

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung
Nr. 193

Beiträge zur Lumineszenz und Verfärbung der
mit Becquerelstrahlen behandelten Alkalichloride

Von
Eduard Jahoda
(Mit 8 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1926)

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war ursprünglich nur die genauere Untersuchung der von K. Przibram gefundenen, roten momentanen Radio-Photolumineszenz einer Gruppe von Steinsalzkrystallen.¹ Darüber hinaus ergab sich die Notwendigkeit der Untersuchung von Krystallen, denen Fremdatome zugesetzt waren, und die Nützlichkeit einer genaueren Kenntnis insbesondere der Verfärbungsverhältnisse bei aus der Schmelze erstarrten Krystallen. Diese Untersuchungen wurden dann auf die übrigen Alkalichloride² ausgedehnt und ermöglichten dabei eine Reihe bis dahin unzugänglicher Messungen und experimenteller Feststellungen.

Zu den Absorptionsmessungen wurde die schon in früheren Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung beschriebene Photozellenanordnung³ benützt. Wegen des großen Empfindlichkeitsmaximums der Photozelle im blaugrünen Teil des Spektrums muß man bei Messungen im Rot auf besondere Reinheit des spektral zerlegten Lichtes achten; bei großen Lichtintensitäten mußte die spektrale Reinheit durch Einschalten entsprechender Farbfilter in den Strahlengang vor Eintritt in den Monochromator verbessert werden. Die elektrometrischen Messungen des Photostromes wurden teils nach der Stoppuhrmethode, teils mit Hilfe eines Bronson-Widerstandes⁴ ausgeführt. Der großen Verlässlichkeit und Übersichtlichkeit der Bronson-Methode steht ihre relative Unempfindlichkeit gegenüber, die Absorptionsmessungen nur bei geringen Verfärbungen in einem mittleren Wellenlängengebiet (Empfindlichkeitsgebiet der Photozelle) zuläßt. In diesem Meßbereich wurden die Messungen nach der Bronson-Methode wiederholt mit Stoppuhrmessungen ver-

¹ K. Przibram, *Phys. Zeitschr.*, 25, 640, 1924 und *Mitt. aus dem Inst. f. Radiumforschung* Nr. 177, *Wiener Ber. (II a)*, 134, 234, 1925.

Bei allen folgenden Untersuchungen über Alkalichloride bleibt das bisher nicht näher untersuchte LiCl außer Betracht.

K. Przibram, *Mitt. dem Inst. f. Radiumforschung* Nr. 177, *Wiener Ber. (II a)*, 134, 241, 1925.

⁴ F. Urbach, *Mitt. dem Inst. f. Radiumforschung*, *Wiener Ber. (II a)*, 135, 150, 1926.

glichen und in befriedigender Übereinstimmung gefunden. Bei allen Stoppuhrmessungen wurde die natürliche Zerstreung durch Korrekturen berücksichtigt.

Zur Messung gelangten die nach Größe und Form verschiedenartigsten Krystallindividuen, die eine große Mannigfaltigkeit der Krystallträger notwendig machten. Wenn es möglich war, wurden geschliffene¹ Krystalle verwendet, wenn auch bei definierter Krystallstellung durch einfache Vergleichung mit der Absorption des unverfärbten Krystalls jede nicht von der Verfärbung herrührende Absorption eliminiert werden kann und auch die Erniedrigung der Gesamtabsorption durch das Schleifen bei den meist betrachteten starken Verfärbungen meßtechnisch keine große Rolle spielt.

Als Strahlungsquelle diente in den meisten Fällen ein Röhrchen mit Radiumbariumchlorid von 94 mg Ra-Gehalt. Die Intensitäten sind mit den in der Arbeit von Urbach² angegebenen vergleichbar. Soweit es ging, wurde auf direkte Vergleichung der Bestrahlungs- und Messungsverhältnisse mit denen gut bekannter Stücke³ Wert gelegt, worauf in den speziellen Fällen hingewiesen werden wird.

I.

Das rote Momentanleuchten nach der Verfärbung mit Becquerelstrahlen ist von K. Prziham zuerst an einer Steinsalzdruze aus Staßfurt gefunden worden. Bei einer näheren Untersuchung einer von Herrn Direktor H. Michel vom Naturhistorischen Staatsmuseum in Wien freundlichst zur Verfügung gestellten größeren Sammlung von Steinsalzen verschiedener Herkunft fanden sich noch einige, die dasselbe Phänomen allerdings in geringerer Stärke zeigten, nämlich ein Steinsalzstück aus Punjab (Indien) und eines aus Marmaros-Sziget (Ungarn). Zur Untersuchung wurden ausschließlich Stücke der Staßfurter Druse verwendet. Daß es sich bei dieser Erscheinung um eine echte gelbrote Fluoreszenz und nicht etwa um einen Tyndallkegel handelt, ist schon von Prziham⁴ durch Prüfung mit dem Nicol belegt worden; wenn man die Erscheinung an einem pulverisierten Stück durch ein rotes Farbfilter beobachtet, ist der Beweis noch sinnfälliger. Die Beobachtung des roten Momentanleuchtens erfolgte als Kegel, wenn man ein enges Bündel konzentrierten blauen Lichtes (Aussonderung durch Filter aus dem Licht eines Kohlenbogens) durch den Krystall fallen läßt, oder auch als Fluoreszenz des ganzen Krystalls in einem genügend großen homogenen Lichtfleck, etwa in der Anordnung, die Urbach zur

¹ Das Schleifen der Krystalle besorgte in besonders geschickter Weise Herr Kreidl, Diener am mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Wien.

² F. Urbach, l. c., 150.

³ NaCl aus Wieliczka durch die Arbeiten von Bělař, KCl aus Wieliczka durch die Arbeit von Urbach.

⁴ K. Prziham, Mitt. dem Inst. f. Radiumforschung Nr. 177, Wiener Ber. (II a), 134, 235, 1925.

Beobachtung der blauen Radiophotofluoreszenz des Sylvins angibt,¹ natürlich bei entsprechender Vertauschung der Filter. An den Steinsalzstücken, die die rote Fluoreszenz zeigen, ergeben sich daneben bei fast allen Verfärbungs- und Lumineszenzerscheinungen charakteristische Unterschiede gegenüber den gewöhnlichen, bisher untersuchten Steinsalzstücken und es soll deshalb zunächst über alle an ihnen beobachteten Erscheinungen rein phänomenologisch berichtet werden. Eine eingehendere Diskussion wird dann in allgemeinerem Zusammenhang zugleich mit den Resultaten gegeben werden, die an Steinsalzen mit Fremdzusätzen und an aus der Schmelze erstarrten Krystallen gewonnen wurden.

Verfärbung: Die Spektren der Absorption und der Verfärbung² sind nicht wesentlich verschieden von denen des gewöhnlichen Steinsalzes. Das Maximum liegt ebenfalls bei $460 \mu\mu$.³ Eine kleine Ver-

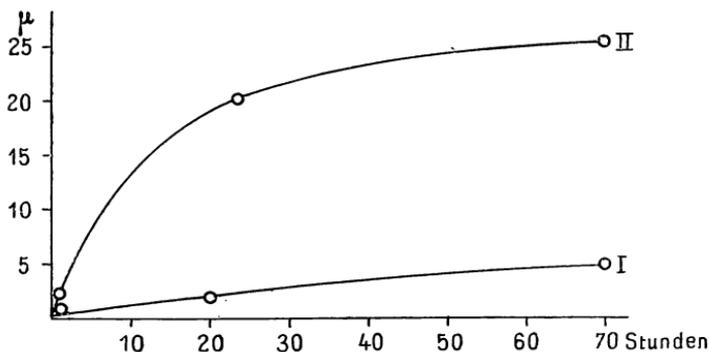


Fig. 1.

breiterung des Verfärbungsspektrums gegen lange Wellen ist gerade noch merklich. Sehr auffällig dagegen ist der größenordnungsmäßig raschere Anstieg der Verfärbung bei den rot fluoreszierenden Steinsalzstücken. Es genügen schon einige Minuten Bestrahlung bei dem 94 mg -Präparat, um eine Verfärbung und damit die rote Fluoreszenz deutlich hervortreten zu lassen. Fig. 1 zeigt einen direkten Vergleich des Anstiegs der Verfärbung eines rot fluoreszierenden Stückes (Kurve II) mit einem Steinsalz aus Wieliczka (Kurve I). Als Ordinaten sind die Absorptionskoeffizienten nach der üblichen Definition $\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_0 e^{-\mu x}$, bezogen auf die gleiche (reduzierte) Krystalldicke⁴

¹ F. Urbach, l. c., 162.

Das Spektrum der Verfärbung ist gleich der Differenz der Absorptionsspektren des Krystals vor und nach der Becquerelbestrahlung.

³ K. Przibram, Mitt. aus dem Inst. f. Radiumforschung Nr. 177, Wiener Ber. (II a), 134, 242, 1925.

⁴ Bei ungefähre Gleichheit der Krystalldicken kann die Reduktion auf gleiche Krystalldicke durch eine einfache Division der Dicken, sonst nur bei Berücksichtigung der verschiedenen Absorptionsdicken auch für die Becquerelstrahlung vorgenommen werden.

aufgetragen. Derselbe Wert der Verfärbung, wie er bei gewöhnlichem Steinsalz nach den Messungen von Bělař¹ bei der stärksten in Betracht kommenden Intensität der Becquerelbestrahlung (zugleich raschesten Erreichung des Sattwertes), die sicher größer war als die hier verwendete, nach 80 Tagen erreicht wird, wird in unserem Fall schon nach 70 Stunden erlangt. Ein Vergleich mit jenen Messungen von Bělař läßt außerdem auf einen höheren Sattwert im vorliegenden Fall schließen, was auch nach eigenen Beobachtungen sichergestellt erscheint, wenn auch die Unterschiede hiebei nicht so krasse sind wie bei dem Anstieg der Verfärbung.

Blauumschlag: Der bei gewöhnlichen, mit genügender Intensität verfärbten Steinsalzen nach Erhitzen auf 200° stets eintretende Farbumschlag in Blau oder Violett fehlt bei den hier untersuchten rot fluoreszierenden Stücken vollständig. Viele und gewissenhafte Versuche haben dieses Resultat vollkommen sichergestellt. So wurde ein rotfluoreszierendes Steinsalz mit einem Vergleichsstück aus Wieliczka durch 3 $\frac{1}{2}$ Monate bei einem 610 mg-Radiumpräparat (Standard V) verfärbt. Beide Stücke waren nach der Bestrahlung dunkelbraun. Während bei dem Steinsalz aus Wieliczka der Blauumschlag in gewohnter Weise — bei der es keinerlei experimentelle Schwierigkeiten oder Unsicherheiten gibt — hervorgerufen werden konnte, konnte an dem rot fluoreszierenden Salz keine Spur von Blaufärbung bemerkt werden.

Entfärbung: Daß die rot fluoreszierenden Steinsalzstücke eine deutliche Dunkelreaktion zeigen, gibt schon Przibram in seiner Mitteilung der Rotfluoreszenz an.² Seiner Angabe nach verschwindet dabei die Verfärbung bei Zimmertemperatur in 2 Monaten, während die Halbwertszeit der Dunkelreaktion bei gewöhnlichem Steinsalz nach den Messungen von Bělař³ zirka 1 Jahr beträgt. Auch die Entfärbbarkeit durch Licht ist wesentlich größer als bei den gewöhnlichen Steinsalzen. Siehe Fig. 4, wo die Entfärbung durch direktes Einwirken von Tageslicht (bei drei Viertel Himmelsbedeckung) für ein Steinsalz aus Wieliczka, ein rot fluoreszierendes Stück (Kurve II) und ein aus der Schmelze erstarrtes dargestellt ist. Diese Tatsachen, sowie die weiter unten noch erwähnten über Entfärbung bei höherer Temperatur (Thermolumineszenz) ergeben, daß die Verfärbung des rot fluoreszierenden Salzes eine wesentlich weniger stabile als bei gewöhnlichem Steinsalz ist.

Die rot fluoreszierenden Steinsalze zeigen alle Lumineszenzerscheinungen in sehr erhöhtem Maße.

¹ M. Bělař, Mitt. dem Inst. f. Radiumforschung Nr. 186, Wiener Ber. (II a), 135, 189, 1926.

K. Przibram, Mitt. dem Inst. f. Radiumforschung Nr. 177, Wiener Ber. (II a), 134, 234, 1925.

M. Bělař, I. c., 191.

Radiofluoreszenz und Radiophosphoreszenz (Nachleuchten): Die Radiofluoreszenz der vorliegenden Stücke zeigt einen bemerkenswerten Farbunterschied gegenüber den gewöhnlichen Steinsalzen. Sie ist anfangs rotgelb; späterhin zeigen sich die bekannten Ermüdungserscheinungen in ziemlich gleichem Maße wie beim gewöhnlichen Steinsalz, wobei die Farbe, wie bei allen schwachen Lumineszenzen, aus physiologisch leicht verständlichen Gründen nicht mehr beurteilt werden kann. Die Farbe der Radiophosphoreszenz ist am Anfang die gleiche wie bei der Radiofluoreszenz: rotgelb. Nach einiger Zeit wird sie grünlicher und nähert sich der gewöhnlichen Steinsalze. Bei besonders starker vorangegangener Becquerelbestrahlung erscheint die Radiophosphoreszenz vom Anfang an grüngelb.¹ Das Nachleuchten ist sehr stark; nach einigen Stunden noch ohne besondere Akkomodation sichtbar, während es bei gewöhnlichem Steinsalz nach einigen Minuten unmerklich wird.

Radiophotofluoreszenz: Unter Radiophotofluoreszenz kurzweg soll immer das rote Momentanleuchten nach Becquerelbestrahlung bei Erregung mit blauem Licht verstanden werden, das nur eine Eigenschaft bestimmter Steinsalzstücke ist (Staßfurter Druse). Dagegen zeigen alle mit Becquerelstrahlen verfärbten Steinsalze eine blaue Radiophotofluoreszenz bei Erregung mit rotem und grünem Licht, wie sie Urbach am Sylvin gefunden und beschrieben hat.² Beim Steinsalz ist diese Lumineszenz noch nicht näher untersucht worden. Das rot fluoreszierende zeigt auch diese Lumineszenz-erscheinung stärker als das gewöhnliche Steinsalz.

Die Radiophotofluoreszenz (der rotgelbe Fluoreszenzkegel) tritt mit der Verfärbung auf und verschwindet auch mit dieser. Ein etwaiges früheres Ausleuchten des roten Kegels vor vollständiger Entfärbung war nicht möglich. Bei sehr stark verfärbten Stücken ist die Fluoreszenz nur schwer beobachtbar, weil die Absorption des Fluoreszenzlichtes durch den Krystall selbst schon zu groß ist. Zur vollständigen Charakterisierung einer Fluoreszenzerscheinung wäre die Angabe ihrer Erregungsverteilung und ihrer Emissionsverteilung notwendig. Während für erstere eine genügend exakte Bestimmung vorliegt, war letztere nicht genau zu erschließen. Nach Schätzungen durch ein kleines Taschenspektroskop und verschiedene Filterkombinationen, deren Absorptionsspektren bekannt waren, ergibt sich eine breite, verwaschene Emissionsbande von Grün bis Rot mit dem Schwerpunkt im Rotgelben, etwa von 560 bis 630 $\mu\mu$. Unter Erregungsverteilung soll hier einfach die spektral zerlegte Ursache der Fluoreszenz verstanden werden, d. i. also die Erregungs-

¹ Bisher war es leider noch nicht möglich, diese verhältnismäßig doch ziemlich schwachen Leuchterscheinungen noch dazu von geringer flächenhafter Ausdehnung spektral zu zerlegen. Die Beobachtung von allmählichem Farbwechsel mit bloßem Auge und Lupe ohne Spektrenvergleich ist schwierig und unverlässlich. Dabei wäre durch quantitative Verfolgung des Farbwechsels vielleicht ein direkter Nachweis der verschiedenen Zentrensorten (durch ihre verschiedene Lebensdauer) möglich.

² F. Urbach, l. c., 161.

verteilung bezogen auf gleiche einfallende Energie. Über eine spezifische Erregungsfähigkeit von Licht bestimmter Wellenlänge wird dabei nichts ausgesagt. Das wäre nur möglich durch Angabe der Erregungsverteilung bezogen auf gleiche absorbierte Energie, was aber, da Gesamtabsorption und erregende Absorption nicht einfach als gleich vorausgesetzt werden dürfen und ihr Verhältnis unbekannt ist, nicht eindeutig durchführbar erscheint. Aus diesem Grunde beschränken wir uns auf die Angabe der Erregungsverteilung bezogen auf gleiche einfallende Energie. Infolge der geringen Lichtstärke der Fluoreszenz war die experimentelle Bestimmung der Erregungsverteilung mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden. Die spektrale Zerlegung des erregenden Lichtes geschah mit dem oben erwähnten Monochromator. Hinter diesem wurde das ausgesonderte Licht eines bestimmten Wellenlängenbereiches, das durch einen Spalt aus dem Monochromator austrat, mit Hilfe einer Zylinderlinse und des Beleuchtungsobjektives eines Ultramikroskopes in einem kleinen Strahlenkegel konzentriert. In diesen wurde der Krystall gebracht, der bei dieser Anordnung zur Vermeidung störender Glanzlichter an der Eintrittsstelle des Lichtkegels in den Krystall in Brombenzol beobachtet werden mußte. Beobachtet wurde von der Seite, normal zur Richtung des einfallenden Lichtes, wobei das diffuse Licht der Beleuchtungslampe durch schwarze Tücher und Papiere abgehalten werden mußte. Die Reduktion auf gleiche einfallende Energie wurde experimentell durchgeführt, indem vor der Messung an die Stelle des Krystalls ein Thermolement gebracht wurde und die durch die Thermokraft in einem empfindlichen Galvanometer bewirkten Ausschläge bei den verschiedenen Wellenlängen durch entsprechende Änderungen des Vorschaltwiderstandes der Beleuchtungslampe einander gleich gemacht wurden. Gemessen wurde die jeweilige Stärke des roten Kegels bei den verschiedenen Wellenlängen des erregenden Lichtes. Zur Photometrierung diente ein kleines Vergleichslicht neben dem Krystall, dessen Stärke mit einem Regulierwiderstand verändert werden konnte. Durch ein vorgelegtes Farbglas und eine entsprechende Papiermaske wurde dem Vergleichslicht eine dem roten Kegel gleiche Farbe und Form gegeben. Fig. 2 zeigt die Ergebnisse. Als Ordinaten sind willkürliche Einheiten des Hilfslichtes aufgetragen. Zum Vergleich ist das Absorptionsspektrum des verfärbten Krystalls in die Figur eingezeichnet (-----). Das Maximum der Erregungsverteilung liegt bei $495 \mu\mu$, also verschoben nach längeren Wellen gegenüber dem Maximum des Gesamtabsorptionsspektrums. Zur Erklärung dieser Abweichung könnten zwei Deutungen herangezogen werden: Erhöhung des Ökonomiekoeffizienten der Fluoreszenzstrahlung (emittierte Energie durch absorbierte Energie) beim Heranrücken der erregenden Wellenlänge an die Emissionsbande infolge quantenhafter Absorption in Analogie zu den von Nichols und Merritt¹

¹ Siehe darüber: P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, 2. Aufl., 1923, p. 105.

an Eosin in wässriger Lösung und in Übereinstimmung mit den von Gyulai¹ an röntgenverfärbtem Steinsalz erhaltenen Resultaten. Oder aber die Annahme einer für die rote Fluoreszenz charakteristischen Absorption mit einem Maximum bei 495 $\mu\mu$, die im Gesamtabsorptionsspektrum die Verbreiterung bewirken würde, welche sich allerdings als nicht sehr bemerkenswert erwiesen hat. Eine nähere Feststellung durch Absorptionsmessungen war mit den zur Verfügung stehenden Mitteln leider nicht möglich. Im langwelligen Teil des Spektrums verschwindet die Erregungsverteilung zirka bei 580 $\mu\mu$. Hier liegt also eine ähnliche geringe Überschneidung zwischen Erregungsverteilung und Emissionsverteilung vor, wie sie von den Lenard'schen Phosphoren her bekannt ist.

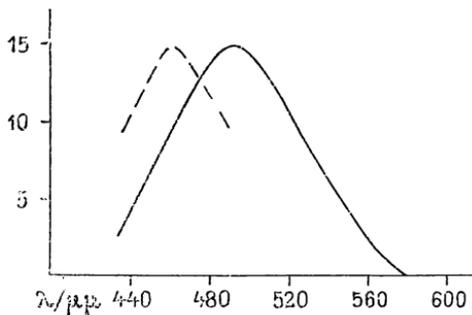


Fig. 2.

Radiophotophosphoreszenz. Die Radiophotophosphoreszenz (gewöhnlich schlechthin als Radiophotolumineszenz bezeichnet) des rot fluoreszierenden Steinsalzes ist sehr stark, die Farbe weißlich-gelb. Von allen Lumineszenzerscheinungen ist dabei gegenüber der an gewöhnlichem Steinsalz bekannten Lumineszenz der geringste Farbunterschied. Eine vorangegangene Bestrahlung mit rotem Licht macht die Farbe der Radiophotophosphoreszenz blauer, was ebenso wie der spontane Farbwechsel bei der Radiophosphoreszenz (und der Thermolumineszenz) darauf hinweist, daß die dem roten Leuchten zuzuschreibenden Zentrensorten, respektive Zentrenzustände weniger stabil sind als die, die dem gelbgrünen Leuchten zugeschrieben werden müssen.

Thermolumineszenz. Eine Thermolumineszenz, die zur vollständigen Entfärbung des Krystals in derselben Zeit wie bei gewöhnlichem Steinsalz zirka bei 180° führt, setzt bei den rot fluoreszierenden Stücken schon bei einer Temperatur von zirka 50° ein. Auf die sich auch hier wieder erweisende geringere Stabilität der Verfärbung wurde schon früher hingewiesen. Die Farbe der

¹ Z. Gyulai, Zeitschr. f. Physik, 32, 103, 1925.

Thermolumineszenz ist anfangs gelbrot (breite Bande von Grün bis Rot), ähnlich der Farbe der Radiofluoreszenz, und wird späterhin gelbgrün, was einer Annäherung an die Farbe der Thermolumineszenz bei gewöhnlichen Steinsalzen gleichkommt. Eine vorangegangene Blaubestrahlung, also Erregung des roten Fluoreszenzkegels, ändert die Farbe der Thermolumineszenz nicht, bei vorangegangener Rotbestrahlung gilt die gleiche Beobachtung wie oben bei der Radiophotophosphoreszenz.

II.

Durch die schon wiederholt betonte Analogie der mit Becquerelstrahlen verfärbten Salze und der Lenard'schen Phosphore war vom Anfang an die Vermutung naheliegend, die rote Fluoreszenz am Steinsalz mit Verunreinigungen durch aktivierende Schwermetalle in Zusammenhang zu bringen. Ältere Beobachtungen von Goldstein¹ über rotgelbe Lumineszenzen an Steinsalz mit einem Zusatz von $MnCl_2$ im positiven Licht einer Entladungsröhre bei gleichzeitiger Erwärmung des Salzes von außen, ließen insbesondere eine Wirksamkeit von Mangan als möglich erscheinen. Die daraufhin angestellten chemisch-analytischen Proben machten diese Annahme sehr wahrscheinlich, ohne sie jedoch völlig sicherstellen zu können. Die einfachen bekannten Perlproben auf Mangan (Phosphorsalzperle, Boraxperle) lieferten keine eindeutigen Resultate. Eine systematische mikroanalytische Untersuchung² auf Schwermetalle ergab Beimengungen von Eisen und Mangan. Der Mangannachweis wurde nach der von Feigl und Stern³ angegebenen Tüpfelreaktion (Tüpfeln erst mit KOH und hierauf mit gesättigter essigsaurer Benzidinlösung ergibt bei Anwesenheit von Mn Blaufärbung) ausgeführt und ergab eine allerdings sehr schwache Blaufärbung. Wenn man die Größenordnung für die Konzentration des Schwermetalls in den Lenard'schen Phosphoren (1 3000) auch für die mit Becquerelstrahlen verfärbten Salze als gültig ansieht, was vielleicht umgekehrt durch die chemische Probe geradezu bestätigt wird, so bedeutet das für den Mangannachweis eben die untere Empfindlichkeitsgrenze. Da aber andererseits in dem vorgenommenen Analysengang die Empfindlichkeit des Nachweises von anderen in Betracht kommenden Schwermetallen (vor allem für Cu!) eine wesentlich geringere war, konnte die chemische Untersuchung allein keine eindeutige Bestimmung ergeben. Was den analytischen Nachweis des Eisens betrifft, das nach den folgenden Untersuchungen für die rote Fluoreszenz sicher nicht verantwortlich gemacht werden kann, so mag darauf hingewiesen werden, daß der Boden der Druse sicher Eisen enthält, was schon seine rotbraune Färbung erkennen läßt;

¹ E. Goldstein, Berliner Ber., mathem.-naturw. Klasse, 827, 1900.

Für die Unterstützung dabei ist der Verfasser Dr. R. Ehrenzweig Dank verpflichtet.

³ F. Feigl und R. Stern, Zeitschr. f. analyt. Chemie, LX., 24, 1921.

möglicherweise ist aber der Eisengehalt auch auf Verunreinigungen beim Abspalten der zur chemischen Untersuchung gebrachten Stücke mit Werkzeug aus Eisen zurückzuführen.

Zur endgültigen Klarstellung wurde nun folgendes synthetische Verfahren angewendet. Es wurde versucht, durch verschiedene Metallzusätze sämtliche Eigenschaften des rot fluoreszierenden Steinsalzes aus Staßfurt, insbesondere natürlich die rote Fluoreszenz selbst, zu reproduzieren. Als Wegweiser für die Auswahl der Zusätze bei diesen Versuchen diente im wesentlichen die vorausgesetzte Analogie mit den Erdalkalisulfidphosphoren. Es wurden aber darüber hinaus auch Zusätze erprobt, wie z. B. der Zusatz von KCl zu NaCl wegen des gemeinsamen Vorkommens von Sylvinit und Steinsalzstücken an jener Staßfurter Druse. Diese Versuche ergaben nun einerseits die Aufklärung der roten Fluoreszenz, andererseits Beiträge zur Verfärbung und Lumineszenz durch Becquerelstrahlen überhaupt, die das Untersuchungsgebiet der vorliegenden Arbeit über die Untersuchung der roten Fluoreszenz hinaus erweiterten.

Zuerst wurden diese Versuche mit aus der Lösung gewonnenen Krystallen ausgeführt. Zur Krystallisation wurden, um ein genügend rasches Arbeiten zu ermöglichen, Uhrgläser verwendet, wobei immer nur kleine Kryställchen von der Größenordnung von 1 mm^3 und kleinere erhalten werden konnten, die meistens pulverisiert beobachtet wurden. Eigens angestellte Versuche haben ergeben, daß Beobachtungen an Pulvern für alle Lumineszenzerscheinungen den Beobachtungen an Krystallen gegenüber, wenn man nur auf gleiche Korngröße genügend achtet, gleichwertig, wegen der möglichen größeren flächenhaften Ausbreitung sogar vorzuziehen sind. Ein vollständiger Erfolg des angewendeten Verfahrens konnte aber natürlich erst dann als erreicht gelten, wenn es gelungen war, genügend große und klare Krystalle herzustellen, die den gelbroten Fluoreszenzkegel und die anderen oben beschriebenen Lumineszenzeigenschaften der Staßfurter Druse aufwiesen. Da aus der Lösung genügend große und klare Krystalle in den zur Verfügung stehenden Zeiten nicht zu erhalten waren, mußte ein anderer Weg zu ihrer Herstellung eingeschlagen werden: durch langsames Erstarrenlassen der Schmelzen. Dabei erhält man bei Steinsalz und den übrigen Alkalichloriden¹, von denen später noch ausführlich die Rede sein wird, im allgemeinen glasklare Blöcke, aus denen sich leicht plane Stücke herauspalten² lassen. Die durchschnittliche Größe der so gewonnenen Krystalle betrug $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}$; bei einiger Vorsicht kann man auf diesem Weg aber auch leicht größere Stücke herstellen. Die besonderen Verfärbungs-

¹ Eine Ausnahme macht das schwer zu krystallisierende CsCl.

Die Spaltbarkeit hängt sehr von der Vorbehandlung ab und wird durch längeres Glühen verbessert. RbCl wurde am leichtesten spaltbar, NaCl meist leichter spaltbar als KCl befunden.

eigenschaften der aus der Schmelze erstarrten Krystalle erforderten selbst wieder ihre ausführliche Behandlung. Zum Schmelzen fand ein kleiner elektrischer Tiegelofen der Firma Heraeus in Hanau Verwendung, in den ein Schmelztiegel aus Porzellan mit der zu schmelzenden Substanz hineingestellt wurde. Die Gleichgewichtstemperatur (bis 1100°) und die Abkühlungsgeschwindigkeit des Ofens waren durch einen Vorschaltewiderstand in weiten Grenzen veränderlich. Die Schmelzen waren von den Tiegelwänden nicht immer leicht ablösbar. Bei RbCl z. B. war es immer erst nach Zerschlagen des Tiegels möglich. Soweit nichts anderes angegeben ist, wurden zu den Krystallisations- und Schmelzversuchen die reinsten im Handel erhältlichen Präparate von Kahlbaum verwendet.

In der folgenden tabellarischen Übersicht (Tab. 1) sind die Versuche über Lumineszenzen nach der Becquerelbestrahlung von natürlichem und geschmolzenem Steinsalz mit verschiedenen Zusätzen zusammengestellt. Die meisten Bezeichnungen und Bemerkungen verstehen sich von selbst. Ein Querstrich (—) bedeutet sicheres Nichtvorhandensein einer Lumineszenzerscheinung, ein Punkt (.), daß ihre Beobachtung zweifelhaft war oder überhaupt nicht angestellt wurde. Die Abkürzungen st. (stark), m. (mittel), schw. (schwach) setzen die beobachteten Lumineszenzintensitäten in Beziehung zu den Lumineszenzintensitäten des rot fluoreszierenden Staßfurter Salzes (st.) und des gewöhnlich untersuchten Steinsalzes aus Wieliczka (schw.).

Vor der allgemeinen Diskussion sollen aus der Tabelle endgültige Schlüsse auf die rote Fluoreszenz der Staßfurter Druse gezogen werden. Vor allem zeigt sich, daß eine ganze Reihe von Zusätzen (Mn , Cu , Ni , Co , U , Pb? , Zn?) eine rote Fluoreszenz und zwar sowohl bei den aus der Lösung auskrystallisierten als auch bei den aus der Schmelze erstarrten Krystallen hervorrufen können, was die vorausgesetzte Analogie zu den Lenard'schen Phosphoren durchaus erwarten ließ. Eine spektrale Zuordnung von Emissions- und Erregungsverteilung war mit genügender Sicherheit nicht durchzuführen. Aus diesem Grund müssen wir die Folgerungen auf indirektem Wege ableiten. Zusätze von Pb und Zn zeigen den Effekt im in Betracht kommenden Gebiet des Spektrums (Aussonderung durch Farbfilter) besonders schwach; mit U -Zusatz war es nicht möglich, größere ungefärbte Krystalle auf irgend einem Weg trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen zu erhalten; Zusätze von Ko und Ni sind durch die chemische Analyse ausgeschlossen, zeigen überdies, wie auch ein solcher von Cu einen wesentlich anderen Farbcharakter der meisten Lumineszenzeigenschaften (Thermolumineszenz!) als die Staßfurter Druse. Ein Vergleich der Thermolumineszenz von Steinsalzstücken mit den in Betracht kommenden Zusätzen zeigt, daß nur das Steinsalz mit Manganzusatz der Druse farbenähnlich ist. Auch bezüglich der Lichtsummen scheint nur bei dem Staßfurter Salz und bei dem Steinsalz mit Manganzusatz Parallelität zu bestehen. Bei diesen beiden

Tabelle 1.

Zusatz	Herstellungsart	Radiofluoreszenz	Radio-phosphoreszenz	Rote Radiophoto-fluoreszenz	Radiophoto-phosphoreszenz	Thermolum.
KCl	L			—		
Na ₂ O ₂		rünlich, schw.	schw.	—		
Mn		rötlich, st.	rötlich, st.	st.	rötlich, st.	rötl., dann gelbl.
Mn	Schmelze			st.		
Mn+Fe	Lösung	schw.				
Mn	Gemenge von NaCl und MnCl ₂	grünlich, st.	grünlich,	—	grünlich, st.	
C	Lösung	gelblich, m.		m.	m.	hell blau
Cu	Schmelze	grünl., gelbl., m.		st.	st.	
Ko	Lösung	gelblich, m.		st.	gelblich, st.	
Ni				st. (gelblich)		grünblau
Ni	Schmelze			sehr schw.	st.	
U	Lösung	rötl., gelbl., st.		st.	st.	bläulich (st.)
U	Schmelze ¹	×	×	×	×	×
Zn	Lösung	gelblich, m.	m.	schw.	gelblich, m.	violett?
Zn	Schmelze	schw.	schw.	—		
Fe	Lösung	grünlich, m.	m.	—		grün (schw.)
Sn		schw.	schw.	—	grünlich, m.	violett
Pb		gelblich, st.	m.	schw.?		
Pb	Schmelze	schw.		schw.?		graublau

¹ Es war in keinem Fall möglich, aus der Schmelze Krystalle mit U-Zusatz herzustellen.

ergibt sich eine wesentlich größere Lichtsumme als bei den anderen bei gleicher Präparierung aller Stücke. Man darf wohl in Übereinstimmung mit der chemischen Analyse und den früher zitierten Beobachtungen von Goldstein aus diesen Ergebnissen mit großer Sicherheit den Schluß ziehen, daß zumindest bei der Staßfurter Druse die rote Radiophotolumineszenz durch eine Beimengung von Mangan verursacht ist in der allerdings minimalen Konzentration 1 10000 bis 1 1000.

An den vom Verfasser hergestellten synthetischen Krystallen ($\text{NaCl} + \text{Mn}$, $\text{NaCl} + \text{Cu}$) kann die Fluoreszenz sehr schön auch als rotgelber Fluoreszenzkegel beobachtet werden. Die spektrale Lage ihrer Emissionsbande hängt anscheinend in geringem Maße von der Herstellung des Krystalls ab. Die besondere Schönheit und Stärke des Phänomens bei der Staßfurter Druse dürfte auf eine optimale Konzentration des gelösten Mn zurückzuführen sein. Ein solcher Einfluß der Metallkonzentration ist von den Lenard'schen Phosphoren her bekannt. Eine eingehende Untersuchung der Konzentrationsverhältnisse im vorliegenden Fall war nicht möglich, weil über die Lösungsverhältnisse in Schmelzen zu wenig bekannt ist. Zu einer wirksamen Lösung kommt es wahrscheinlich überhaupt nur bei verhältnismäßig rascher Abkühlung der Schmelzen, während sich bei sehr langsamer Abkühlung das Mn wieder ausscheiden dürfte. Darauf deuten wenigstens immer wieder gemachte Beobachtungen hin, daß durch langes Glühen die rötliche Radiofluoreszenz und Radiophotofluoreszenz von Steinsalzen mit Mn-Zusatz schwächer wird, respektive sogar ganz verschwinden kann und sich auch alle anderen Lumineszenzerscheinungen des Krystalls denen eines reinen aus der Schmelze erstarrten Steinsalzkrystalles annähern, bei gleichzeitiger stärkerer Mn-Ausscheidung an den Tiegelwänden. Deshalb könnte es unzweckmäßig erscheinen hier überhaupt von Lösung zu sprechen; besser wäre es vielleicht von einem Einfrieren der Mn-Atome in den Gitterporen und an anderen gestörten Gitterstellen des Krystalles zu sprechen.

Es sollen nun allgemeinere Folgerungen aus der angegebenen tabellarischen Übersicht gezogen werden. Da zeigt sich vor allem, daß die spektrale Lage und die Intensität der verschiedenen Emissionsbanden von dem zugesetzten Metall ganz wesentlich abhängen, zum Unterschied von dem weiter unten besprochenen Absorptionsspektren, die von dem metallischen Zusatz fast gar nicht beeinflusst werden. Aus diesen Gründen wird man für die Lumineszenzentren mit Fremdmetalatomen wohl einen komplizierteren intramolekularen Übertragungsmechanismus zwischen Absorption und Emission anzunehmen haben. Die Farben der verschiedenen Lumineszenzen (mit Ausnahme der Thermolumineszenz) sind, wie aus der Tabelle ersichtlich, bei einem einzelnen Krystallphosphor einander immer ziemlich gleich; besonders fällt das bei dem gleichzeitigen Auftreten von roter Radiofluoreszenz und Radiophotofluoreszenz auf. Das bedeutet also, daß allen diesen Lumineszenzen

in einem Modell Übergänge zwischen gleichen Zuständen (Energiebereichen) korrespondieren müßten. Dagegen zeigt die Thermolumineszenz für die verschiedenen Krystallphosphore, und bei ein und demselben Krystallphosphor gegen die übrigen Lumineszenzen die größten Farbunterschiede. Auf die Intensitätsangaben der Tabelle zum Vergleich verschiedener Krystallphosphore darf natürlich nicht viel Gewicht gelegt werden, weil sie auf genau gleiche (oder wenigstens definierte) Konzentration des Zusatzes nicht haben bezogen werden können.

Wie weiter oben schon bemerkt worden ist, werden die Absorptionsspektren durch die Zusätze fast gar nicht beeinflusst. Gemessen wurden die Absorptionsspektren von Steinsalzen mit Zusatz von: Mn, Cu, Fe, Pt¹, H₃BO₃¹, Pt + H₃BO₃¹ und geschmolzene reine Steinsalze von verschiedenen Herstellungsbedingungen. Fig. 3 zeigt an drei Beispielen solche Messungen.

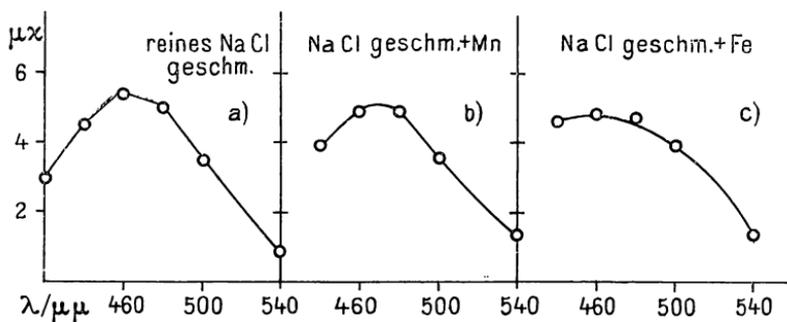


Fig. 3.

Die große Verbreiterung der Absorptionsspektren rührt in erster Linie von der Krystallherstellung aus der Schmelze her. Fig. 3 b zeigt eine kleine Verschiebung des Maximums nach längeren Wellen, die man nach der Arbeit von Flechsig,² wo eine solche Verschiebung für Gitterstörungen nachgewiesen wird, eigentlich in allen Fällen erwarten müßte. Denn größere Gitterstörungen als bei dem gewöhnlichen Steinsalz sind bei den aus der Schmelze erstarrten Stücken sicherlich vorhanden wegen der dadurch erzwungenen, sehr viel rascheren Krystallbildung im Vergleich zur

¹ Diese Messungen wurden mit Rücksicht auf Angaben über die Verfärbung von Steinsalz mit Borsäurezusatz von K. Prizbram angestellt. (Wiener Anzeiger 3, 1926 und Wiener Ber. (II a), 135, 220, 1926). Daß bei den vorliegenden Messungen eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen nicht nachgewiesen werden konnte, mag darin seinen Grund haben, daß zur Messung nur gut ausgebildete Krystalle (also von verhältnismäßig langer Abkühlungsdauer) verwendet werden konnten, während Prizbram Schmelzen von wenigen Minuten Abkühlungsdauer mit sicher viel größeren Gitterstörungen beobachtet hat.

Krystallisation aus der Lösung oder jeder möglichen natürlichen Entstehungsweise. Andererseits muß eine Verschiebung des Maximums in einem kleinen Wellenlängenbereich bei den starken Verfärbungen, mit denen man es hier zu tun hat und die individuelle Schwankungen und eine Abplattung des Maximums zur Folge haben, nicht unbedingt zu erkennen sein. Der visuelle Eindruck der verschiedenen NaCl-Krystallphosphore scheint auf einen viel größeren Unterschied in der Absorption der verschiedenen Präparate untereinander hinzuweisen als es die Messung ergibt. Diese scheinbar mangelnde Übereinstimmung findet ihre Aufklärung jedenfalls in der hohen optimalen Empfindlichkeit des Auges für Unterschiede der Absorption (Verbreiterung, Verschiebung) im Blauen.¹

In auffallendster Weise wird durch das Schmelzen der Krystalle die Verfärbung begünstigt und zwar sowohl der Sattwert als auch die Verfärbungsgeschwindigkeit. Geschmolzene Steinsalze sehen nach einer langen intensiven Becquerelbestrahlung gegen auffallendes Licht gesehen geradezu schwarz aus. Die Anfangsordinaten der Fig. 4 geben eine Vorstellung von der großen Verfärbbarkeit der geschmolzenen Steinsalze. Die drei dort verglichenen Stücke gleicher Dicke waren durch 22 Stunden in einem Abstand von 4 mm von der Achse des 94 mg-Präparates bestrahlt worden. Dieselbe Figur zeigt auch, wie die Staßfurter Druse bezüglich der Verfärbungseigenschaften einen mittleren Platz zwischen dem natürlichen und dem synthetischen Steinsalz einnimmt.

In der folgenden Reihenfolge nehmen die Verfärbungsgeschwindigkeiten (und mit geringeren Unterschieden die Sattwerte) bei den verschiedenen Steinsalzen zu: NaCl aus Wieliczka, rot fluoreszierendes Staßfurter Salz, geschmolzenes reines NaCl, geschmolzenes NaCl + Cu, geschmolzenes NaCl + Mn.

Die Verfärbung des Steinsalzes wird durch das Schmelzen labiler. Oben ist schon angegeben worden, daß die Verfärbung der Staßfurter Druse gleichfalls labiler ist als die von Steinsalz aus Wieliczka. Hier wie für alle Verfärbungserscheinungen wirken also Zusätze² und der Schmelzprozeß in gleichem Sinn. Es soll aber an dieser Stelle schon hervorgehoben werden, daß bei den anderen Alkalichloriden das Schmelzen die Stabilität der Verfärbung im Gegensatz zum Steinsalz sehr erhöht. Die geringere Stabilität des

¹ Es sei hier noch vermerkt, daß die Absorptionsspektren der unverfärbten klaren, aus der Schmelze gewonnenen Krystalle keinen Gang aufweisen im Gegensatz zu den anderen im hiesigen Institut gemessenen Stücken. Dieser von dem betreffenden Salz fast unabhängige Gang mit der höheren Absorption im kurzwelligen Teil des Spektrums scheint auf eine bei allen natürlichen Krystallen vorhandene, leichte Trübung hinzuweisen (Streuung des Lichtes, Rayleigh'sches Gesetz).

² Es soll hier ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die von K. Prziřram beobachtete Stabilisierung der Verfärbung von NaCl bei Zusatz von Borsäure auch vom Verfasser beobachtet worden ist. Solche Krystallphosphore zeichnen sich auch durch eine relativ geringere Verfärbbarkeit als die anderen aus der Schmelze gewonnenen Krystalle aus.

geschmolzenen Steinsalzes zeigt sich gleichermaßen bei allen Entfärbungsarten. Für die Dunkelreaktion (spontane Entfärbung) sind dieselben qualitativen Beobachtungen gemacht worden wie an der Stafffurter Druse, d. i. vollständige Entfärbung durch die Dunkelreaktion nach einigen Monaten. Auch die Entfärbbarkeit durch Licht wird in der Reihenfolge NaCl aus Wieliczka, rot fluoreszierendes Stafffurter Salz, geschmolzenes NaCl größer, und zwar sind die Unterschiede dabei sehr bedeutende, wie die Fig. 4 ersichtlich macht.

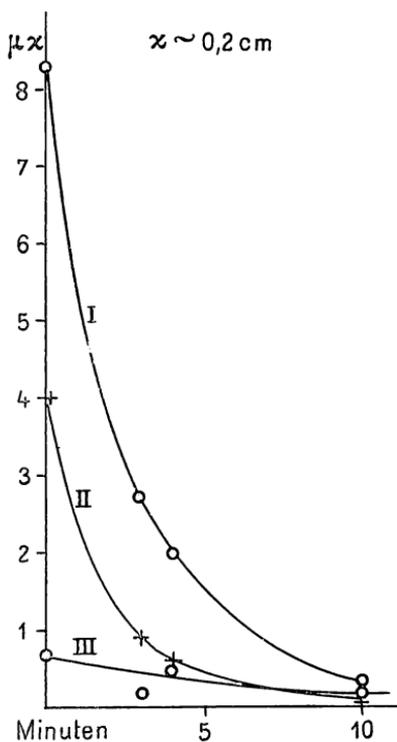


Fig. 4.

- | | |
|-----|-----------------------|
| I |NaCl geschm. |
| II |Stafffurter Druse |
| III | ..NaCl aus Wieliczka |

Der in Fig. 4 dargestellte Vergleich der Entfärbungen der verschiedenen gleich dicken Steinsalze durch Licht wurde bei Tageslicht ausgeführt, da eine genügende Entfärbung in den zur Verfügung stehenden künstlichen Lichtquellen in den gewünschten Zeiten nicht erreichbar war. Auf die gleiche Behandlung der verschiedenen Stücke bei der Becquerelbestrahlung und dem Entfärbungsversuch selbst wurde peinlichst geachtet. Die Belichtung wurde nach einer bestimmten Zeit für alle Krystalle gleichzeitig unterbrochen und die Absorption derselben bei der Wellenlänge

maximaler Absorption ($\lambda = 460 \mu\mu$) bestimmt. Dann wurde für alle Krystalle gleichzeitig mit der Belichtung wieder eingesetzt, so daß eine gleiche Beeinflussung durch das Tageslicht verbürgt war. Daneben wurden auch Entfärbungsversuche bei gleicher Verfärbung der verschiedenen Steinsalze (also nach ungleicher Becquerelbestrahlung) angestellt, da man hätte annehmen können, daß nur die stärkere Verfärbung eine labilere ist. Aber auch dabei wurde dieselbe Reihenfolge der Steinsalze nach ihren Entfärbbarkeiten erhalten wie bei der Entfärbung nach gleicher Becquerelbestrahlung. Die Thermolumineszenz setzt entsprechend den angeführten Stabilitätsverhältnissen der Verfärbung bei sehr niedrigen Temperaturen ein, zwischen 35° und 45° . Durch plötzlichliches Erhitzen auf 150° , wobei der Krystall gezwungen wird, die ganze aufgespeicherte Lichtsumme in kurzer Zeit zu verausgaben, kann man besonders starke Leuchterscheinungen hervorrufen, die man schon bei abgeblendetem Lampenlicht leicht wahrnehmen kann. Die Farbe der Thermolumineszenz ist bei geschmolzenen reinen Steinsalzen stets intensiv blau.

Aus dieser Verschiebung der Thermolumineszenzbande gegenüber gewöhnlichem Steinsalz weitergehende Schlüsse zu ziehen ist vielleicht verfrüht, bevor man nicht Kenntnis über das Verhalten vollkommen reiner Salze hat, solange man also auch nicht weiß, ob das Schmelzen reinigend oder im Gegenteil die Verunreinigungen aktivierend wirkt. Sicher ist, daß alle Lumineszenzerscheinungen durch die minimalsten Verunreinigungen wesentlich beeinflußt werden können, wenn sie nicht überhaupt an ihr Vorhandensein gebunden sind. Das reinste im Handel erhältliche Steinsalzpräparat von Kahlbaum zeigt alle Lumineszenzerscheinungen ziemlich schwach und, soweit das bei den schwachen Lumineszenzen entscheidbar ist, in den gleichen Farben wie das Steinsalz aus Wieliczka; auch geschmolzen verhält es sich so wie dieses.

Die Herstellungsweise der geschmolzenen Krystalle (Schmelzdauer, Abkühlungsgeschwindigkeit) übt auf die Verfärbungs- und Lumineszenzerscheinungen natürlich Einfluß aus. Die langsamere Erstarrung begünstigt sicher den Aufbau eines ungestörteren Gitters und deshalb muß angenommen werden, daß sie wenigstens die Verfärbungseigenschaften denen der natürlichen Krystalle annähert. Bei den Lumineszenzerscheinungen, die durch das Schmelzen im allgemeinen auch wesentlich verstärkt werden, liegen die Verhältnisse viel unübersichtlicher. Man kann durch geeignete Behandlung der Schmelzen die Stärke und in geringerem Maß die spektrale Lage der Leuchterscheinungen variieren. Zentrengröße und Verunreinigungen werden dabei die wesentlichen Rollen spielen. Man wird daher von vornherein keine Vermutungen anstellen können, wie sich die Lumineszenzeigenschaften mit den verschiedenen Schmelz- und Erstarrungsbedingungen ändern. Folgende Gesetzmäßigkeiten können nach den angestellten Versuchen als sichergestellt angesehen werden. Die Verfärbbarkeit ist um so größer, je kürzer die Glühdauer und je größer die Abkühlungsgeschwindigkeit der Schmelzen ist. Nach

den zitierten Versuchen von Przi Bram¹ ergibt die Verfärbung der Steinsalze bei genügend rascher Abkühlung aus der Schmelze auch röttere Farbtöne. Auf die schöne Übereinstimmung dieser Versuche mit den ebenfalls früher zitierten Ergebnissen von Fleischig sei hier hingewiesen. Die Radiophotolumineszenz und die Thermolumineszenz sind umso stärker, je größer die Glühdauer ist. Diese Begünstigung der Dauerprozesse gegenüber den Momentanprozessen bei längerer Glühdauer ist auch bei den Lenard'schen Phosphoren festgestellt worden. Bei den hier betrachteten Krystallphosphoren, die ohne vorangegangene Becquerelbestrahlung keine Lumineszenzen aufweisen, kommt eine Zentrenbildung durch den Glühprozeß allein sicher nicht in Betracht. Doch weisen die angeführten Tatsachen darauf hin, daß durch den Glühprozeß die Zentrenbildung weitgehend vorbereitet wird.

Auch bei den aus der Schmelze erstarrten Krystallen war es wie bei dem rot fluoreszierenden Staßfurter Salz nicht möglich, bei Erwärmung auf 200° einen Farbumschlag nach Blau oder Violett hervorzubringen. Alle angestellten Versuche darüber blieben unzweideutig erfolglos. Die Intensität der Becquerelbestrahlung war sicher genügend groß, wie auch an Vergleichsstücken von Steinsalz aus Wieliczka nachgeprüft wurde. Bei den entscheidenden Versuchen geschah die Becquerelbestrahlung mit dem 610 mg Ra-Präparat (Standard V) in dem kleinst möglichen Abstand durch 3 $\frac{1}{2}$ Monate. Keines der geschmolzenen Steinsalze zeigte auch nur eine Spur des Blauumschlages. Zur Untersuchung kamen: reines geschmolzenes NaCl verschiedener Herstellungsbedingungen, geschmolzenes NaCl mit Mn-Zusatz, umgeschmolzenes Steinsalz aus Wieliczka, von dem Spaltstücke, die nicht umgeschmolzen worden waren, zur Vergleichung benützt wurden und den normalen Blauumschlag zeigten.

Nach der von Przi Bram² entwickelten Auffassung besteht der Blauumschlag in einem Zusammentreten der Na-Atome zu einem kolloidalen Komplex. Das Erhitzen soll gleichzeitig zwei Prozesse bewirken: Rückkehr der Na-Atome in den Ionenzustand und Komplexbildung. Bei einer gegebenen Rückkehrswahrscheinlichkeit der Na-Atome in den Ionenzustand (d. i. gegebenen Stabilität der Verfärbung) kann Komplexbildung erst beim Vorhandensein einer genügend großen Anzahl von Na-Atomen eintreten; eine Zunahme der Na-Atome soll, wie von Przi Bram am angeführten Ort wahrscheinlich gemacht wird, die Komplexbildung gegenüber der Ionenrückbildung begünstigen, so daß erstere erst nach einer gewissen Mindestdosis der Bestrahlung die Oberhand gewinnen kann. Dieser Auffassung folgend muß angenommen werden, daß bei den geschmolzenen Salzen und der Staßfurter Druse die Ionenrückbildung bei allen in Betracht kommenden Dosen der Becquerelbestrahlung die Neigung zur

¹ K. Przi Bram, Wiener Anz., 3, 1926 und Wiener Ber. (II a), 135, 220, 1926.

K. Przi Bram, Mitt. dem Inst. f. Radiumforschung Nr. 177, Wiener Ber. (II a), 134, 250, 1925.

Komplexbildung überwiegt. Dadurch erscheint die Unmöglichkeit des Blauumschlages in engen Zusammenhang mit der geringen Stabilität der Verfärbung gebracht. Zum Blauumschlag des mit Becquerelstrahlen verfärbten Steinsalzes ist also neben einer Mindestdosis der Bestrahlung auch ein Mindestmaß an Stabilität der durch sie hervorgerufenen Verfärbung notwendig, wobei ein funktionaler Zusammenhang dieser beiden Minimalbedingungen wahrscheinlich ist. Da, wie später gezeigt werden wird, die Verfärbung der übrigen Alkalichloride eine noch wesentlich weniger stabile als selbst die von geschmolzenem Steinsalz ist, wird bei ihnen eine dem Blauumschlag beim Steinsalz analoge, kolloidale verfärbende Ausscheidung, die ultramikroskopisch nachweisbar ist, nicht erwartet werden können.

Warum die Verfärbung der geschmolzenen Steinsalze eine relativ so labile ist, muß erst aufgeklärt werden. Das erscheint um so schwieriger, als das Schmelzen die Stabilität der Verfärbung bei den anderen Alkalichloriden, wie früher schon erwähnt wurde und im Nachfolgenden ausführlich gezeigt werden soll, im Gegensatz zum Steinsalz sogar in hohem Maß vergrößert.

III.

Die Verfärbungs- und Lumineszenzeigenschaften des natürlichen Sylvins sind durch die vor kurzem am hiesigen Institut ausgeführte Arbeit von Urbach verhältnismäßig gut bekannt und es war deshalb von Wichtigkeit zum weiteren Studium des spezifischen Einflusses des Schmelzprozesses das Verhalten von aus der Schmelze erstarrtem Sylvin mit dem von natürlichem Sylvin zu vergleichen. Beim langsamen Erstarrenlassen von Sylvinschmelzen erhält man ebenso leicht schöne Krystalle wie beim Steinsalz. Im Gegensatz zu den natürlich vorkommenden Sylvinkrystallen, die immer trübe sind und beim Erhitzen bis unmittelbar unter den Schmelzpunkt milchigweiß werden, sind die synthetischen, aus der Schmelze gewonnenen Krystalle ganz klar und weisen keinen Gang in ihrem Absorptionsspektrum auf.

Bezüglich des Spektrums der Verfärbung, der Verfärbungsgeschwindigkeit und des Sattwertes¹ der Verfärbung gelten analoge Verhältnisse wie beim geschmolzenen Steinsalz. Das Maximum der Absorption des verfärbten, geschmolzenen Sylvins liegt bei derselben Wellenlänge ($\lambda = 550 \mu\mu$), wie das des natürlichen Sylvins; Verfärbungsgeschwindigkeit und Sattwert übertreffen die Verhältnisse beim natürlichen Sylvin um ein Vielfaches. Fig. 5 zeigt das Verfärbungsspektrum eines geschmolzenen Sylvins nach einer Bestrahlungsdauer von 20 Stunden mit dem 94 mg-Radiumpräparat und zum Vergleich in die Figur eingezeichnet (-----) das Ver-

¹ Die Beobachtung ungewohnt hoher Absorptionskoeffizienten an verfärbtem, synthetischem KCl gibt auch schon Z. Gyulai, Zeitschr. für Physik, 37. 891, 1926 an.

färbungsspektrum eines natürlichen Sylvins aus der Arbeit von Urbach nach gleichen Bestrahlungsverhältnissen. Wenn man beachtet, daß durch diese Kurven der Logarithmus des Absorptionsverhältnisses angegeben wird, kann man den großen Unterschied

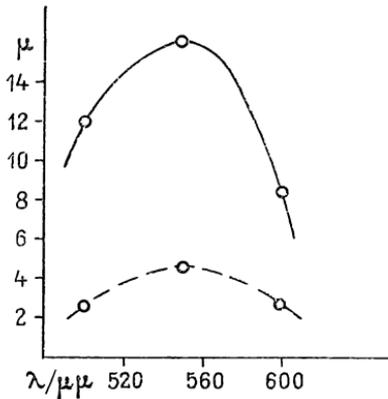


Fig. 5.

der sinnlichen Wahrnehmung der Verfärbungen ermessen. Die Farbe des natürlichen verfärbten Sylvins ist hellpurpur, die des geschmolzenen verfärbten ein volles, dunkles Blau mit violetter Einschlag.

Die Verfärbung des geschmolzenen Sylvins ist, wie auch bei den übrigen Alkalichloriden RbCl, CsCl stabiler als die der natürlichen Krystalle. Die größere Stabilität wurde auch hier wieder durch direkte Lichtentfärbungsversuche nach gleicher Dosis der Becquerelbestrahlung und bei gleicher Verfärbung, dann bei der Dunkelreaktion und bei der Ausheizung festgestellt. Die größenordnungsmäßig langsamere Entfärbung des geschmolzenen Sylvins im Meßlicht ist aus Fig. 8 zu entnehmen, wenn man damit die Fig. 5 der Arbeit von Urbach vergleicht, die eine Entfärbungsmessung an natürlichem Sylvin unter den gleichen Versuchsbedingungen und bei derselben Wellenlänge ($\lambda = 550 \mu\mu$) darstellt.

Die Halbwertszeit der Dunkelreaktion ergab sich aus einer Reihe von Messungen zu 150 Stunden. Diese Zahl soll nur die Größenordnung der Dunkelreaktion im Vergleich zu der von natürlichem Sylvin veranschaulichen, bei dem aus der gleichen Definition eine Halbwertszeit von 10 Stunden folgt. Von einer Halbwertszeit im üblichen Sinn der Radiologie kann nicht gesprochen werden, weil sich die Dunkelreaktion keineswegs durch eine einfache e -Potenzkurve darstellen läßt. Vielmehr gleicht der Kurvencharakter immer dem der in der Arbeit von Urbach, Fig. 5 angegebenen Kurve. Wir verstehen deshalb unter Halbwertszeit die Halbwertszeit nach der üblichen Definition, die sich aus

¹ Sowohl bei KCl wie bei RbCl wird nach stärkerer Intensität der Becquerelbestrahlung der e -Potenzanteil der Kurve der Dunkelreaktion kleiner, d. h. daß

der Extrapolation jenes Anfangsteiles der Kurve ergibt, der durch eine e -Potenzkurve dargestellt werden kann.¹ Nur wo es sich um größenordnungsmäßige Unterschiede handelt, wird die so definierte Halbwertszeit ein Vergleichsmaß der Stabilitätsverhältnisse abgeben können, wie beim Vergleich von geschmolzenem und natürlichem Sylvin. Bei größenordnungsmäßiger Gleichheit wird man natürlich das Verhalten der Dunkelreaktion nach längeren Zeiten untersuchen müssen, was z. B. beim Vergleich von KCl und RbCl notwendig sein wird.

Die Thermolumineszenz des verfärbten geschmolzenen Sylvins setzt entsprechend den Stabilitätsverhältnissen erst bei höherer Temperatur als bei dem natürlichen Sylvin ein.

Analog dem Verhalten von geschmolzenem Steinsalz sind bei gleichzeitiger starker Beeinflußbarkeit durch die Herstellungsbedingungen alle Lumineszenzerscheinungen am geschmolzenen Sylvin viel stärker als am natürlichen Sylvin, insbesondere die Radiophotophosphoreszenz, die blaue Radiophotofluoreszenz und die Thermolumineszenz, deren Farbe blau ist. Sowohl die Intensität als auch die Dauer der Leuchterscheinungen übertrifft die von natürlichem Sylvin um ein Vielfaches, so daß ihre Beobachtung keinerlei Schwierigkeiten der Akkomodation mehr bietet. So konnte z. B. die Thermolumineszenz an einem synthetischen Sylvinkrystall bei einer Temperatur von 230° durch mehr als 20 Minuten leicht verfolgt werden.¹ Der Einfluß der Herstellungsbedingungen auf die Lumineszenzerscheinungen ist ein ähnlicher wie beim Steinsalz: lange Glühdauer begünstigt die Dauerprozesse, insbesondere Radiophotophosphoreszenz und Thermolumineszenz. Durch kurzes Schmelzen unmittelbar ober dem Schmelzpunkt und geeignete Abkühlung (längere Glühdauer) konnten bei KCl (und bei RbCl) milchigweiße Schmelzen hergestellt werden, die sich nur sehr schwach verfärben und dabei sehr intensive Leuchterscheinungen der Dauerprozesse geben, wobei die Farbe gegen kürzere Wellen verschoben ist. (Die Farbe der Thermolumineszenz ist dabei z. B. violett.)

Die Untersuchung des Einflusses verschiedener Schmelzbedingungen auf die Verfärbung gab bei Sylvin keine eindeutigen Resultate. Ein visueller Vergleich, wie er etwa beim Steinsalz

dabei schwerer zerstörbare Zentren, die einer schwächeren verbleibenden Krystallverfärbung zukommen müssen, auf Kosten leichter zerstörbarer zunehmen. Auf das Vorhandensein solcher verschieden schwer zerstörbarer Zentren muß man aus der sich immer wiederholenden gleichartigen Abweichung aller Entfärbungskurven von der e -Potenz schließen.

¹ Eine sehr auffallende Erscheinung beim Ausheizen und Ausleuchten von Sylvin möge hier vermerkt werden: Für das Auge praktisch entfärbte Krystalle zeichnen sich noch durch besonders große verausgabbare Lichtsummen aus. Für eine daraus hergeleitete Vermutung einer Absorption im Ultravioletten konnte bei einer Absorptionsmessung bis zur Wellenlänge $\lambda = 400 \mu\mu$ keine Andeutung erbracht werden. Allerdings braucht, wenn die Ökonomieverhältnisse von Lumineszenz und Verfärbung sehr verschiedene sind, auch bei gleichen Zentren keine volle Parallelität zwischen Lumineszenz und Verfärbung zu bestehen.

möglich ist, scheidet an der geringen Empfindlichkeit des Auges im in Betracht kommenden Gebiet des Spektrums für geringe Verfärbungen und Verfärbungsunterschiede. Und der Messung zugänglich waren nur genügend gut ausgebildete Stücke, bei denen unter eine gewisse Schmelz- und Abkühlungsdauer nicht hinuntergegangen werden konnte.

Eine gleichmäßige Beimengung von Metallzusätzen zu Sylvin war bisher nicht möglich. Bei einem Zusatz von Mangan ergab sich z. B., daß das zugesetzte Metall an einzelnen Stellen des Krystalls sichtbar ausgeschieden wurde, und bei dem nachfolgenden Thermolumineszenzversuch trat an solchen Stellen und in deren Umgebung ein rotes¹ Leuchten auf, während der übrige Krystall gleichzeitig blau thermolumineszierte.

Von RbCl und CsCl liegen bisher nur wenig Beobachtungen ihrer Verfärbungs- und Lumineszenzerscheinungen² nach Becquerelbestrahlung vor. Es sollen deshalb vor Besprechung der aus der Schmelze erstarrten Krystalle die Beobachtungen an den zur Schmelze verwendeten Präparaten in der Tabelle 2 angegeben werden. Das RbCl-Präparat stammte von Kahlbaum, das CsCl-Präparat von Schuchhardt; beide kamen in kristallinischer, pulverförmiger Form zur Beobachtung.

Tabelle 2.

	Verfärbung	Radiofluoreszenz	Nachleuchten	Radiophosphoreszenz	blaue Radiophotofluoreszenz ³	Ausheizen (Thermolumineszenz)
RbCl	türkisblau, sehr flüchtig	grünlichblau, schwach	grünlichblau, schwach, kurz	stark, rascher Abfall	stark	schwach
CsCl	blau, sehr flüchtig	blau, stark	blau, stark, anhaltend bis zur Entfärbung	vom Nachleuchten nicht zu trennen	sehr stark	kürzt das Nachleuchten ab, ohne es merklich zu verstärken

¹ Gleiche Farbe der Lumineszenzbande bei gleichem Metallzusatz (Mn) in verschiedenen Salzen (NaCl und KCl)!

² Verfärbungs- und Stabilitätsangaben bei K. Przibr. Mittlg. Inst. für Radiumforschung 188, Wiener Ber. (IIa), 135, 217, 1926.

Entfärbungsverteilungen bei P. L. Bayley, Phys. Rev. (2), 24, 495, 1924.

Absorptionsspektrum von RbCl bei W. Flechsig, l. c., 614.

Die Angaben von F. Urbach, l. c., 163, Anmerkung bei der Korrektur, beziehen sich auf geschmolzene Stücke.

Für die Verfärbung gilt bei beiden Salzen: große Flüchtigkeit und ein geringer Sattwert, der sehr rasch erreicht wird. Unterschiede in der Stabilität der Verfärbung der beiden Salze kann man kaum angeben. Das Absorptionsspektrum von verfärbtem RbCl ist kürzlich von Flechsig¹ angegeben worden. Die Messungen des Verfassers stimmen mit den dort angegebenen Resultaten

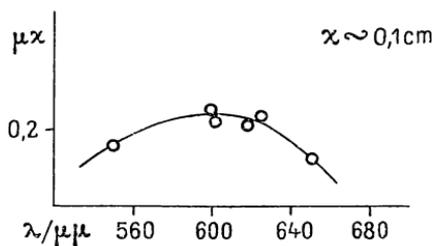


Fig. 6.

überein (Fig. 6). Das Verfärbungsspektrum hat ein sehr breites Maximum im Rot bei der Wellenlänge $\lambda = 610 \mu\mu$. Der sehr geringe Sattwert der Verfärbung ist der niedrigste von allen Alkalichloriden.

Das Schmelzen bewirkt eine wesentliche Erhöhung der Verfärbung, der Stabilität der Verfärbung und aller Lumineszenzerscheinungen. Die Halbwertszeit der Dunkelreaktion im oben festgelegten Sinn ergibt sich zu 180 Stunden, also größer als die von KCl.

Es wäre aber nach den früheren Erörterungen verfehlt daraus den Schluß zu ziehen, daß die Verfärbung von RbCl stabiler ist als die von KCl. Das Gegenteil ergab eine längere Verfolgung der Dunkelreaktion, bei der nach einer Zeit von $2\frac{1}{2}$ Monaten, wo ein RbCl-Krystall bereits vollkommen entfärbt war, der verglichene KCl-Krystall noch eine tiefe Verfärbung aufwies. Auf gleiche Vorbehandlung der beiden Krystalle (Schmelzbedingungen, Becquerelbestrahlung) war natürlich geachtet worden. Die größere Halbwertszeit der Dunkelreaktion bei RbCl als bei KCl weist also nur auf eine um ein Geringes größere Stabilität des leicht zerstörbaren Anteils an der Verfärbung von RbCl gegenüber KCl hin, während die verbleibende Restverfärbung bei KCl um vieles stabiler ist. Es scheint weiter, daß der Anteil der leicht zerstörbaren Verfärbungszentren an der Verfärbung von RbCl ein relativ größerer ist als bei KCl, da sich bei RbCl ein größerer Teil der Entfärbungskurve der Dunkelreaktion durch eine e -Potenzkurve darstellen läßt. Damit in Zusammenhang könnte auch eine Reihe von qualitativen Beobachtungen stehen, nach denen RbCl bei längerer Becquerelbestrahlung nach Erreichung eines maximalen Wertes der Verfärbung sich wieder entfärbt, um dann erst einem konstanten

¹ W. Flechsig, l. 614.

Sattwert zuzustreben. Eine quantitative Untersuchung dieser Verhältnisse war wegen der großen Empfindlichkeit des Krystallgefüges der RbCl-Krystalle, die sich in fortwährender Änderung der Absorption des unverfärbten Krystalls bemerkbar machte, bisher nicht möglich.

Im Gegensatz zu den anderen Alkalichloriden war die Herstellung von CsCl-Krystallen aus der Schmelze eine äußerst schwierige. Bei der normalen Schmelzweise blieb im Tiegel nach dem Schmelzen immer eine wohl krystallinische, aber ganz trübe, weiche und faserige Masse zurück, die keinerlei Behandlung (Spalten oder Polieren) zuließ. Infolge der leichten Ablösbarkeit der Krystallmasse von den Tiegelwänden konnten schließlich folgendermaßen zur Messung brauchbare, wenn auch noch immer ziemlich trübe Krystalle hergestellt werden. Mittels einer Aufhängevorrichtung wurden in den Tiegel zwei plane parallele Porzellanscheiben eingesetzt, die ihre glasierten Seiten gegeneinander kehrten. Bei einem bestimmten Plattenabstand (zirka 1 *mm*) und geeigneten Abkühlungsbedingungen war die Krystallschicht, die sich zwischen den Porzellanscheiben festsetzte, für die Absorptionsmessungen genügend lichtdurchlässig. Aus der Lösung war CsCl als einziges Alkalichlorid sehr leicht auszukristallisieren. Es bildeten sich klare Krystallplättchen von der durchschnittlichen Größe $8 \times 5 \times 0,3$ *mm* aus, deren Krystallform nicht erkennbar war.

Die Verfärbungsspektren der aus der Schmelze gewonnenen und der auskristallisierten Stücke wurden gemessen, wobei bei Messung der letzteren der Krystall nach jeder einzelnen Messung bei einer bestimmten Wellenlänge wegen der großen Flüchtigkeit der Verfärbung neu bestrahlt werden mußte. Das Maximum der Verfärbung liegt für die geschmolzenen und für die auskristallisierten Stücke bei derselben Wellenlänge $\lambda = 560 \mu\mu$ (Fig. 7). Zur Vermeidung von durch die Trübung

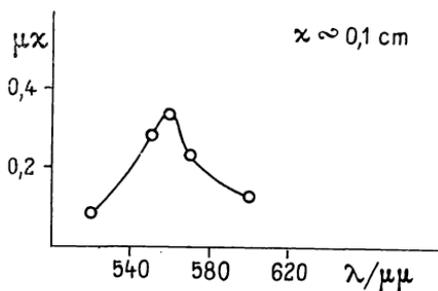


Fig. 7.

oder durch Reflexion an den nicht polierten Flächen möglichen Fehlerquellen wurden mehrere Meßreihen an verschiedenen Krystallindividuen und bei verschiedener Orientierung der Meßkrystalle ausgeführt. Die größte beobachtete Abweichung des Maximums betrug 5 $\mu\mu$, was bei den

vorhandenen schwierigen Versuchsbedingungen eine gute Übereinstimmung bedeutet. Durch diese Messungen ist die Bemerkung, die zuerst Bayley bei der Beobachtung der Entfärbungsverteilungen der Alkalichloride gemacht hat, daß CsCl aus der Reihenfolge der Alkalichloride für die Verfärbungseigenschaften herausfällt, indem die Verfärbung entgegen der Verrückungsregel bei zunehmender Ordnungszahl des Alkalimetalls gegen RbCl wieder nach kürzeren Wellen rückt, in direktester Weise bestätigt. Nach den Überlegungen von Przi Bram¹ über die Verfärbung durch Becquerelbestrahlung könnte diese Verschiebung mit dem geänderten Gittertypus bei CsCl gegenüber den anderen Alkalichloriden zusammenhängen. An der angegebenen Stelle werden diese Verhältnisse von Przi Bram näher diskutiert.

Das Schmelzen bewirkt bei CsCl die gleichen Veränderungen wie bei KCl und RbCl, also höhere Verfärbbarkeit, größere Stabilität der Verfärbung, größere Lumineszenzfähigkeit.² Der Sattwert der Verfärbung ist um ein Geringes größer als bei RbCl. Die gemessene Halbwertszeit der Dunkelreaktion hat dieselbe Größenordnung wie die von RbCl; Beobachtungen der Dunkelreaktion über längere Zeit und ein später noch zu besprechender Versuch über Lichtentfärbung (Fig. 8) lassen aber auf eine größere Stabilität der Verfärbung als bei RbCl schließen. Auch damit fällt das CsCl aus der Reihenfolge der Alkalichloride heraus, was man ebenfalls mit dem geänderten Gittertypus in Zusammenhang bringen wird.

IV.

Im Nachfolgenden sollen zum Vergleich der Verfärbungseigenschaften der Alkalichloride untereinander die im Verlauf der Untersuchung gefundenen Resultate darüber sowie einige eigens angestellte vergleichende Versuche angegeben werden.

Einfluß des Schmelzprozesses: Bei allen Alkalichloriden bewirkt der Schmelzprozeß eine Verstärkung der meisten Leuchterscheinungen; ferner eine Erhöhung des Sattwertes und der Verfärbungsgeschwindigkeit. Bei KCl, RbCl, CsCl außerdem eine Stabilisierung der Verfärbung, während bei NaCl gerade das Gegenteil davon bewirkt wird. Die Sattwerte der Verfärbung bei den geschmolzenen Salzen nehmen in der Reihenfolge NaCl, KCl, RbCl ab. Der Sattwert von CsCl dagegen ist wieder höher als der von RbCl. Das ergibt sich aus der Betrachtung der Anfangsordinaten in Fig. 8, wo KCl, RbCl, CsCl nach gleicher Vorbehandlung mit Becquerelstrahlen bei der Wellenlänge maximaler Absorption gemessen sind, reduziert auf gleiche Krystalldicke. KCl hatte dabei den Sattwert

¹ K. Przi Bram, *Mitteil. Inst. f. Radiumforschung* 188, *Wiener Ber. (IIa)*, 135, 221, 1926.

Insbesondere die blaue Radiophotofluoreszenz zeichnet sich durch größte Stärke aus. Man kann sie in der von Urbach (l. c., 162) beschriebenen Anordnung ohne das CuSO₄ zwischen Krystall und Auge, also direkt gegen das rote erregende Licht erkennen.

noch nicht erreicht, was aber die Vergleichung nicht stört, da es bereits eine größere Verfärbung aufweist als RbCl und CsCl bei ihrem erlangten Sattwert. Der Unterschied der Sattwerte bei NaCl und KCl ist evident.

Stabilitätsfragen. Zum Vergleich der Stabilität der Verfärbung der geschmolzenen und natürlichen Alkalichloride wurden eine Reihe von qualitativen und quantitativen Versuchen bei Entfärbung durch Licht und spontaner Entfärbung (Dunkelreaktion) angestellt. Dabei ergab sich immer volle Parallelität bei Entfärbung durch Licht und Dunkelreaktion, wenn man bei letzterer nur genügend lange Zeiten in Betracht zieht. Es können also mit der diskutierten Einschränkung sowohl Dunkelreaktion als auch die Entfärbbarkeit durch Licht als Stabilitätsmaß dienen. Zu einem direkten Vergleich der Stabilität der Verfärbung der geschmolzenen Alkalichloride wurde folgender Versuch angestellt: Gleich dicke und gleich bestrahlte Krystalle wurden bei der Wellenlänge maximaler Absorption (maximaler Entfärbbarkeit) bei gleich gemachter Energie der Beleuchtungslampe im Meßlicht des Monochromators entfärbt. Die Energiereduktion erfolgte ebenso wie früher bei der Messung der Erregungsverteilung der roten Radiophotofluoreszenz des Steinsalzes. Nach einer gewissen Zeit der Belichtung wurde die jeweils noch vorhandene Verfärbung festgestellt. Gemessen wurde mit der Stoppuhr in solchen Intervallen, daß die Belichtung nur auf gegenüber Belichtungsdauer und Dunkelreaktion vernachlässigbare Zeiten unterbrochen werden mußte, in denen die Stärke des Meßlichtes gemessen und wieder einreguliert werden konnte. Fig. 8 zeigt die

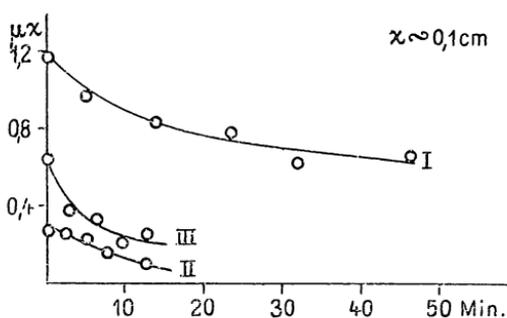


Fig. 8.

I	KCl bei $\lambda = 550 \mu\mu$
II	RbCl $\lambda = 605 \mu\mu$
III	CsCl $\lambda = 560 \mu\mu$

erhaltenen Resultate, wobei aus den Extrapolationsmöglichkeiten der schwer zerstörbaren Restverfärbung auf die Stabilität der Verfärbung

geschlossen wurde.¹ NaCl zeigt im Meßlicht in vergleichbaren Zeiten überhaupt keine Entfärbung, womit sichergestellt ist, daß das instabilere geschmolzene NaCl noch wesentlich stabiler als das stabilere geschmolzene KCl ist. KCl ist stabiler als RbCl und CsCl, was die Beobachtungen von Przibram² durchaus bestätigt, entgegen den Angaben von Bayley, nach denen die Verfärbung von KCl flüchtiger sein sollte als die des RbCl. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit liegt die Vermutung nahe, diese mangelnde Übereinstimmung auf ungleiche Vorbehandlung der von Bayley miteinander verglichenen Proben zurückzuführen. Die Verfärbung von RbCl ist flüchtiger als die von CsCl, ergibt sich also als die flüchtigste von allen Alkalichloriden. Qualitative Beobachtungen über Entfärbung in diffusum Tageslicht und Beobachtungen der Dunkelreaktion durch längere Zeiten haben diese Ergebnisse vollauf bestätigt.

Es soll hier noch die Reihe der verschiedenen und verschieden behandelten Alkalichloride, geordnet nach abnehmender Stabilität, angegeben werden: NaCl kristallisiert (300), NaCl rot fluoreszierend aus Staßfurt, NaCl geschmolzen, NaCl + Mn geschmolzen, KCl geschmolzen, CsCl geschmolzen, RbCl geschmolzen,

KCl kristallisiert (1), $\left\{ \begin{array}{l} \text{RbCl kristallisiert} \\ \text{CsCl} \end{array} \right. (0 \cdot 1)$. (Die Zahlen in

Klammer neben den auskristallisierten Salzen sind die von Przibram in *Mitteil.*, 188, Tab. 3, angegebenen Vergleichszahlen der Stabilität.)

Zur Deutung dieses großen Tatsachengebietes sollen hier einige Bemerkungen angefügt werden, durch die ein enger Anschluß an die von Przibram entwickelten Vorstellungen angestrebt wird.³ Nach der von Smekal⁴ entwickelten Hypothese vom Aufbau der Krystalle aus Krystallblöckchen wird man annehmen können, daß gerade die Grenzen solcher Krystallblöckchen und die Gitterporen Sitz der Zentren sind. Schon früher ist die plausible Annahme eingeführt worden, daß durch den Schmelzprozeß der Aufbau des Krystallgitters im Sinn größerer Gitterstörung verändert wird, was auch die angeführte Arbeit von Flechsig ergibt. Diese größere Gitterstörung erhöht nun nach unserer Vorstellung die Möglichkeit zur Bildung von

¹ Solange man nicht den Anteil der nach allen Erfahrungen sicher vorhandenen, verschieden stabilen Zentren an der Verfärbung wenigstens näherungsweise angeben kann, ist ein exakteres Maß für den Vergleich der Stabilität der Verfärbungen wegen der so verschiedenen Gesamtfärbung nach gleicher Becquerelbestrahlung kaum möglich.

² K. Przibram, *Mitteil. Inst. f. Radiumforschung* 188, Tab. 3, *Wiener Ber. (IIa)*, 135, 1926.

³ Der Verfasser glaubt, daß bei dem vorliegenden großen und lückenhaften Material im gegenwärtigen Moment die modellmäßige Deutungsweise noch größeren heuristischen Wert besitzt als die mehr axiomatische Methode, wie sie Urbach versucht hat, so nützlich und klärend dieser Versuch an sich auch ist.

⁴ A. Smekal, *Phys. Zeitschr.*, 26, 707, 1925.

Verfärbungszentren, was also die größere Verfärbbarkeit (höheren Sattwert) der geschmolzenen Krystalle durch die größere Zahl der gebildeten Zentren erklärt. Eine längere Abkühlungsdauer der Schmelzen macht eine weniger gestörte Krystallausbildung möglich; das muß eine Annäherung der Verfärbungsverhältnisse der so geschmolzenen Krystalle an die natürlichen zur Folge haben, was die ausgeführten Versuche vollauf bestätigen. Zur weiteren Prüfung der Behauptung, daß die größere Verfärbbarkeit von der größeren Gitterstörung herrührt, wurden folgende Versuche angestellt: Natürliche Steinsalz- und Sylvinkrystalle wurden bis nahe an ihren Schmelzpunkt erhitzt und dann rasch abgekühlt, was jedenfalls eine Gitterverlagerung bewirkt. Beide Stücke zeigten nach Becquerelbestrahlung eine stärkere Verfärbung als entsprechende Vergleichsstücke, die einer solchen Behandlung nicht unterworfen worden waren. Dann wurde der Rückstand von NaCl - und KCl -Lösungen nach raschem Abdampfen des Wassers untersucht, wobei infolge der Heftigkeit der Ausscheidung wohl auch größere Gitterstörungen anzunehmen sind, und mit entsprechenden auskrystallisierten und geschmolzenen Proben verglichen. Sie nehmen zwischen diesen in allen Verfärbungs-¹ und den meisten Lumineszenzerscheinungen deutlich eine Mittelstellung ein, zeigen jedenfalls stärkere Verfärbungen als die Proben der auskrystallisierten Salze. Die durch das Schmelzen erhöhte Stabilität der Verfärbung bei KCl , RbCl , CsCl ließe sich durch die Bildung größerer Zentren mit verstärkter Schutz- und Schirmwirkung deuten, infolge der größeren Beweglichkeit und Vereinigungsmöglichkeit in den ausgedehnteren Störungsgebieten des Gitters. Schließlich läßt sich auch die erhöhte Verfärbungsgeschwindigkeit der aus der Schmelze gewonnenen Alkalichloride nach den theoretischen Ansätzen von Przibram² für die Verfärbung des Steinsalzes durch das Zusammenwirken der größeren Stabilität und der erhöhten Zahl von bildungsmöglichen Zentren noch verstehen. Nur das Verhalten von NaCl , dessen Verfärbung durch den Schmelzprozeß labiler wird, konnte bisher ohne Zuhilfenahme weiter nicht begründbarer Zusatzhypothesen nicht verständlich gemacht werden.

Der Einfluß von Fremdatomen in einem Krystall scheint ein doppelter zu sein. Sie stören ähnlich wie die rasche Erstarrung aus der Schmelze das Krystallgitter und geben so Anlaß zu den diskutierten Änderungen der Verfärbungsverhältnisse. Außerdem beeinflussen sie sehr stark alle Lumineszenzerscheinungen und zwar in einer für die verschiedenen Zusätze charakteristischen Weise. Als Beispiel für die modellmäßige Einordnung der bei Zusätzen beobachteten Gesetzmäßigkeiten soll hier der Fall der Mn -Beimengung

¹ Die Verfärbung von ausgedampftem NaCl erscheint röter als die von geschmolzenem und die von auskrystallisiertem NaCl . Die Stärke der Verfärbung liegt zwischen diesen beiden.

² K. Przibr. Mitteil. Inst. f. Radiumforschung 187, Wiener Ber. (IIa), 135, 198 ff., 1926.

zu Steinsalz bei der Staßfurter Druse besprochen werden. Alle wesentlichen Erscheinungen (keine Änderung der Absorption, Farbwechsel der Leuchterscheinungen, rote Radiophotofluoreszenz und ihr Verschwinden mit der Verfärbung) lassen sich durch die Annahme deuten, daß es im betreffenden Krystall neben den gewöhnlichen Zentren des durch Becquerelbestrahlung verfärbten Steinsalzes echte Phosphorzentren gibt mit einem Schwermetallatom im Innern. Die Absorption von Strahlung erfolgte durch ein Na-Atom und die absorbierte Energie müßte durch einen Übertragungsmechanismus dem Metallatom zugeführt werden, dem ein spezifisches Momentanleuchten (roter Fluoreszenzkegel) und ein spezifisches Dauerleuchten (rote Färbung der Nachleuchterscheinungen) zuzuschreiben wäre. Die Abklingungsgeschwindigkeit der Phosphoreszenz der Phosphorzentren müßte größer angenommen werden als bei den anderen Zentren (Farbwechsel von rot nach gelbgrün bei den Nachleuchterscheinungen), wobei aber die Lebensdauer des ganzen Zentrums nicht kleiner sein brauchte als bei den reinen Verfärbungszentren, was durch das gleichzeitige Erscheinen und Verschwinden der roten Radiophotofluoreszenz mit der Verfärbung erfordert wird.

Zusammenfassung.

Die Verfärbungs- und Lumineszenzeigenschaften einer Steinsalzdruze aus Staßfurt, die eine rote Radiophotofluoreszenz aufweist, werden untersucht. Es ergeben sich folgende charakteristische Unterschiede gegen das bisher untersuchte Steinsalz aus Wieliczka: rote Radiophotofluoreszenz, Erhöhung aller Lumineszenzerscheinungen, rote Anfangsfarbe und dann Farbwechsel nach gelbgrün bei der Radiofluoreszenz und Thermolumineszenz; rascherer Anstieg, höherer Sättwert und geringere Stabilität der Verfärbung. Fehlen des Blauumschlages. Das Maximum des Absorptionsspektrums liegt (wie bei gewöhnlichem Steinsalz) bei $460 \mu\mu$, das Maximum der Erregungsverteilung der roten Radiophotofluoreszenz bei $495 \mu\mu$.

Durch chemische Analyse und Beobachtungen an Steinsalzen mit Metallzusätzen wird sichergestellt, daß die rote Radiophotofluoreszenz der Staßfurter Druse durch eine Beimengung von Mangan hervorgerufen wird. Es gelingt aus der Schmelze Krystalle mit Metallzusätzen herzustellen, die den roten Fluoreszenzkegel aufweisen. Der Einfluß des Schmelzprozesses und der Metallzusätze auf Verfärbung und Lumineszenz wird näher untersucht, zuerst an Steinsalz, wo sich dieselben Gesetzmäßigkeiten wie bei der Staßfurter Druse, jedoch in sehr viel stärkerem Ausmaß zeigen. Die verschiedenen Metallzusätze üben großen Einfluß auf die Lumineszenzerscheinungen und fast keinen Einfluß auf die Absorptionsspektren aus. Durch das Schmelzen werden die Absorptionsbanden sehr verbreitert.

Es werden dann Schmelzkrystalle der übrigen Alkalichloride untersucht, bei denen sich eine ähnliche Beeinflussung durch den

Schmelzprozeß zeigt wie bei Steinsalz mit der wichtigen Ausnahme, daß ihre durch das Schmelzen ebenfalls erhöhte Verfärbung gleichzeitig stabilisiert wird. Die Absorptionsspektren von RbCl (Maximum bei $610 \mu\mu$) und von CsCl (Maximum bei $560 \mu\mu$) werden gemessen und zeigen die Rückverschiebung der Verfärbung von CsCl in der Reihenfolge der Alkalichloride nach kürzeren Wellen.

Nach Besprechung einiger Zusammenhänge der Verfärbung (Sattwerte, Stabilitätsfragen) bei den untersuchten Alkalichloriden wird zum Schluß versucht, die beobachteten Erscheinungen an die von K. Przibram entwickelten Vorstellungen über Verfärbung und Lumineszenz anzuschließen.

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): Jahoda Eduard

Artikel/Article: [Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 193. Beiträge zur Lumineszenz und Verfärbung der mit Becquerelstrahlen behandelten Alkalichloride. 675-703](#)