

ZUR LUMINESZENZ DES CALCITS. II.
THERMOLUMINESZENZSPEKTREN JAPANISCHER CALCITE.

Von Ei-ichi IWASE.

Eingegangen am 7. Mai 1936. Ausgegeben am 28. August 1936.

Über die spektrale Zusammensetzung der natürlichen Thermolumineszenz von Calciten sind vor kurzem Messungen vom Nabetaer⁽¹⁾ und die vom Andreasberger⁽²⁾ Vorkommen vorgelegt. Da sich die Bande der Thermolumineszenz vom Calcit mit der bei der Verbrennung von Calcium-Metall deckt, so kam Dr. Iimori zu der Auffassung, dass das Ausleuchten vom Calcit als eine Art hochverdünnter Calcium-Flamme im Kristalle betrachtet werden kann und das spektrale Gebiete, in dem sich die Lumineszenz aufweist, von der Grundsubstanz wesentlich abhängen dürfte, wenn auch wohl die Intensitätsverteilung und die Einzelheiten des Spektrums von den in geringer Konzentration beigemengten „Aktivatoren“ bedingt sind.

Mit Hilfe des lichtstarken Flüssigkeitsprisma-Spektrographen von Kipp und Zonen und photographischer Platten abgestufter Farbempfindlichkeit im weniger brechbaren spektralen Teile wurden die Thermolumineszenzspektren einer Anzahl von japanischen Calciten systematisch aufgenommen, um ihre spektrale Zusammensetzung aufzuklären. In Tabellen 1-3 zeigte ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen.

Wenn die Thermolumineszenz mit Ilford „Special Rapid Panchromatic“ Platte festgehalten wird, so erkennt man an all den untersuchten Stufen aus Nabeta, Naegi, Ishigure, Ashio, Kerokubo und Futagoyama keine Unterschiede, sondern stets nur eine verwaschene breite Schwärzung, deren Schwerpunkt bei etwa $600 \text{ m}\mu$ liegt (Tabelle 1). Wenn man grössere Mengen der Stufe zur Untersuchung verwendet, dehnt sich zwar die Schwärzung auf der Platte weiter nach den beiden Seiten aus, aber der Schwerpunkt bleibt immer bei etwa $600 \text{ m}\mu$, wie der Versuch an der Stufe aus Futagoyoma zeigt. Nun zog ich auch die Fluoreszenz bei Beleuchtung mit durch Woodsches Glas filtrierten Quecksilverbogenlicht in Betracht und wählte unter stark thermolumineszenzfähigen Calciten drei aus: die Stufen aus Kerokubo, Futagoyama und Nabeta. Die Stufe aus Kerokubo zeigt rötlich orange Fluoreszenz, die aus Futagoyama starke grünlich weisse Fluoreszenz und Nachleuchten, dagegen fluoresziert die aus Nabeta ganz und gar nicht.

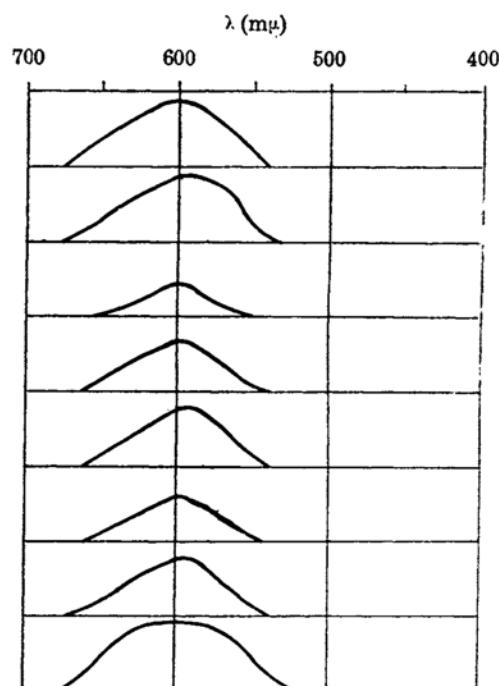
(1) S. Iimori, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)*, **20** (1933), 274.

(2) H. Steinmetz, *Centr. Mineral. Geol.*, **A**, (1934), 209.

Tabelle 1. Schematische Darstellung der Mikrophotometerkurve vom Thermolumineszenzspektrum.

Plattensorte: Ilford „Special Rapid Panchromatic“ Platte.
Relative Spaltbreite: 50.

Nr. der Stufe	Fundort	Bruttogewicht der benützten Stufe (g.)
58	Nabeto	< 0.5
60	Naegi	16
29	Ishigure	2
10	Ashio	34
40	Kerokubo	1
20	Futagoyama	1
20	„	2
20	„	45



Bei Verwendung der noch mehr farbempfindlichen, Ilford „Hypersensitive Panchromatic“ Platte, zeigen diese drei Stufen einige bemerkenswerten Unterschiede (Tabelle 2). Die Thermolumineszenz der Stufe aus Nabeto ergibt zwei Schwärzungsmaxima: bei $605\text{ m}\mu$ und noch bei $635\text{ m}\mu$. In der Mikrophotometerkurve ist das erste Maximum höher als das letzte. Auch ergeben die Stufen aus Futagoyama und Kerokubo auf dieser Platte zwei Schwärzungsschwerpunkte, die aber bei etwa $600\text{ m}\mu$ und $625-630\text{ m}\mu$ liegen und in beinahe demselben Schwärzungsgrad auftreten.

Ferner verwendete ich Wratten und Wainwright „Hypersensitive Panchromatic“ Platte für Calcite aus Futagoyama und Nabeto (Tabelle 3). Die Exposition zur Platte wird 1, 2 und 3 Male wiederholt, jedesmal unter Benutzung von 0.5 g. der Stufe. Im Falle der Stufe aus Futagoyama kommt das Maximum der Schwärzung bei etwa $625\text{ m}\mu$ vor, und durch wiederholte

Tabelle 2. Schematische Darstellung der Mikrophotometerkurve vom Thermolumineszenzspektrum.

Plattensorte: Ilford „Hypersensitive Panchromatic“ Platte.

Relative Spaltbreite: 50.

Nr. der Stufe	Fundort	Bruttogewicht der benützten Stufe (g.)
58	Nabeto	0.5
58	„	1
20	Futagoyama	2
40	Kerokubo	<1

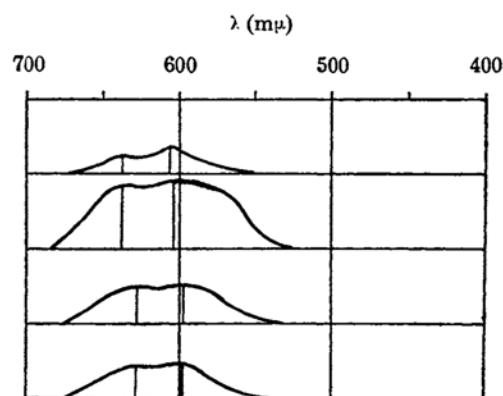
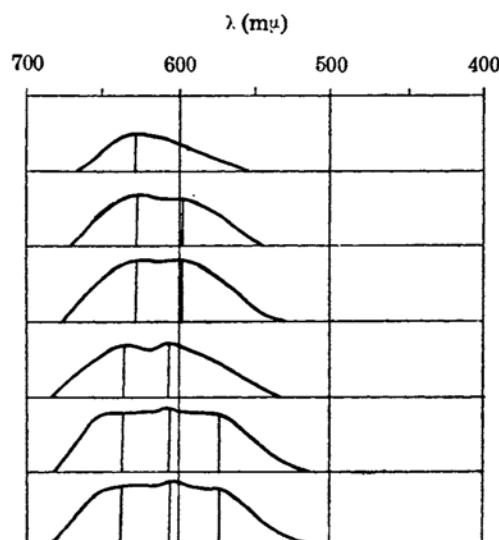


Tabelle 3. Schematische Darstellung der Mikrophotometerkurve vom Thermolumineszenzspektrum.

Plattensorte: Wratten und Wainwright „Hypersensitive Panchromatic“ Platte.

Relative Spaltbreite: 100.

Nr. der Stufe	Fundort	Bruttogewicht der benützten Stufe (g.)
20	Futagoyama	0.5
20	„	1.0 (durch 2 mal- wiederholte Exposition)
20	„	1.5 (durch 3 mal- wiederholte Exposition)
58	Nabeto	0.5
58	„	1.0 (durch 2 mal- wiederholte Exposition)
58	„	1.5 (durch 3 mal- wiederholte Exposition)



Expositionen wird auch die Schwärzung gegen etwa $600 \text{ m}\mu$ stark. Bei der Stufe aus Nabeto zeigt sich das Maximum bei $635\text{--}640 \text{ m}\mu$ niedriger als das Maximum bei $605 \text{ m}\mu$, und dabei ist noch ein anderes Maximum bei etwa $570\text{--}575 \text{ m}\mu$ zu sehen.⁽³⁾

In einem mit Mangan aktivierten Calciumoxyd-Phosphor wird nach E. L. Nichols⁽⁴⁾ die für das Mangan charakteristische gelblichrote verwaschene Emissionsbande durch die linienartigen engen Banden des Samariums oder Thuliums ersetzt, das in noch geringer Konzentration dem Phosphor zugesetzt wird. All diese einzelnen Unterschiede des Thermolumineszenzlichtes von japanischen Calciten mögen wohl auch in solcher verdrängenden Wirkung der Metalle begründet sein.

Ausser spektraler Zusammensetzung der Thermolumineszenz und Fluoreszenz in ultravioletten Strahlen ist der Calcit aus Nabeto noch verschieden von den aus Futagoyama: Bei Erwärmung zeigt die Stufe aus Futagoyama Ausleuchten während relativ kurzer Zeit, doch die aus Nabeto gibt mehr als 7 Minuten lang dauernde Thermolumineszenz, die nicht ganz vergeht. Im natürlichen Zustande lumineszieren die Stufen aus Arakawa und Kawahage bei Erwärmung fast oder gar nicht. Erwärmst man sie aber nach vorausgegangener Röntgenbestrahlung, so lumineszieren sie schwach. Solche Thermolumineszenzbande kommt in derjenigen Lage vor, welche die natürliche Thermolumineszenzbande von anderen oben erwähnten Calciten einnimmt.

Aus der Tabelle 4 ersieht man, dass sich stark thermolumineszenzfähige Calcite gegen ultraviolette Strahlen sehr verschieden verhalten, nämlich dass sie grünlich weiss, rötlich orange, rosa, oder gar nicht fluoreszieren. In Fluoreszenz und Nachleuchten verhält sich ferner die Stufe aus Arakawa ähnlich der aus Futagoyama, sie zeigt aber keine natürliche Thermolumineszenz. Wie weiter oben schon bemerkt worden ist, ergeben die Stufen aus Arakawa und Kawahage eine Thermolumineszenzbande im oben öfters erwähnten orangen Gebiete des Spektrums, wenn sie nach Röntgenbestrahlung erwärmt werden. In ultravioletten Strahlen fluoresziert die erste Stufe sehr stark grünlich weiss, doch die letzte gar nicht.

Kurz, man findet durchaus keinen einfachen Zusammenhang zwischen Thermolumineszenz und Fluoreszenz des Calcits.

(3) Vgl. auch die neue Angabe von H. Haberlandt, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Klasse*, Abt. IIa, **144** (1935), 664. Von den zahlreichen Calciten, deren Thermolumineszenzspektren der Verfasser untersuchte, zeigte nur eine gelblich gefärbte Stufe aus Altenberg (bei Iglau in Mähren) die seltenen Erdlinien neben einer öfters bemerkbaren gelbroten Thermolumineszenzbande.

(4) E. L. Nichols, *J. Opt. Soc. Am.*, **13** (1926), 573.

Tabelle 4.

Nr. der Stufe*	Fundort	Bemerkung	Fluoreszenz	Thermolumineszenz
58	Nabeto, Ishikawa Präf.	blass weingelbe durchsichtige Spaltstücke	nein	sehr stark
60	Naegi, Gifu Präf.	blass gelbe durchsichtige Kristallstücke	nein	stark
2)	Ishigure, Mi-e Präf.	blass weingelbe durchscheinende Kristalle	sehr schwach (rosa)	sehr stark
10	Ashio, Tochigi Präf.	farblose durchscheinende flache Rhomb.	schwach (rosa)	schwach
40	Kerokubo, Gifu Präf.	gelblich braune durchsichtige Kristallmasse	stark (rötlich orange)	sehr stark
20	Futagoyama, Saitama Präf.	blass gelbe durchscheinende Spaltstücke	stark (grünlich weiss, Nachleuchten)	sehr stark
9	Arakawa, Akita Präf.	blass gelbe durchsichtige hexagonalsäulige Kristalle	stark (grünlich weiss, Nachleuchten)	nein
35	Kawahage, Nagano Präf.	farblose flache Rhomb.	nein	nein

* Vgl. I. Mitteilung.

Zusammenfassung.

- (1) Die Zusammensetzung des Thermolumineszenzlichtes von japanischen Calciten wurde eingehend untersucht unter Verwendung des lichtstarken Flüssigkeitsprisma-Spektrographen von Kipp und Zonen und dreier Sorten photographischer Platten mit abgestufter Farbempfindlichkeit.
- (2) Die Verwendung von Ilford „Special Rapid Panchromatic“ Platte ergab stets nur eine breite verwaschene Schwärzung bei Aufnahme der Thermolumineszenz für alle hier in Betracht kommende Stufen. Dagegen waren einige Unterschiede der Schwärzung auf Ilford „Hypersensitive Panchromatic“ Platte und Wratten und Wainwright „Hypersensitive Panchromatic“ Platte bemerkbar. Die komplizierteste Thermolumineszenz mit drei Schwärzungsschwerpunkten zeigte die Stufe aus Nabeto, wenn man Wratten und Wainwright „Hypersensitive Panchromatic“ Platte verwandte.
- (3) An solchen Calciten, denen eigentliche natürliche Thermolumineszenz-fähigkeit fehlt, wurden die Spektren der nach vorheriger Röntgenbestrahlung erst erzielten Thermolumineszenz aufgenommen.
- (4) Beim Versuche, sowohl die Fluoreszenz unter Filterultraviolett als auch das Nachleuchten der Calcite mit ihrem Thermolumineszenzverhalten in

Verbindung zu bringen, konnte man kaum einfache Gesetzmässigkeit auffinden.

Einige Stücke der hier benützten Calcite stellten mir die Herren O. Nagashima und K. Sakurai in liebenswürdiger Weise zur Verfügung, wofür ich ihnen vielmals danke. Eine besondere Freude is es mir, Herrn Dr. S. Iimori für eine Reihe wertvoller Hinweise herzlich zu danken.

*Forschungsanstalt für Physik und Chemie,
Tokio.*
