn man der Emission den Übergang 2—1 zuordnet. Das Übergangsschema lautet dann:

Becquerelstrahlung: 0—1, 1—2 (0—2);

Wärme: 2—0, 1—0 (selten 2—1);

Erregendes Licht: 1—2;

Ausleuchtendes Licht: 2—1 (1—0).

Die Wirkung des roten Lichtes würde also genau der Ausleuchtung im gewöhnlichen Sinne entsprechen (durch Licht bewirkte Rückkehr in den Normalzustand) und die Nähewirkung der Wärme bestünde in der Abfangung eines Elektrons durch das Cl-Atom. Dieses zweite Schema ist somit wohl theoretisch befriedigender,

¹ Die Rolle von ausleuchtendem und erregendem Licht kann eventuell auch die Becquerelstrahlung übernehmen.

während das erste den Beobachtungen vielleicht etwas besser zu entsprechen scheint.

Eine strenge Entscheidung zwischen den verschiedenen Deutungen kann jedoch nur durch weitere Beobachtungen ermöglicht werden, und zwar: 1. Verfärbungs- und Entfärbungsbeobachtungen mit besonderer Rücksicht auf den Zusammenhang mit den Lumineszenzerscheinungen (siehe z. B. § 20, Entfärbung und Momentanleuchten). 2. Exakte Lichtmengen-(Lichtsummen-)Messungen.¹ Beide Gruppen sind nur dann Erfolg versprechend, wenn entweder die meßtechnischen Mittel bedeutend verfeinert werden oder die Bestrahlungsdosis wesentlich erhöht werden kann. Letzteres ist mit Radiumpräparaten kaum mehr möglich, da die hier verwendeten zu den stärksten überhaupt in Betracht kommenden gehören dürften; jedoch wird hier vielleicht durch Behandlung mit Kathodenstrahlen (etwa mit Hilfe der neuen » β -Strahlenröhren« von Coolidge) ein Fortschritt zu erreichen sein.

Aber auch mit solchen neuen Beobachtungen wird die gestellte Aufgabe nicht leicht lösbar sein,³ und eine Entscheidung wird erst gefällt werden können, wenn Erfahrungen und theoretische Vorstellungen herangezogen werden können, die auf ganz anderen Gebieten (z. B. Untersuchung des lichtelektrischen Primärstroms) gewonnen sind. — Diese werden entweder aus den hier diskutierten oder wenigstens erwähnten Möglichkeiten, die mit ihnen verträglich aussondern oder sie werden, wenn keine sich als brauchbar zeigt, mit ihnen die Grundlagen der im theoretischen Exkurs begonnenen Erörterungen als unrichtig erweisen.

Zusammenfassung.

Die Verfärbung von Sylvin unter dem Einfluß von Becquerelstrahlen wird messend verfolgt. Das Absorptionsmaximum liegt bei $550 \mu\mu$. Für diese Wellenlänge wird spontane und durch verschiedene

¹ Z. B. wird eine diesbezügliche Untersuchung der in der Anmerkung zu Tab. 2 verzeichneten Tatsache zu wichtigen Aufschlüssen führen.

² Anm. b. d. Korrektur. Vielleicht auch wird sich die Verwendung von aus der Schmelze erstarrten Krystallen als vorteilhaft erweisen, da diese, wie Herr Jahoda festgestellt hat, in manchen Fällen alle in Frage kommenden Erscheinungen in einem erhöhten Maße aufweisen. Eine nähere Untersuchung dieser Verhältnisse ist im Gang.

³ Ein Beispiel: Der naheliegende Schluß, daß durch Rot der Übergang 2—1 dann und nur dann bewirkt werde, wenn auch nach langer Rotbelichtung noch Grün erregend wirkt, ist unsicher, 1. weil auch der Übergang 2—0 neben 2—1 vorkommen kann, 2. weil vielleicht auch der Übergang 1—0 durch Rot bewirkt wird, 3. weil über den ausleuchtenden und zerstörenden Anteil der Grünbelichtung gegenüber dem erregenden nichts bekannt ist. Auch die Vergleichung der Lichtsummen nach verschiedenen Vorbehandlungen führt, selbst wenn man sie durch eine algebraische Darstellung übersichtlich gestaltet, meist nur bei stark vereinfachenden Annahmen zu eindeutigen Resultaten.

Lichtsorten beschleunigte Entfärbung untersucht. Aus den Beobachtungen lassen sich einige Schlüsse auf die Entstehungsweise der Absorptionszentren ziehen, welche in vollem Einklang mit Resultaten stehen, die auf ganz anderem Weg von K. Przibram gewonnen wurden.

Die Lumineszenzerscheinungen können nur qualitativ verfolgt und miteinander verglichen werden. Sylvin zeigt Radiolumineszenz und nach Becquerelbestrahlung »Thermolumineszenz« und Phosphoreszenz, insbesondere auch Erhöhung des Nachleuchtens sowie der ausleuchtbaren und ausheizbaren Lichtsummen durch kurzwelliges Licht. Zum Teil konnten diese Erscheinungen nur bei tiefer Temperatur beobachtet werden. — Außer diesen auch bei anderen Krystallen bekannten Lumineszenzen tritt beim Sylvin während roter Belichtung ein relativ sehr helles blaues Leuchten auf, dessen Lichtsumme die auf anderem Weg erreichbare erheblich übertrifft.

Um die Gesamtheit dieser Erscheinungen mit möglichst wenig unkontrollierter Willkür zu erklären, wird in einem theoretischen Exkurs versucht, die Grundlage der verschiedenen Deutungsmöglichkeiten sehr allgemein zu entwickeln. Diese Betrachtungen werden mit Hilfe einiger willkürlicher Einschränkungen zur Erklärung des Beobachtungsmaterials herangezogen, wobei sich zeigt, daß die bisher bekannten Tatsachen noch mehrere Deutungsmöglichkeiten offen lassen. Zwischen diesen wird erst auf Grund weiterer Beobachtungen oder unter Voraussetzung besonderer theoretischer Vorstellungen entschieden werden können.

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: 1926

Band/Volume: [135_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Urbach Franz

Artikel/Article: [Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 185. Über Lumineszenz und Absorption, insbesondere des mit Becquerelstrahlen behandelten Sylvins. 149-185](#)