

## Über Lumineszenzerscheinungen.

Von Dr. W. Trenkle.

### I.

#### Lumineszenzerscheinungen an einer Varietät der Zinkblende.

Bekanntlich unterscheidet man zwei Arten der Strahlung, die Temperaturstrahlung und die Lumineszenzstrahlung. Bei der ersteren ist die Intensität der Strahlung bzw. die Grösse der durch negative Korpuskeln ausgesandten Energie allein abhängig von der Temperatur. Bei der letzteren ist dagegen die durch die Strahlung fortgeführte Energie weit grösser als der Temperatur entspricht. Die Lumineszenzstrahlungen teilt man mit E. Wiedemann<sup>1)</sup>, von dem überhaupt diese Bezeichnung herrührt, in eine Reihe von verschiedenen Gruppen, je nach der Ursache, die dieselben hervorruft. Man spricht von einer Photolumineszenz, wenn die erregende Ursache das Licht ist (Fluoreszenz und Phosphoreszenz), einer Elektrolumineszenz, wenn durch elektrische Entladungen das Leuchten hervorgerufen wird. Dabei unterscheidet man wieder eine Kathodolumineszenz, eine Kanalolumineszenz und eine Röntgenlumineszenz, wenn auffallende Kathoden-, Kanal- oder Röntgenstrahlen das Leuchten bedingen etc. Beim Reiben oder Zerbrechen auftretende Lichtentwicklung nennt man Tribolumineszenz; das bei relativ schwachem Erwärmen ausgestrahlte Licht bezeichnet man mit Thermolumineszenz und endlich das durch chemische Zersetzung und Umlagerung bedingte Leuchten Chemilumineszenz. Dabei ist zu bemerken, dass manche der zuerst aufgeführten Leuchterscheinungen ebenfalls auf chemische Ursachen zurückzuführen sein dürften.

Von Seiten der deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft ist in neuerer Zeit eine Modifikation der Zinkblende, Sphalerit aus einem Kalkstein in Mexiko, in den Handel gebracht worden, der ausserordentlich schöne Lumineszenzerscheinungen

<sup>1)</sup> E. Wiedemann, Wied. Ann. Bd. 34; 1888. S. 447.

besitzt. Auf Veranlassung meines verehrten Lehrers, Herrn Professors Dr. E. Wiedemann, habe ich dieselben an einer von Herrn Professor Dr. Beckenkamp in Würzburg freundlichst zur Verfügung gestellten Probe des Minerals näher untersucht.

In allen Fällen war das ausgesandte Licht gelb mit einem Stich ins Orange. Mit aussergewöhnlicher Lebhaftigkeit trat dasselbe schon bei schwachem Reiben, Drücken oder Stossen mit irgend einem harten Gegenstand auf und verschwand erst, wenn durch die fortgesetzte Zerkleinerung der Stückchen ein weiteres Zerbrechen und Zerspringen der Pulvertheilchen nicht mehr eintrat.

Auch die Thermolumineszenz setzte mit ziemlicher Lebhaftigkeit ein, liess jedoch auffallend schnell nach und verschwand bald ganz, sodass es zweifelhaft bleibt, ob nicht in diesem Falle das rasche Aufleuchten am Anfang als eine durch Brechen und Springen infolge der Temperatursteigerung bedingte Tribolumineszenz aufzufassen ist. Dadurch dürfte die Ansicht Becquerels<sup>3)</sup>, dass die scintillierende Lumineszenz der Blende von molekularen Spaltungen herrührt, also eine Art Tribolumineszenz ist, eine wesentliche Stütze erhalten. Die Beobachtung geschah beiläufig bei der Temperatur ganz schwacher Rotglut von Eisenblech, auf welches das Mineral in kleinen Stückchen gebracht wurde. Ein Wiedererwachen der Thermolumineszenzfähigkeit durch kräftige Bestrahlung mit Bogenlicht war nicht zu konstatieren.

Eine ganz intensive Photolumineszenz zeigte das vorher nicht erwärmte Mineral. Die Belichtung geschah mit einer elektrischen Bogenlampe, deren Strahlen durch eine Linse auf das Präparat konzentriert wurden. Zur Beobachtung diente ein nach den Angaben von E. Wiedemann<sup>2)</sup> gebautes Phosphoroskop, für seitliche Beobachtung, mit Hilfe dessen sich der zwischen dem Moment der Belichtung und dem der Beobachtung liegende Zeitraum bis auf  $\frac{1}{6400}$  Sekunde herabsetzen lässt. Die Phosphoreszenz war jedoch auch nach bedeutend grösseren Zeiten noch hell und deutlich wahrnehmbar; jedenfalls klang sie merklich langsamer ab, als die später beobachtete Kathodolumineszenz. Eine Erregung der Phos-

<sup>2)</sup> l. c. S. 450.

<sup>3)</sup> Becquerel, C. R. 141, 485 1905.

phoreszenz durch die am wenigsten brechbaren Strahlen des Spektrums (rot, orange, gelb) konnte nicht nachgewiesen werden. Grün vermochte schwach zu erregen, während im Blau und Violett das Maximum der Erregung lag. Da aber gerade Blau und Violett im Spektrum des ausgesandten Phosphoreszenzlichtes fehlten, so wird für das Lumineszenzvermögen des untersuchten Sphalerits im Allgemeinen die Stokes'sche Regel bestätigt, wonach die die Lumineszenz erregende strahlende Energie durch das Lumineszenzlicht in Form von Strahlen geringerer Brechbarkeit wieder verausgabt wird. Eine deutliche Fluoreszenz unter dem Einfluss der einzelnen Teile des Spektrums war wegen des durch das Entwerfen des letzteren in der Umgebung des Präparates diffus reflektierten fremden Lichtes nicht wahrnehmbar, doch würde sie unter Beobachtung geeigneter Vorsichtsmaßnahmen sicher nachweisbar sein.

Röntgenstrahlen vermochten sowohl den durch längeres Erwärmen seiner Thermolumineszenz beraubten, als auch den noch unveränderten Sphalerit sofort zu intensiver Lumineszenz zu erregen. Zur Vermeidung des störenden hellen Fluoreszenzlichtes der Röntgenröhre geschah die Bestrahlung durch einen Kartonschirm hindurch.

Zur bequemen Untersuchung der Einwirkung von Kathoden- und Kanalstrahlen diente eine kleine Entladungsröhre, welche ungefähr in der von E. Wiedemann und G. C. Schmidt<sup>4)</sup> zum Studium der Kanalstrahlen empfohlenen Form hergestellt war. Durch das entsprechend evakuierte Rohr wurde der Strom einer 20plattigen Influenzmaschine geschickt, wobei durch Kommutierung des Stromes ein Probestückchen des Sphalerits nach Belieben der Einwirkung von Kanal- oder Kathodenstrahlen ausgesetzt werden konnte. Die hierdurch mit dem Präparat erzielten Lumineszenzeffekte können als eine hervorragend schöne Erscheinung bezeichnet werden. So aussergewöhnlich hell und glänzend die durch Kanalstrahlen hervorgerufene Lumineszenz schon war, so wurde sie durch die Kathodolumineszenz noch erheblich übertroffen. Das Leuchten war selbst in dem durch eine 50kerzige Glühlampe erhellen Zimmer leicht zu sehen und hätte im Dunkeln wohl auf eine ansehnliche Entfernung noch wahr-

<sup>4)</sup> Wied. Ann., Bd. 62, 1897. S. 468.

genommen werden können. Ganz besonders schön luminesziert unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen ein aus der Blende hergestelltes grobes Pulver, das lose in der Röhre ausgebreitet war. Wurde die Entladung unterbrochen, so war im Dunkeln ein sehr schwaches Nachleuchten noch einige Zeit bemerkbar; also ging der erste unmittelbar auf die Unterbrechung folgende Teil der Abklingung weit rascher vor sich, als bei der im Phosphoroskop beobachteten Photolumineszenz. Einen ähnlichen Verlauf des Abklingungsprozesses hat auch F. Buchner<sup>5)</sup> für eine feste Lösung  $\text{CaSO}_4 + \text{MnSO}_4$ , die unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen lumineszierte, festgestellt. Der für das kathodolumineszierende Sphalerit-Pulver offenbar ganz besonders schnelle Intensitätsabfall der Kathodolumineszenz macht das Pulver sicher zur Herstellung des Fluoreszenzschirmes für Braun'sche Röhren mit Vorteil verwendbar.

Auch eine deutlich erkennbare Radiolumineszenz liess sich an dem Sphalerit mit Hilfe eines im Besitze des hiesigen physikalischen Institutes befindlichen relativ schwachen Radiumpräparates nachweisen.

## II.

### Thermolumineszenz durch Radiumstrahlen bei Marmor und Apatit.

Im Erlanger mathematisch-physikalischen Verein in der Sitzung vom 22. November 1905 machte gelegentlich Herr Professor Dr. Wiedemann darauf aufmerksam, dass vielleicht die in der Erde vorkommenden natürlichen thermolumineszierenden Substanzen ihre Thermolumineszenz der Einwirkung von Radiumstrahlen verdanken. Dass dies möglich ist, geht aus Bergmanns<sup>6)</sup> H. Becquerels<sup>7)</sup> und seinen<sup>8)</sup> Versuchen über die Erregung von Thermolumineszenz bei künstlich hergestellter fester Lösung von Mangansulfat in Calciumsulfat und natürlichem Flussspat (Becquerel) hervor.

<sup>5)</sup> Inaug. Diss., Erlangen 1902 s. a. Ber. d. phys. med. Soc., Erlangen. 34, 1902, S. 1.

<sup>6)</sup> Bergmann, Jour. de Phys. 7, 671: 1898.

<sup>7)</sup> H. Becquerel, C. R. 129, 912; 1899 und Jour. de Phys. 9, 69, 1900

<sup>8)</sup> E. Wiedemann, Phys. Zeitschr. 2, 269 und 340, 1901.

Auf diese Anregung hin untersuchte ich nun in gleicher Richtung weissen Marmor und einige Arten von Apatit, welche beim erstmaligen Erhitzen eine prächtige Thermolumineszenz zeigen. Bei andauernder Erhitzung wird diese Lumineszenz aber schwächer und schwächer und verschwindet schliesslich ganz. Auf diese Weise „getötete“ Stückchen der genannten Mineralien setzte ich dann etwa 24 Stunden lang der Einwirkung von Radiumstrahlen aus und erhitzte sie dann wieder im Dunkeln. Das Ergebnis war folgendes:

1) Marmor.

Bei mehreren, etwa 4 mm dicken Stückchen weissen Marmors zeigte sich an einer den Radiumstrahlen ausgesetzten, kreisrunden Stelle von etwa 1 qcm. Fläche deutlich wieder eine Thermolumineszenz, während die nicht bestrahlten Partien dunkel blieben. Die so erregte Lumineszenz war zwar nicht ganz so hell, wie die beim erstmaligen Erwärmen beobachtete, konnte aber auch nach abermaliger „Tötung“ wiederholt durch Radiumbestrahlung hervorgerufen werden. Eine vergleichsweise ausgeführte, mehrstündige Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht vermochte die gleiche Wirkung nicht hervorzubringen. Die Farbe des vom Marmor ausgestrahlten Lumineszenzlichtes war in allen Fällen gelbrötlich, während

2) Apatit

in verschiedenen Modifikationen, die ich der Güte des Herrn Prof. Dr. Lenk verdankte, eine ausgesprochen grüne, geradezu überraschend helle Thermolumineszenz zeigte. Dieselbe hielt bedeutend länger an, als diejenige des Marmors, verschwand aber bei kräftigem Erhitzen ebenfalls. Auch in diesem Falle vermochte der Einfluss von hellem Tageslicht die Thermolumineszenz nicht wieder zu erwecken, hingegen trat dieselbe schon nach 10- bis 12stündiger Radiumbestrahlung in relativ ganz intensiver Weise wieder auf. Ein Stückchen manganhaltiger Apatit von Ehrenfriedensdorf zeigte übrigens nach der Vernichtung seiner ursprünglichen, ungemein lebhaften Thermolumineszenz auch in erkaltetem Zustand eine ziemlich kräftige Radiolumineszenz, die sofort bemerkbar wurde, wenn man das Stückchen im Dunkeln auf das Radiumpräparat legte.

Diese Ergebnisse sprechen also neuerdings für die

Richtigkeit der oben ausgesprochenen Vermutung, wonach die uns als thermolumineszierende Körper bekannten Gesteine ihre Thermolumineszenzfähigkeit der Einwirkung einer einmaligen starken Radiumstrahlung im Erdinnern verdanken. Dass die moderne Geologie mit dieser Möglichkeit rechnen muss, hat H. Siedentopf<sup>9)</sup> durch seine „ultramikroskopischen Untersuchungen über Steinsalzfärbungen“ in neuester Zeit dargelegt; denn auf Grund der Ergebnisse dieser Untersuchungen „kann vom physikalischen Standpunkt aus die Möglichkeit des Auftretens von ungeheuren radioaktiven Emanationen zur Zeit oder nach der Ausscheidung des Steinsalzes in Betracht kommen.“

<sup>9)</sup> H. Siedentopf, Ber. d. deutsch phys. Ges. 3, 268; 1905.  
Physikalisches Institut der k. Universität Erlangen, 2. Dezember 1905.

## Pyrit von Sestri levante.

Von A. H. Westergård.

Hiezu Tafel IV, V.

Durch Vermittlung von Prof. v. Groth wurden mir einige Pyritkrystalle zur krystallographischen Bestimmung übergeben, welche voriges Jahr von Hofrat Dr. Brunhuber bei la Fonderia, in der Nähe von Sestri levante an der italienischen Riviera gesammelt wurden.

Die Pyrite finden sich dort als ringsum ausgebildete Krystalle in einem ziemlich lockeren Serpentin, aus welchem sie infolge der Verwitterung leicht herausgelöst werden können. Man kann zwei Typen von Krystallen unterscheiden welche in Taf. IV und V dargestellt sind.

Taf. IV zeigt vorwiegend entwickelt das Ikositetraëder, (211). Als Abstumpfung seiner tetragonalen Ecken tritt fast immer das Hexaëder auf, ebenso meistens das Oktaëder an den trigonalen Ecken. Häufig findet sich als gerade Kantenabstumpfung das Pentagondodekaëder p (102), sowie Andeutungen von flacheren, würfelfähnlichen, welche auf den Hexaëderflächen eine Streifung hervorbringen.

	gef.	ber.
(211) : (211) =	48° 8'	48° 11',4
(211) : (100) =	35° 15'	35° 15',8.