Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

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

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Nr. 187

Zur Theorie der Verfärbung des Steinsalzes durch Becquerelstrahlen

Von

Karl Przibram

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. März 1926)

Im folgenden soll versucht werden, einen mathematischen, physikalisch deutbaren Ansatz für den Verfärbungsvorgang aufzustellen, der die in der vorhergehenden Arbeit mitgeteilten Messungen von M. Bělař[1] an Steinsalz wiederzugeben geeignet ist. Die ersten Schritte in dieser Richtung sind schon in einer früheren Arbeit M. Bělař's[2] getan, sie lassen sich aber auf Grund des jetzt vorliegenden reichlicheren Beobachtungsmaterials wesentlich weiterführen.

Vorausgesetzt wird zunächst, daß der gemessene Absorptionskoeffizient (Absorptionskonstante) der Anzahl der gefärbten Teilchen (Farbzentren) n proportional ist, so daß die von M. Bělař erhaltenen Kurven die zeitliche Änderung dieser Farbzentrenzahl geben.

Der erste Blick auf die Kurven legt den Versuch nahe, sie durch die Formel

$$n = n_\infty (1 - e^{-\beta t}) \tag{1}$$

darzustellen. Daß dies in erster grober Annäherung möglich ist, hatte M. Bělař schon festgestellt. Es frägt sich nun, wie dieser Ausdruck physikalich zu deuten ist. Ganz verschiedene Differentialansätze führen auf jenen Integralausdruck. Es kann aber gezeigt werden, daß insbesondere die experimentell gefundene Abhängigkeit des Sattwertes n_∞ der Verfärbung von der Bestrahlungsintensität J eine Reihe von Ansätzen auszuschließen gestattet.

Ansatz I. Die Erreichung eines Sattwertes ist dadurch bedingt, daß nicht die Gesamtheit der von der Strahlung getroffenen Teilchen des Körpers, sondern nur ein relativ kleiner Teil n_0 derselben, etwa die Molekel einer Verunreinigung, gefärbt werden kann. Dieser Ansatz $\frac{dn}{dt} = B(n_0 - n)$ liefert ohne weiteres obigen Ausdruck (1);

[1] M. Bělař, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung, Nr. 186.
[2] M. Bělař, Wiener Ber. (IIa) *132*, 45, 1923.

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

allein n_∞ ist dann gleich n_0, der Zahl der überhaupt verfärbbaren Teilchen, und daher von der Bestrahlungsintensität unabhängig, was der Erfahrung widerspricht.

Ansatz II. Der Sattwert wird dadurch erreicht, daß außer der Verfärbung auch eine Entfärbung stattfindet. Die Zahl der im Zeitelement dt entfärbten Teilchen kann der Zahl n der Farbteilchen proportional gesetzt werden. Die Differentialgleichung lautet, wenn die Zahl der gefärbten Teilchen immer klein ist gegen die Gesamtzahl der Teilchen[1]

$$\frac{dn}{dt} = A - Bn, \tag{2}$$

ihr Integral

$$n = \frac{A}{B}(1 - e^{-Bt}). \tag{3}$$

Es sind hier mehrere Fälle zu unterscheiden. Zunächst werde A der Bestrahlungsintensität proportional gesetzt; $A = \alpha J$, eine Annahme, die wohl stets zulässig sein wird. Über B können aber verschiedene Annahmen gemacht werden.

Ansatz IIa. B sei von J unabhängig. Dann ist $n_\infty = \frac{\alpha J}{B}$, proportional der Intensität, was nicht zutrifft. Auch folgt aus diesem Ansatze, daß die Substanz sich bei Abwesenheit von Strahlung entfärben muß nach der Gleichung $n = n_0 e^{-Bt}$ (Dunkelreaktion), was bei dem untersuchten Steinsalz nur in sehr geringem Maße der Fall ist.

Ansatz IIb.[2] Auch B ist J proportional, $B = \beta_1 J$. Dann wird $n_\infty = \frac{\alpha}{\beta_1}$, also wieder von der Intensität unabhängig, im Widerspruch mit der Erfahrung. Wie schon in der ersten Arbeit von M. Bělař hervorgehoben worden war, müssen A und B verschiedene Funktionen von J sein.

Ansatz IIc. Es findet sowohl eine J proportionale Entfärbung wie auch eine Dunkelreaktion statt:

$$\frac{dn}{dt} = dJ - n(\beta, J + \delta);$$
$$n_\infty = \frac{\alpha J}{\beta, J + \delta}.^{3} \tag{4}$$

[1] Will man diese Beschränkung fallen lassen, so sind die folgenden Ansätze mit Ansatz I zu kombinieren, was weiter keine Schwierigkeiten macht.

[2] Die entfärbende Wirkung der verfärbenden Strahlung selbst hat zuerst B. Gudden berücksichtigt in einer Untersuchung über die pleochroitischen Höfe (Zeitschr. f. Krystall. *56*, 422. 1921).

[3] Zu demselben Ausdruck führt die Kombination der Ansätze I und IIa:

$$n_\infty = \frac{\alpha J n_0}{\alpha J + \delta}.$$

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

Letztere Gleichung kann in der Form geschrieben werden:

$$\frac{J}{n_\infty} = \frac{\beta_1}{\alpha} J + \frac{\delta}{\alpha}. \tag{5}$$

Diese Beziehung ist bei Steinsalz nicht erfüllt: wird $\frac{J}{n_\infty}$ als Funktion von J aufgetragen, so ergibt sich keine Gerade und die Kurve (Fig. 1) geht sehr nahe an den Nullpunkt heran, d. h. δ ist bei den großen Intensitäten zu vernachlässigen.

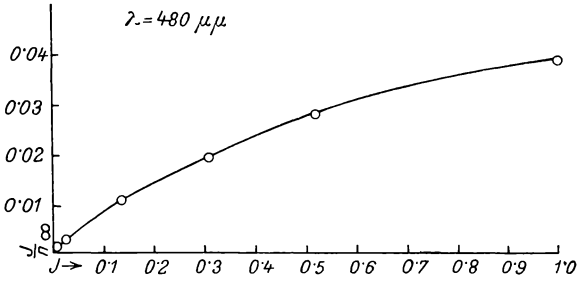

Fig. 1.

Trägt man n_∞, beziehungsweise $\frac{1}{n_\infty}$ als Funktion von J auf, so findet man für die größeren Intensitäten in erster grober Annäherung eine lineare Beziehung (Fig. 2):[1]

$$n_\infty = c_1 (1 + \gamma J) \tag{6}$$

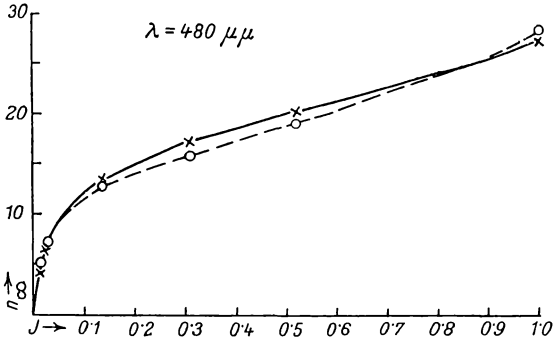

Fig. 2.

und, in besserer Annäherung (siehe die Aufwärtskrümmung der n_∞-J-Kurven, die aber im Hinblick auf die Unsicherheit gerade

[1] Daß auf Fig. 3 der vorhergehenden Mitteilung von M. Bělař der höchste Punkt ($J = 1$, $\lambda = 440$ μμ) wesentlich tiefer liegt, als aus dem Verlaufe der anderen Kurven zu erwarten wäre, ist vielleicht nur auf die Schwierigkeit seiner Bestimmung zurückzuführen: die Messung solch' hoher Absorptionen, besonders im lichtschwachen Violett, ist mit dem Glan'schen Spektrophotometer nicht leicht.

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

der stärksten Intensität vielleicht nicht reell ist,

$$\frac{1}{n_\infty} = c_2 (1 - \gamma J). \tag{7}$$

Letzterer Ausdruck folgt aus folgendem

Ansatz IId. $$\frac{dn}{dt} = \alpha J - \beta_1 J (1 - \gamma J) n, \tag{8}$$

$$n_\infty = \frac{\alpha}{\beta_1 (1 - \gamma J)}. \tag{9}$$

Der Ansatz bedeutet, in Worten ausgedrückt, folgendes: von den Farbteilchen werden nicht alle durch die Strahlung entfärbt, sondern ein der Bestrahlungsintensität J proportionaler Bruchteil bleibt von der Entfärbung verschont.[1]

Der Ansatz IId kann, falls γ eine Konstante sein soll, nur eine Annäherung für kleine Werte von γJ sein und muß für

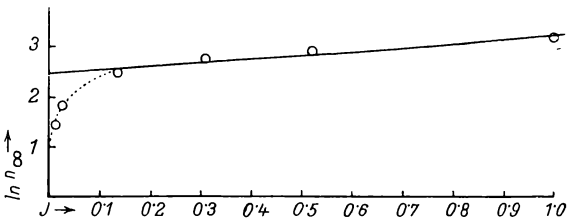

Fig. 3.

größere Werte versagen, da er für $\gamma J = 1$, $n_\infty = \infty$ ergeben würde. Es liegt nahe als weitere Annäherung statt $1 - \gamma J$ den Ausdruck $e^{-\gamma J}$ einzuführen:

Ansatz IIe.

$$\frac{dn}{dt} = \alpha J - \beta_1 J e^{-\gamma J} n; \tag{10}$$

$$n = \frac{\alpha}{\beta_1} e^{\gamma J} (1 - e^{-\beta_1 e^{-\gamma J} J t}); \tag{11}$$

$$n_\infty = \frac{\alpha}{\beta_1} e^{\gamma J} \quad \text{oder} \quad ln\, n_\infty = ln \frac{\alpha}{\beta_1} + \gamma J. \tag{12}$$

Letztere Beziehung ist bis auf die zwei kleinsten Intensitäten gut erfüllt (Fig. 3). Der Ansatz IIe läßt aber noch eine weitere Prüfung zu.

[1] Auffallend an diesem und den folgenden Ansätzen ist der Umstand, daß der Bruchteil der Farbteilchen, der entfärbt wird, eine Funktion der Intensität J und nicht der Dosis Jt ist. Es läßt sich zeigen, daß die naheliegendsten Ansätze, welche die Zahl der stabilisierten Zentren mit der Dosis in Zusammenhang bringen, nicht zum Ziele führen.

Nach Ansatz IIe ist der für den Anstieg der Verfärbung maßgebende Exponent $\beta = \beta_1 e^{-\gamma J} J$, oder $ln \frac{\beta}{J} = ln \beta_1 - \gamma J$.

Nun konnten grob angenäherte Werte von β aus den Messungsergebnissen M. Bělař's berechnet werden. Diese Werte von β (in Fig. 4 mit • bezeichnet) wurden benutzt um ihnen naheliegende Werte zu bestimmen (⊗ Fig. 4), die obiger linearen Beziehung zwischen $ln \frac{\beta}{J}$ und J genügen, wobei die Neigung der Geraden γ denselben Wert haben muß wie bei $ln\, n_\infty$. Mit diesen neuen β-Werten und den gemessenen Werten für n_∞ wurden die Anstiegskurven berechnet. Sie sind in den Figuren 1 und 2 der Arbeit

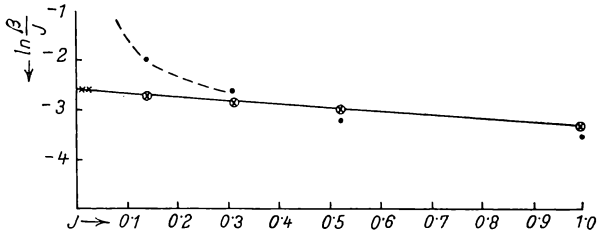

Fig. 4.

M.Bělař's punktiert eingezeichnet, wobei aber schon die im folgenden Ansatze IIf eingeführte Dunkelreaktion berücksichtigt ist, und geben den Verlauf der gemessenen Werte (mit Ausnahme des ersten Anstieges) hinreichend wieder.

Die Werte der Konstanten sind:

λ $\mu\mu$	γ	β_1	α
440	0·55	0·078	1·45
480	0·8	0·082	1·00
500	0·8	0·081	0·57
560	0·66	0·048	0·21
600	0·8	0·047	0·13
670	0·7	0·045	0·079

Zeiteinheit ist hiebei der Tag; die Intensität ist in relativem Maß gegeben, wobei die Einheit $10 \cdot 4 \frac{mg\,Ra}{mm^2}$ entspricht. n ist gemessen durch den Absorptionskoeffizienten μ ($i = i_0 e^{-\mu d}$), d in cm. Während β_1 und α einen charakteristischen Gang mit der Wellenlänge zeigen, ist dies bei γ nicht der Fall. Möglicherweise sollte γ von λ unabhängig sein und wären die Schwankungen nur auf die Meßfehler und Unsicherheiten der Berechnung zu schieben. In der Abnahme von β mit wachsendem λ drückt sich die Tatsache

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

aus, daß der Sattwert für langwelliges Licht langsamer erreicht wird als für kurzwelliges, so daß die Absorptionsmaxima mit zunehmender Verfärbung breiter werden.

Ansatz IIf. Der Ansatz IIe läßt sich mit IIc vereinigen unter Berücksichtigung einer Dunkelreaktion:

$$n_\infty = \frac{\alpha J}{\beta' J e^{-\gamma J} + \delta},$$

oder (13)

$$ln\left(\frac{n_\infty}{\alpha} - \frac{\delta}{J}\right) = ln\,\beta' - \gamma J.$$

Die Annahme einer, wenn auch sehr langsam verlaufenden Dunkelreaktion bei dem untersuchten Steinsalz erklärt das Versagen des Ansatzes bei den schwächsten Intensitäten. Setzt man $\delta = 0{\cdot}002$, was einer Halbierungszeit der Dunkelreaktion von rund einem Jahr entspricht, so ist, wie Fig. 4 (die mit × bezeichneten Punkte) zeigt, die lineare Beziehung durchwegs hinreichend erfüllt. Mit diesem Wert von δ und den früher angegebenen Konstanten ergeben sich die folgenden, in Fig. 2 mit ○ eingezeichneten Sattwerte der Verfärbung für $\lambda = 480\,\mu\mu$:

J	n_∞ ber.	n_∞ beob.
1	28·3	27·0
0·52	18·9	20·0
0·31	15·6	17·0
0·137	12·6	13·5
0·024	7·2	6·5
0·012	5·17	4·2

Hiebei ist schon die im Ansatz IIg behandelte Korrektur wegen des raschen Anfangsanstieges eingeführt, die bei der Berechnung des Sattwertes nicht viel ausmacht. Wie man sieht, wird die Abhängigkeit des Sattwertes von der Intensität im ganzen Beobachtungsgebiete recht gut wiedergegeben. Durch entsprechende Wahl der Konstanten wäre noch bessere Übereinstimmung zu erzielen, doch lohnt ein kompliziertes Ausgleichsverfahren im Hinblick auf die geringe Genauigkeit der Messungen wohl kaum die Mühe.

In der Tat haben nun die Beobachtungen von M. Bělař eine Dunkelreaktion des Steinsalzes ergeben, die für die hier betrachtete Wellenlänge 480 $\mu\mu$ und mit Ausschluß der stärksten Intensität, bei der eine merkliche Abnahme der Verfärbung während dreier Monate nicht festzustellen war, im Mittel ein δ von 0·0024 liefert; anscheinend verläuft sie bei den kleineren Intensitäten rascher als bei den größeren (Stabilisierung!).

Es wurde schon anfangs bemerkt, daß der Anstieg der Verfärbung nicht streng durch eine einzige e-Potenz darstellbar ist.

Der Anfangsanstieg erfolgt durchwegs rascher als einer einfachen e-Potenz entspräche. Auch die Messungen F. Urbach's[1] an Sylvin zeigen, daß Zentren sehr verschiedener Dauer gleichzeitig vorhanden sind. Der nächste Schritt muß sein, zwei Zentrenarten mit verschiedenen Konstanten einzuführen, also zu setzen:

Ansatz IIg.

$$n = \frac{\alpha_1}{\beta_1} e^{\gamma_1 J} (1 - e^{-\beta_1 e^{-\gamma_1 J} J t}) + \frac{\alpha_2}{\beta_2} e^{\gamma_2 J} (1 - e^{-\beta_2 e^{-\gamma_2 J} J t}). \quad (14)$$

Die Betrachtung der Meßresultate M. Bělař's legt nun die Annahme nahe, daß bei Steinsalz ein Teil, und zwar ein kleiner Teil der Zentren sich sehr rasch verfärbt, so rasch, daß die Verfärbung, im Maßstabe der Figuren betrachtet, so gut wie momentan erfolgt. Es wurde deshalb versucht, die Kurven so darzustellen, daß für die raschveränderlichen Zentren der Sattwert sofort erreicht wird, während für die langsamen Zentren die früher berechneten Konstanten β_1 und γ gelten sollen. Es wurde weiter angenommen, daß auch der Sattwert der raschen Zentren in seiner Abhängigkeit von der Intensität durch einen Ausdruck $C e^{\gamma J}$ gegeben ist, wobei γ denselben Wert hat, wie für die langsamen Zentren. Es wird also:

$$\text{Ansatz IIg}'. \quad n = C e^{\gamma J} + \frac{\alpha}{\beta_1} e^{\gamma J} (1 - e^{-\beta_1 e^{-\gamma J} J t}). \quad (15)$$

Es wurde zunächst der Sattwert der kurzlebigen Zentren für Intensität 1 und $\lambda = 480\,\mu\mu$ gleich $2 \cdot 5$ angenommen und für die anderen Intensitäten aus der Beziehung $n_{k\infty} = C e^{\gamma J}$ berechnet. Diese $n_{k\infty}$ wurden vom Gesamtsattwert n_∞ abgezogen; die n-Werte wurden mit den früher gefundenen β berechnet und hiezu die entsprechenden Konstanten $n_{k\infty}$ addiert. Wie die Figur 2 in der Arbeit von M. Bělař (ausgezogene Kurve) zeigt, ergibt sich so eine befriedigende Darstellung des Verlaufes; auch bei den zwei schwächsten Intensitäten ist die Übereinstimmung wesentlich gebessert, doch gewinnt man den Eindruck, daß hier noch eine oder mehrere mittlere Zentrenarten eingeführt werden müßten. Bei den zwei kleinsten Intensitäten ist hier auch der Einfluß der Dunkelreaktion berücksichtigt.[2] Im Falle der längeren Wellen ist die Einführung kurzlebiger Zentren unnötig — siehe die Fig. 1 in der Arbeit von M. Bělař, in der die Kurven ohne diese Korrektur eingezeichnet sind und für die längeren Wellen von Anfang an gut passen. Es stimmt dies mit der weiter unten gemachten

---

[1] F. Urbach, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 185.

[2] Welche Schlüsse aus dieser Theorie in bezug auf die in der Natur vorkommenden radioaktiven Verfärbungen zu ziehen sind, soll in einer späteren Mitteilung erörtert werden. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß im Falle des Fehlens einer Dunkelreaktion n_∞, der Sattwert der Verfärbung, bei auf Null abnehmender Bestrahlungsintensität J endlich bleibt, gleich $\frac{\alpha}{\beta_1}$.

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

Bemerkung überein, daß kurzlebige Zentren weniger langwelliges Licht absorbieren als langlebige.

Es muß noch bemerkt werden, daß die Art, wie die kurzlebigen Zentren hier eingeführt werden, rein provisorisch ist, da das Beobachtungsmaterial zu einer genaueren Berechnung nicht hinreicht.

Voraussetzung für den Vergleich mit dem Experiment ist die naheliegende Annahme, daß der Absorptionskoeffizient proportional ist der Anzahl n der Farbteilchen (Zentren), was jedoch nicht zutreffen muß, da eine Veränderung der Zentren eintreten könnte. Dies ist eine weitere Quelle der Unsicherheit. Insbesondere der Umstand, daß der Anstieg der Absorption für verschiedene Wellenlängen verschieden ist, könnte auf zweierlei Arten gedeutet werden. Da unsere Koeffizienten β nur als beiläufige Durchschnittswerte eingeführt wurden, und man überdies in manchen Fällen zur Annahme verschieden rasch verwandelbarer Zentren gezwungen ist, so könnte angenommen werden, daß diese verschiedenen Zentren verschiedene Absorptionsspektren besitzen, daß insbesondere die langsamen Zentren mehr gelb und rot absorbieren als die rascheren. Damit steht in Übereinstimmung, daß nach Beendigung der Radiumbestrahlung beim Belichten die Farbe des gelb verfärbten Steinsalzes sich gegen grau verschiebt,[1] da die am langsamsten sich verändernden Zentren übrigbleiben, die keine so große Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge aufweisen wie die rascher verwandelten. Freilich ist damit nicht alles erklärt, da ja beim Belichten des stark verfärbten Salzes eine absolute, nicht nur eine relative Zunahme der Absorption in Gelb und Rot eintritt.[2] Dies könnte gedeutet werden als eine Umwandlung der labileren Zentren in stabilere durch Belichtung (wie auch durch Erwärmen), die nach der eben erörterten Annahme die langen Wellen stärker absorbieren.

Es besteht aber noch eine zweite Möglichkeit, die stärkere Zunahme der Absorption längerer Wellen mit zunehmender Dosis und das Grauwerden im Lichte zu erklären:

Nach Gyulai[3] nimmt bei der lichtelektrischen Erregung des verfärbten Steinsalzes die Absorption für die längeren Wellen zu, für die kürzeren ab. Das allmähliche Nachrücken der Absorption im langwelligen Gebiet bei zunehmender Strahlendosis könnte gedeutet werden als zunehmende »Erregung« der durch die Radiumbestrahlung gebildeten Zentren infolge dieser Bestrahlung und die Graufärbung im Licht ebenfalls als zunehmende Erregung, in diesem Falle durch das Licht. Der früher erwähnte Umstand, daß im Licht eine absolute Zunahme der Absorption in Rot und Gelb stattfindet,

---

[1] Schon von E. Goldstein. Berl. Ber. 1894, 987, Wied. Ann. *60*, 495, 1895, an dem mit Kathodenstrahlen verfärbten NaCl festgestellt.

[2] K. Przibram und M. Bělař, Wiener Ber. (IIa) *132*, 266, 1924.

[3] Z. Gyulai, Zeitschr. f. Phys. *33*, 251, 1925, vgl. auch B. Gudden und R. Pohl, ebenda *34*, 249, 1925.

läßt diese Deutung sogar als die einfachere erscheinen. Auch haben neuere Beobachtungen ergeben, daß das am Lichte grau gewordene Steinsalz beim Erwärmen unter Lichtemission wieder gelb wird. Indessen bleibt das durch Erwärmen des graugewordenen Salzes gewonnene Gelb deutlich von dem rötlicheren des frisch verfärbten Salzes verschieden. Auch zeigen eigene Versuche, daß von zwei gleich bestrahlten Stücken, von denen eines im Dunkeln, das andere bis zum Gräulichwerden im Licht gehalten wird, beim langsamen Heizen wohl das erstere, nicht aber das letztere ein den erregten Zentren zuschreibbares, rasch verlöschendes Anfangsleuchten zeigt, das vom Entfärbungsleuchten deutlich getrennt ist. Dafür, daß vielleicht beide Deutungen gleichzeitig richtig sind, spricht der Umstand, daß das gelbverfärbte Steinsalz bei sehr langem Liegen auch im Dunkeln mehr grau zu werden scheint, was sich auch in den Messungen M. Bělař ausdrückt. Die Zunahme der Absorption in Rot und Gelb im Dunkeln wäre als spontane Bildung von Na-Atomkomplexen zu deuten.

In einer Reihe von anderen Fällen zeigt sich deutlich das Übrigbleiben stabiler Farbzentren bei der Entfärbung, sei es im Licht oder im Dunkeln: die Entfärbung im Licht kann nur am Anfang annähernd durch eine einfache e-Potenz dargestellt werden, die Absorption erreicht bald einen Wert, der sich nur sehr langsam ändert.[1]

Das Auftreten von Zentren mit verschiedenen Absorptionsspektren und mit verschiedener Lebensdauer macht die theoretische Behandlung des Falles notwendig, daß eine Zentrenart (n_1) sich in eine andere (n_2) mit anderen Eigenschaften verwandelt. Aus den Differentialgleichungen

Ansatz III.

$$\frac{d n_1}{d t} = A - B_1 n_1; \tag{16}$$

$$\frac{d n_2}{d t} = C_2 n_1 - B_2 n_2; \tag{17}$$

folgt

$$n_1 = \frac{A}{B_1} (1 - e^{-B_1 t}); \tag{18}$$

$$n_2 = C_2 A \left(\frac{1}{B_1 (B_1 - B_2)} e^{-B_1 t} - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{B_2 (B_1 - B_2)} e^{-B_2 t} + \frac{1}{B_1 B_2} \right); \tag{19}$$

---

[1] Qualitativ hat dies bereits Doelter (Wiener Ber. [1] *129*, 24, 1920) für verschiedene Mineralien gefunden. Messungen siehe bei M. Bělař (Fluorit) und F. Urbach (Sylvin). Über das hieher gehörige Verhalten des madagassischen Kunzits siehe St. Meyer und K. Przibram, Wiener Ber. (IIa) *131*, 429, 1922.

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

$$n = n_1 + n_2 = \frac{A}{B_1}\left(1 + \frac{C_2}{B_2}\right) - \frac{A}{B_1}\left(1 + \frac{C}{B_2 - B_1}\right) e^{-B_1 t} + \\ + \frac{C_2 A}{B_2 (B_2 - B_1)} e^{-B_2 t}, \tag{20}$$

$$n_\infty = \frac{A}{B_1}\left(1 + \frac{C_2}{B_2}\right). \tag{21}$$

Für $C_2 \ll B_2$ wird wieder $n_\infty = \frac{A}{B_1}$, wie bei Ansatz II.

Der Ansatz läßt sich unschwer auf beliebig viele Zentrenarten verallgemeinern.

Wie zuerst Herr F. Urbach bemerkt hat, gibt der aus Ansatz III folgende Ausdruck (21) für n_∞ eine Deutung der durch das Experiment mit gewisser Annäherung gegebenen Beziehung (6): $n_\infty = C_1 (1 + \gamma J)$. Es ist nur erforderlich C_2 der Intensität proportional und B_2 von ihr unabhängig anzunehmen, also die Entfärbung der zweiten Zentrensorte nur durch Dunkelreaktion erfolgen zu lassen ($B_2 = \delta_2$), so daß

$$\frac{C_2}{B_2} = \frac{k J}{\delta_2}; \quad \frac{k}{\delta_2} =$$

Man müßte also annehmen, die Farbteilchen würden durch die weitere Bestrahlung teils entfärbt, teils in einem anderen Zustand übergeführt, aus welchem sie nicht durch Bestrahlung, wohl aber spontan wieder in den farblosen Zustand zurückkehren. Eine Übereinstimmung mit den beobachteten Anstiegskurven wäre bei der großen Zahl der Konstanten wohl zu erzielen, erforderte aber eine mühsame Berechnung, die im Hinblick auf die Unsicherheit der Grundlagen noch kaum gerechtfertigt erscheint. Es sei nur auf die Möglichkeit hingewiesen, daß auf diesem Wege die Annahme einer besonderen Art kurzlebiger Zentren vielleicht überflüssig werden könnte.

Im Ansatz III ist noch nicht berücksichtigt, daß die Zentren 2 wieder in Zentren 1 zurückverwandelt werden könnten. Dieser Vorgang wird gerecht der

Ansatz IV:

$$\frac{d n_1}{d t} = A - B_1 n_1 + C_1 n_2; \tag{22}$$

$$\frac{d n_2}{d t} = C_2 n_1 - B_2 n_2. \tag{23}$$

Dies liefert:

$$n_1 = K_0 + K_1 e^{-\lambda_1 t} - K_2 e^{-\lambda_2 t}; \tag{24}$$

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

$$n_2 = \frac{1}{C_1} \left[K_1 (B_1 - \lambda_1) e^{-\lambda_1 t} - K_2 (B_1 - \lambda_2) e^{-\lambda_2 t} + \right.$$
$$\left. + K_0 B_1 - A\right]; \qquad (25)$$

$$n_\infty = n_{1\infty} + n_{2\infty} = K_0 + \frac{1}{C_1} [K_0 B_1 - A], \qquad (26)$$

wo $$K_0 = \frac{A B_2}{\lambda_1 \lambda_2}, \; K_1 = \frac{A}{\lambda_2 - \lambda_1} \left(1 - \frac{B_2}{\lambda_1}\right), \; K_2 = K_0 + K_1, \qquad (27)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2} [B_1 + B_2 + \sqrt{(B_1 + B_2)^2 - 4 (C_1 C_2 - B_1 B_2)}], \qquad (28)$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} [B_1 + B_2 - \sqrt{(B_1 + B_2)^2 - 4 (C_1 C_2 - B_1 B_2)}]. \qquad (29)$$

Es wäre verlockend, die Gleichung (25) für n_2 zur Wiedergabe der Radiolumineszenzhelligkeit zu verwenden (Helligkeit prop. $C_1 n_2$), da sie an die früher[1] angegebene Gleichung für die Radiolumineszenz des Fluorits erinnert. Allein es läßt sich leicht zeigen, daß die Gleichung kein Maximum bei endlichem t ergibt, wie der Verlauf der Lumineszenz erfordert. Wohl aber ist im Auge zu behalten, daß die Gleichung (24) für n_1 ein Maximum möglich erscheinen läßt. Man gelangt so zu folgender Vorstellung: der mit (2) bezeichnete Zustand ist nicht der erregte, der zur Lichtemission führt, sondern ein anderer, aus dem entweder Entfärbung oder Rückkehr in den Zustand 1 stattfindet. Die zur Lichtemission führende Erregung ist stets der Zahl n_1 proportional. Beim Steinsalz würden hiefür nicht so sehr die langsamen als die rasch veränderlichen Teilchen in Betracht kommen, die den Anfangsanstieg der Verfärbung bewirken: rascher Anstieg der Helligkeit und rasche Ermüdung.[2]

Hiemit dürften die wichtigsten einfacheren Ansätze, die für die Verfärbung in Betracht kommen, erledigt sein. Es sei jetzt noch — mit allem Vorbehalt — auf eine Möglichkeit hingewiesen, den Ansatz IIe, nämlich $B = \beta_1 J e^{-\gamma J}$, physikalisch zu deuten. Man betrachte ein Na-Ion mit seinen benachbarten Cl-Ionen. Wird ein Cl-Ion von einem hinreichend großen Quant getroffen, so geht sein Elektron auf das Na-Ion über: Färbung. Wird das Na-Atom (Farbteilchen) von einem Quant getroffen, so wird das Elektron wieder abgespalten und geht zum Cl-Atom und das Spiel kann von neuem beginnen. Wenn die Zeit,

---

[1] K. Przibram und E. Kara-Michailova. Wiener Ber. (IIa) *132*, 285, 1923.

[2] K. Przibram, Phys. Zeitschr. *25*, 640, 1924, Wiener Ber. (IIa) *134*, 245, 1925. Bei dieser Gelegenheit sei noch die Frage aufgeworfen, ob die Ermüdung der Lumineszenz mit Zunahme der Zahl der Farbzentren nicht zum Teil in Beziehung zu bringen ist mit der Abnahme der Lumineszenzhelligkeit der Phosphore beim Überschreiten einer optimalen Menge aktiven Metalles und der fluoreszierenden Lösungen bei wachsender Konzentration.

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

die zur Entfärbung, d. h. zur Abspaltung des Elektrons vom Na-Atom notwendig ist, unendlich klein ist, so wird nie eines der Nachbar-Chlorionen früher von einem zweiten Quant getroffen, ehe das Na-Atom entfärbt ist. Erfordert aber die Entfärbung eine endliche Zeit, so kann der Fall eintreten, daß noch vor das Elektron durch einen Quantentreffer vom Na-Atom ganz abgespalten ist, ein Chloratom wieder getroffen wird, dessen Elektron dann zum Na-Teilchen gelangt, das noch nicht ganz seines Elektrons beraubt ist. Ist dieses Elektron schließlich ganz abgegeben worden, so ist unterdessen das neue Elektron schon an seine Stelle getreten, das Na-Teilchen geht nicht durch den farblosen Ionenzustand hindurch, figuriert daher in unserer Differentialgleichung als nicht entfärbt. Entfärbt wird nur ein Bruchteil der vorhandenen Farbteilchen, der proportional ist der Wahrscheinlichkeit, daß der Komplex Na-Atom samt den umgebenden Chlorionen von einem Quant einmal und nur einmal innerhalb jener Zeit Δt getroffen wird, die zur Entfärbung, d. h. zur vollständigen Entfernung des Elektrons vom Na-Atom erforderlich ist. Diese Wahrscheinlichkeit ist nach M. Blau und Altenburger[1] prop. $J \Delta t e^{-k J \Delta t}$. Ist nun Δt so klein, daß sich während dieser Zeit die übrigen Größen unserer Gleichung nicht ändern, so kann diese wie früher behandelt werden, d. h. Δt kann zu den zeitunabhängigen Koeffizienten β_1 und γ hinzugenommen werden, womit obiges Resultat erhalten wird. Das Unterbleiben der Entfärbung bei zwei Quantentreffern innerhalb Δt kann auch so gedeudet werden, daß das durch den ersten Treffer »angeregte« Atom seine Energie an das durch den zweiten Treffer mit ihm in Berührung kommende Elektron abgibt und so in den Normalzustand zurückkehrt, ohne sein Valenzelektron zu emittieren.

Wie dem auch sei, jedenfalls setzt das Heranziehen der entfärbenden Wirkung der Becquerelstrahlen selbst zur Erklärung des Verfärbungsverlaufes ein zweimaliges Getroffenwerden eines Farbzentrums durch ein Strahlenquant voraus, und so wird eine Abschätzung der Wahrscheinlichkeit eines derartigen Doppeltreffers nötig, die sich leider nicht exakt ermitteln läßt. Zieht man nur die härteren β-Strahlen als färbend in Betracht und nimmt man an, daß sie in $0 \cdot 2\,cm$ Salz vollständig absorbiert werden, so kann man den Bruchteil der von einem primären β-Teilchen getroffenen Ionen der einen Art auf folgende Weise abschätzen:[2]

[1] M. Blau und K. Altenburger, Zeitschr. f. Phys. *12*, 315, 1923. Die Anwendung der Dessauer-Blau-Altenburger'schen Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen auf den Verfärbungsprozeß des Steinsalzes ergibt dasselbe Resultat wie Ansatz I, genügt also nicht, doch können sie mit Ansatz IIa vereinigt werden; es ergibt sich $n_\infty = \dfrac{\alpha' n_0}{\alpha' + \beta_1 e^{-\gamma J}}$, $n_0 = \alpha$ gesetzt werden kann. Der Ausdruck unterscheidet sich nur durch die unwesentliche additive Konstante α' im Nenner von dem früher abgeleiteten, Gleichung (12).

[2] Vgl. auch die erste Schätzung bei St. Meyer und K. Przibram, Wiener Ber. (IIa) *123*, 662, 1914.

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

Die Zahl der von 1 *g* Ra ausgesandten harten β-Strahlen ist von der Größenordnung 10^{10} pro sek. Im Abstand von 1 *cm* gehen durch 1 cm^2 von diesen rund $\frac{1}{12}$, also größenordnungsmäßig 10^9 pro sek oder rund 10^{14} pro Tag. Da aber zur Verfärbung erfahrungsgemäß ein viel kleineres Quant (Ultraviolett, zirka 200 μμ ~ 6 Volt) als das der β-Strahlen (zirka 10^6 Volt) genügt, so vermag ein primäres β-Teilchen durch Sekundärstrahlung eine ganze Reihe von Teilchen zu färben, nämlich $\frac{\beta\text{-Quant}}{UV\text{-Quant}}$ oder schätzungsweise $\frac{10^6}{6} = 0 \cdot 17 . 10^6$. Im Tag können daher $0 \cdot 17\ 10^{20}$ Teilchen gefärbt werden. In der 1 cm^2 breiten Schichte von 0·2 *cm* Dicke, in der die β-Strahlen gänzlich absorbiert werden, sind $4 \cdot 4 . 10^{21}$ Ionen eines Vorzeichens vorhanden; es werden daher von diesen $\frac{0 \cdot 17\ 10^{20}}{44 . 10^{20}}$ verfärbt, das sind rund 0·4%. Zur Entfärbung stehen aber mehr Quanten (etwa dreimal so viel) zur Verfügung, da hiezu ein kleineres Quant (sichtbares Licht) genügt als zur Färbung, in einem Tag also hinreichend um 1·2% aller Teilchen einer Art zu treffen. Diese Quanten werden sich rein zufällig über die schon getroffenen (gefärbten) und nicht getroffenen Teilchen verteilen, so daß von ersteren in einem Tag ebenfalls rund 1% nocheinmal, entfärbend, getroffen werden. Die Zahlen erniedrigen sich ein wenig, wenn die nicht vollständige Raumerfüllung durch die Ionen in Betracht gezogen wird. Dagegen ist die γ-Strahlenwirkung hier noch gar nicht berücksichtigt. Es sei noch bemerkt, daß man zu einer ähnlichen Schätzung der Doppeltrefferwahrscheinlichkeit gelangt, wenn man die Gesamtenergie der β-Strahlen von 1 *g* Ra zu etwa

$$5 \frac{\text{cal}}{\text{Stunde}}^{1} = 0 \cdot 58 . 10^5 \frac{\text{Erg}}{\text{sek}}$$

annimmt. In 1 *cm* Abstand ergibt dies $5 . 10^3 \frac{\text{Erg}}{\text{sek}}$ auf das Quadratzentimenter, entsprechend $1 \cdot 5 . 10^{15}$ Quanten roten Lichtes. Nimmt man an, daß etwa die Hälfte der β-Strahlung im Präparat und seiner Glashülle absorbiert wird, so bleiben $7 \cdot 10^{14}$ Quanten pro sek zur Entfärbung verfügbar oder $6 . 10^{19}$ pro Tag, gegenüber $3 . 1 \cdot 7\ 10^{19} = 5 \cdot 1 . 10^{19}$ nach der vorhergehenden Schätzung.

Man sieht jedenfalls, daß bei Verfärbungsprozessen, die sich unter beiläufig den hier angenommenen Verhältnissen erst nach Monaten einen Sattwert der Verfärbung nähern, die Doppeltreffer

---

[1] Siehe St. Meyer und Schweidler, Radioaktivität, 1916, p. 171.

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

einen beträchtlichen Einfluß haben könnten,[1] während dies bei raschen Verfärbungen, die innerhalb weniger Tage den Sattwert erreichen, nicht zu erwarten ist. Zeigt es sich nun, daß zur Deutung der Intensitätsabhängigkeit der Sattfärbung bei Substanzen, die den Sattwert rasch erreichen, ebenfalls entfärbende Wirkung durch die verfärbende Strahlung, also Doppeltreffer nötig sind, und dies scheint nach noch nicht abgeschlossenen Versuchen von Frl. Gröger bei Doppelspat der Fall zu sein, so wird man zur Annahme gedrängt, es genüge die Absorption in einem gewissen Abstand vom Farbteilchen zur Entfärbung und nicht erst ein »Volltreffer«, der absorbierende (entfärbende) Querschnitt des Farbzentrums wäre also wesentlich größer als der Atomquerschnitt.

Daß auch der »färbende« Querschnitt wesentlich vergrößert sein könnte, dafür spricht die von Goldstein[2] festgestellte Tatsache, daß außerordentlich geringe Beimischungen (10^{-5} bis 10^{-6}) einer sich sonst nicht verfärbenden Substanz die Fähigkeit erteilen, sich unter Bestrahlung zu verfärben. Zu diesen Substanzen gehört, z. B. käufliches Borax (Spuren von NaCl), das sich bei kräftiger Radiumbestrahlung innerhalb eines Tages tief verfärbt. Nach obiger Überschlagsrechnung wäre dann höchsens 1% der Beimischung von Quanten getroffen, was die starke Färbung noch unbegreiflicher macht. Die Annahme, der wirksame Querschnitt des Verfärbungszentrums sei wesentlich größer als der Querschnitt der Molekel der Beimischung beseitigt diese Schwierigkeit. Es muß auch noch bemerkt werden, daß in obiger Überschlagsrechnung die theoretisch zulässige maximale Ausbeute an sekundären Quanten eingesetzt ist, die nach den sonstigen Erfahrungen über Sekundärstrahlen wohl in Wirklichkeit kaum erreicht und eher durch eine etwa 10- bis 100mal kleinere Zahl zu ersetzen sein dürfte. Dieser Umstand macht eine Vergrößerung der wirksamen Querschnitte auch im Steinsalz noch wahrscheinlicher.

---

[1] Allerdings nur unter der höchst unplausiblen Annahme, dem Sattwerte entspräche eine Färbung (Neutralisierung) eines wesentlichen Bruchteiles aller überhaupt vorhandenen Na-Teilchen, denn nur dann wird die Zahl der neugebildeten (einmal getroffenen) Farbteilchen vergleichbar mit der Zahl der in derselben Zeit nochmals getroffenen (entfärbten) Farbteilchen. Dies müßte aber zu einer weitgehenden Zerstörung des Gitters führen, während Lind und Bardwell (Journ. Franklin Inst. 1923, 377) nicht einmal eine Störung des Steinsalzgitters durch die Verfärbung röntgenspektroskopisch nachweisen konnten.

[2] E. Goldstein, Phys. Zeitschr. *3*, 149, 1902, Nature, *94*, 494, 1914. Man ist versucht, die hier von Goldstein betonte außerordentlich gesteigerte Lichtabsorption in verfärbten Substanzen — verglichen mit der Absorption der färbenden Substanz im reinen Zustand, z. B. Chlor in Salmiak — mit dieser Vergrößerung des absorbierenden Querschnittes in Zusammenhang zu bringen. Man vergleiche hiemit auch die großen, von Lenard (Heidelberger Ber. 1914, 13. Abh., p. 43) bei den Erdalkalisulfidphosphoren festgestellten absorbierenden Querschnitte.

[3] Siehe P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen, 2. Aufl., 1925, 143 u. f.

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

Zusammenfassung.

Nach Diskussion einiger einfacher Ansätze für die Verfärbung durch Becquerelstrahlen, die für den Fall des Steinsalzes nicht zum Ziele führen, wird der folgende Ausdruck für die Zahl der gefärbten Teilchen als mit den Messungen M. Bělař's in Übereinstimmung gefunden:

$$n = C e^{\gamma J} + \frac{\alpha J}{\beta_1 J e^{-\gamma J} + \delta} \left[1 - e^{-(\beta_1 J e^{-\gamma J} + \delta) t}\right],$$

wo J die Bestrahlungsintensität und t die Bestrahlungsdauer ist. Das erste Glied rührt von rasch veränderlichen, das zweite von langsam veränderlichen Zentren her, δ entspricht einer Dunkelreaktion mit einer Halbierungszeit von etwa einem Jahr; der Faktor $e^{-\gamma J}$ gibt den Bruchteil der Farbzentren, die durch die Bestrahlung selbst entfärbt werden können. Eine physikalische Deutung hiefür wird versucht. Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen zwingen dazu, die Möglichkeit zu erwägen, daß der absorbierende Querschnitt der Farbzentren wesentlich größer sein könnte als der Querschnitt eines Atoms.

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): Przibram Karl

Artikel/Article: Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 187. Zur Theorie der Verfärbung des Steinsalzes durch Becquerelstrahlen. 197-211