

Др. Олександр Смакула.

До фосфоризації алькалевих гальюїдів.

Коли насвітлювати алькалеві гальюїди проміннями Рентгена, то вони зафарбовуються. Так н. пр. *NaCl* приймає жовту краску, *KCl* синю, а *RbCl* фіолетову. При цьому оказують сі кришталі між 300 μ а 600 μ абсорпцію з виразним максимум, як показали поміри Z. Gyulai'a¹⁾ і W. Flechsig'a²⁾. При насвітлюванні сих закрашених кришталів коротким (себ-то синім) світлом абсорпційна крива сплющується, а рівночасно пересувається максимум в напрямі довших хвиль. Те саме явище викликає підвищення температури, як се рівнож видно з праці W. Flechsig'a. Gudden і Pohl³⁾ пояснюють се явище неправильностями в кристалічній сітці, які викликає підвищення температури або насвітлення.

Рівнож закрашення (зафарбування) кришталів є тісно звязане з неправильностями кристалічної сітки. Так н. пр. природний криштал камінної соли закрашується при тому самому насвітленні проміннями Рентгена значно слабше, як криштал штучно зроблений. (Методом S. Kyropoulos'a⁴⁾ можна на протязі 3-ох годин зробити штучно криштал величини 125 cm^3 , а то й більші). У синтетичному кришталі є сітка безперечно більше нарушена, як у природному й сим пояснюється його сильніше зафарбування. Се підтверджує і праця Przigram'a⁵⁾, який виказав, що під впливом тиснення кришталі сильніше зафарбовуються. Домішка тяжких металів (*Ag*, *Cu*, *Mn*, *Cr*) викликає рівнож неправильности в кристалічній сітці й се сприяє також більшому за-

¹⁾ Zeitschrift für Physik, том 33, стор. 251, 1925.

²⁾ " " " " 36, " 605, 1926.

³⁾ " " " " 41, " 833, 1927.

⁴⁾ Zeitschrift für anorg. u. allgem. Chemie, том 154, стор. 308, 1826.

⁵⁾ Zeitschrift für Physik, том 37, стор. 881, 1926.

крашенні, але не всі метали однаково діляють: кришталі з домішкою срібла зафарбовуються сильніше, як з домішкою міді.

Аналогічно мається справа з відфарбуванням. Синтетичний кристал тратить свою краску скорше, як природний. Сей процес відфарбування можна прискіпити, коли температуру кристалу підвищимо. Червоне світло не має жадного впливу на відфарбування. Синтетичний, закрашений кристал насвічував я 6 годин сильним червоним світлом вугляної лампи й закрашення майже нічого не змінилося, підчас коли при насвітлюванні синім світлом кристал тратить цілком свою краску вже на протязі кількох хвилин.

Щоби означити вплив синього світла на закрашені (проміннями Рентгена) кришталі алькалевих гальоїдів, поступав я в сей спосіб. Кристал ділив я на дві рівні часті; одну часть ogrівав в точно означених відступах по 100 секунд і після кожного ogrіття міряв абсорпційний сочинник при помочи подвійного монохроматора, фотоелектричної клітини та однострочного електрометра. Абсорпцію міряв я для тої довжини хвилі світла,

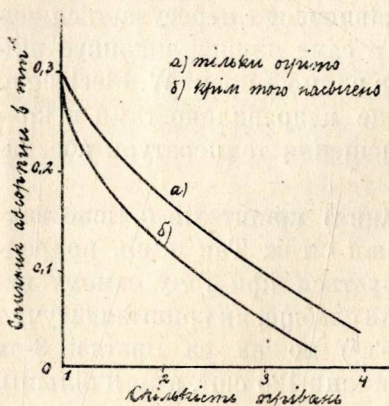


Рис. 1.

яку кристал найсильніше абсорбує. З другою частиною кристалу поступав я так само, лише перед кожним нагріттям насвічував на протязі 10 секунд синім світлом. З рис. 1. бачимо, що абсорпційний сочинник при насвітлюванні синім світлом скорше зменшується, як лише при самому нагріванні. З сього виходить, що закрашені проміннями Рентгена алькалеві гальоїди заховаються під впливом синього світла подібно як при високій температурі. На кришталі з домішкою тяжких металів впливає синє світло сильніше, як без домішки.

Сей вислід, що синє світло впливає на закрашені гальоїди подібно як висока температура, поставив під знак запитання працю А. Fum'a,¹⁾ яку він зробив у тутешньому інституті перед двома роками. Fum найшов між иншим, що коли закрашений

¹⁾ Zur lichtelektrischen Leitung u. Phosphoreszenz von $NaCl$ -Kristallen. 1925.

кристал навітити синім світлом, а відтак ogrіти до 100°C , то він світить (фосфоризує). Колиж по синім світлі навітити червоним, то при ogrіванні до 100°C нема жадного ефекту. Червоне світло привертає кристал до нормального стану, подібно як се Gudden і Pohl¹⁾ найшли при фотоелектричних явищах. Згідно з моїм вислідом могло бути можливе, що Frum міряв світло, що походило від відфарбування (Entfärbungsleuchten) кристалу, а не дійсну фосфоризацію. Але, як дальше покажеться, мої дальші поміри говорять в користь праці Frum'a.

Дальшою мовою задачею було встановити звязок між зафарбуванням і сумою фосфорового світла (після Ленарда: Lichtsumme). Коли ogrіти закрашений кристал до 300°C , то краска в короткім часі (кругло 1 хвилина) зникає, а рівночасно висилає кристал фосфорове світло. На основі сього повиненби кристал дати тим більшу суму фосфорового світла, чим сильнійше він закрашений. Щоби се вияснити, ogrівав я кристал по кожному помірі абсорпційного сочинника (як передше) означений час (5 секунд) до 200°C і мірив суму світла при помочи фотоелектричної комірки та одниткового

електрометра (вихилення електрометра в впрост пропорціональне до суми світла). Виследи представлено на рис. 2. Поміри виконувано взад, себ-то зачинаючи від великої абсорпції і великої світляної суми. Зразу меншає сума фосфорового світла досить скоро, а відтак чим раз поволійше зближається до незміримої величини. До помірів уживав я природних і синтетичних кристалів. Всі криві мають той самий характер (рис. 2.), з тою хіба різницею, що деякі криві вказують, немовби кристал стративши краску

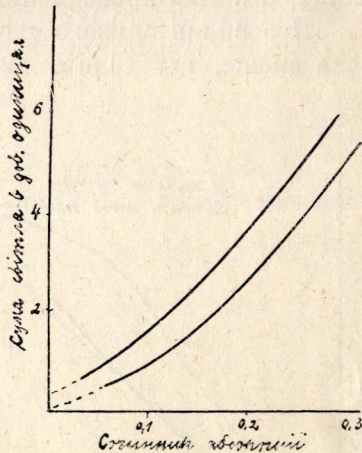


Рис. 2.

рівночасно перестає світити. Однак се не завсігди буває. Коли н. пр. положити закрашений кристал на світло сонця, то краска по короткому часі (5 хвилин) майже зовсім зникає, але при ogrітті до 300°C кристал ще досить сильно світить.

Чим довше навітлювати кристал проміннями Рентгена, тим

1) Zeitschrift für Physik, том 37, стор. 881, 1926.

сильнійше він зафарбовується, але кількість нагромадженої світляної енергії зближається досить скоро до певної границі,

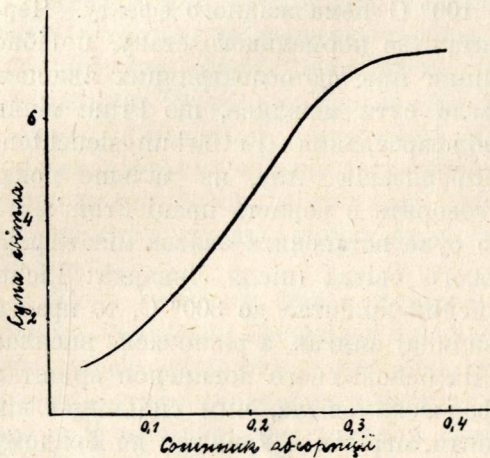


Рис. 3.

як се показує рис. 3. Чи крива завертає вниз, колиб кристал ще сильнійше зафарбувати, сього мені не вдалось досягнути, що зовсім не виключене. У свіжо насвічених кришталах сума фосфорового світла значно більша, як при давних; також кристали з домішкою світять сильнійше, як природні і зі збільшенням домішки тяжких металів росте й сума світла, але лише до певного відсотка до-

мішки, а відтак знова меншає.

Про вплив синього світла на закрашення кристалів була мова вище, тут ходить виказати вплив на суму фосфорового світла.

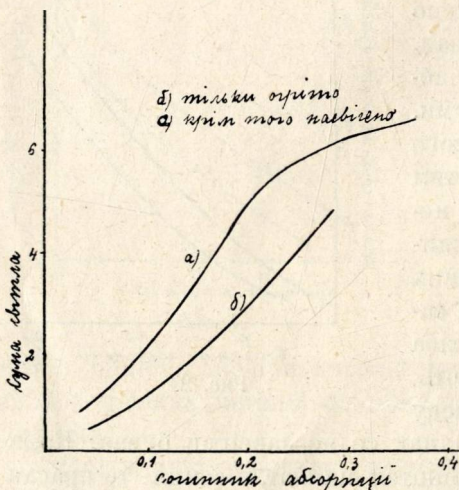


Рис. 4.

До вяснення сього міряв я на одній половині кристалу абсорпцію й при огріванні суму фосфорового світла, а з другою половиною поступав я так само, лише перед кожним поміром світляної енергії (суми світла) насвічував кристал 5 секунд синім світлом. Поміри представляє рис. 4. З нього бачимо, що насвітлювання синім світлом побільшує значно суму фосфорового світла, бо колиб синє світло тільки присвіщувало процес висвітлювання, то обі

криві перетиналибсь. Отже фосфорове світло й закрашення краски є два ріжні явища, які разом виступають, але не конечно за-всїгда, як се показує слїдуючий примір.

Деякі природні кришталі камінної соли, що далися досить сильно зафарбувати (сочинник абсорпції = $0,3 \text{ m}^{-1}$) фосфоризували при нагріванні дуже слабо. Через насвітлювання позафіолетовими проміннями за помочю електродової дуги (*Al, Cd, Zn*) не вдалось також привести кристал до фосфоризовання; рівнож насвітлювання синім світлом не мало ніякого впливу. При помірі абсорпційного спектра показалось, що такі кришталі перепускають цілком світло аж до $186 \text{ m}\mu$.¹⁾ (При помірах понизше $186 \text{ m}\mu$ треба вбудувати апаратуру т. є подвійний монохроматор з фотоелектричною коміркою в порожнечу, бо воздух такі короткі хвилі дуже сильно абсорбує). Цим отже доказано, що зафарбування не дає світляної енергії — се-то кристал не є фосфором, — коли йому бракує домішки тяжкого металю.

Алькалеві гальюїди з домішкою тяжких металів, як *Pb, Tl, Ag, Cu, Mn* виказують сильну абсорпцію в полісі позафіолетовій, як се видно з праці R. Hilsch'a²⁾ і мові³⁾ та є добрими фосфорами.

Додатно закрашені кришталі не фосфоризують також, коли їм бракує домішки тяжкого металю.

Що відфарбування не причинається до збільшення суми фосфорового світла, бачимо ще й з отсього експерименту. Одну половину закрашеного кришталу огрів я в означених відступах до 200°C і міряв кожним разом суму світла. Другу частину огрів я до 350°C , а відтак по остигненні насвітив 5 хвилин позафіолетовими проміннями й постував з тим

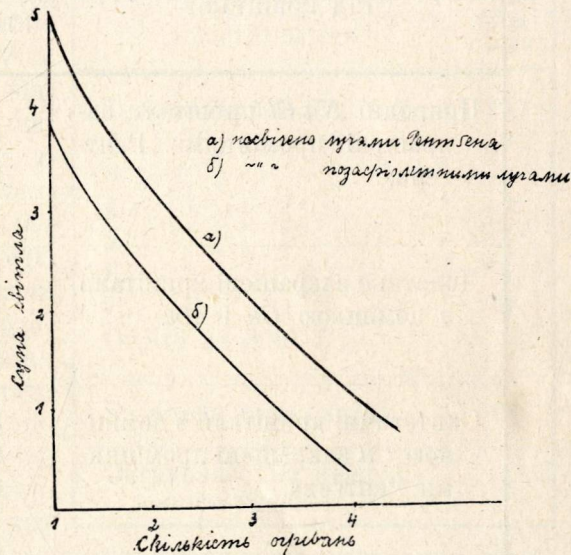


Рис. 5.

1) Pohl und Rupp, Annalen der Physik, том 81, стор. 1161, 1926.

2) Rudolf Hilsch, Zeitschrift für Physik, том 44, 1927.

3) Alexander Smakula, Zeitschrift für Physik, том 45, стор. 1, 1927.

кришталом даліше як з попереднім. Хоч останній криштал зовсім не зафарбувався, то мимо того дав він майже таку саму суму світла, як попередній зафарбований, як се видно з рис. 5.

З висше наведених помірив бачимо, що зафарбування є лише побічним явищем при нагромадженні світляної енергії в кришталі лучами Рентгена та що його можна усунути через освітлення синім світлом або через підвиснення температури. Суму світла тих фосфорів та їх зафарбування не дали покищо розмежуватись від себе, але дуже можливо, що се дасться досягнути при помочи червоного світла.

Як вже передтим було згадано, не міг Frum у своїй праці з певністю ствердити, чи сума світла при його помірив мала чисто фосфоровий характер, чи ні. Зовсім ясно виходить се з моїх попередних помірив, як також з низше наведених, які я робив у децю відмінному напрямі. Цілу суму фосфорового світла міряв я тим разом нараз, один раз тільки при нагрівті до 300° С, а другий раз при попередньому навітлюванні синім світлом.

Рід кришталів	Сума світла	
	Тільки оґріто	Крім того навітчено син. св.
Природні <i>Na Cl</i> кришталі за- крашені проміннями Рент- гена.	10	15
	10	15
	5	7
	5	10
Додатньо закрашені кришталі з домішкою <i>Si</i> і <i>Mn</i> .	13	10
	10	5
	10	3
Синтетичні кришталі з доміш- кою <i>Si</i> закрашені проміння- ми Рентгена.	12	8
	12	5
	13	2
	9	6,5
	14	8,5
	13	2

Висліди зіставлені в повисшій таблиці. Суму світла треба розу-
міти тут як і при попередних помірив у довільних одиницях.

Поміри робив я на природних і синтетичних кришталлах закрашених проміннями Рентгена, а також на додатно закрашених парою соду (*Na*). Сума світла природних кришталів більшає по насвітленні синім світлом; такі кришталли мають дійсну фосфоризацію. Дещо инакше представляється на перший погляд справа з синтетичними і додатно закрашеними кришталлами. У них світляна сума меншає, коли їх насвітити синім світлом. Ся різниця походить відси, що при насвітлюванні синім світлом фосфоризують сі кришталли вже при звичайній температурі, під час коли природні доперва при огрітті найменше до 100° С. Тому що при моїх помірах між насвітленням а поміром суми світла проходило звичайно 5 секунд, я не міг міряти цілої суми, а лише частину її сим пояснюється сей протилежний вислід.

Доказ дійсної фосфоризації дався отже перевести впрост лише на природних кришталлах. Щоби се доказати її на синтетичних кришталлах, требаби послугуватись методом фосфороскопічною, при чому апаратура значно ускладнюється й тому я сього не робив. За те змодифікував я дещо попередні поміри: одну частину кришталла нагрів я до 300° С і змірив світляну суму, а другу насвітив 5 секунд

синім світлом і огрів лише до 200° С одну хвилину та змірив світляну суму, відтак охолодив криштал, насвітив, огрів до 200° С і т. д. Поміри зіставлені в табличці побіч. Насвітлювана частина дала 49 одиниць світляної енергії, а така сама тільки огріта лише 5 одиниць. Через насвітлювання синім світлом можна дістати з закрашеного кришталу довільну скількість світляної енергії, але лише теоретично, бо в дійсности світляна

енергія по кождому огрітті меншає наслідком розпадання певної частини осередків (центрів), які абсорбують енергію під час насвітлювання. Сей процес можна зробити практично зворотним (reversibel), коли огрівати лише дуже короткий час її тільки до температури, при якій криштал зачинає саме світити.

Насвітлювання	Сума світла
1. насвітлення	10
2. "	9
3. "	9
4. "	8
5. "	5
6. "	4
7. "	3
Огріто до 300° С	1
Загальна сума світла	49
Загальна сума ненасвітленого кусня	5

Frum доказав у своїй праці, що червоне світло приводить насвічений синім світлом криштал до первісного стану. Я розслідив сей вплив дещо дальше. Мої поміри не тільки підтвердили працю Frum'a, але виказали дальше, що червоне світло не відфарбовує кришталів а також може так само як і синє світло привести кришталі до фосфоризації, як се показує зіставлення в табличці побіч. Та се однак ще не цілком певне, бо червоне світло впливає дуже слабо й треба цілими годинами насвічувати, щоби викликати сю малу ріжницю, а такі поміри звичайно не мають великої точности.

Світл. сума	
Тільки огріто	Насв. черв. світл.
52	60
23	27
19	21
15	20

Рівнож і сю працю зробив я у І. Фізичному Інституті в Гетінгені в проф. R. Pohl'a, якому на сьому місці складаю щиру подяку за цінні поради.

Гетінген, 14. грудня 1927.

