3. *Die Erdalkalisauerstoffphosphore; von Ferdinand Schmidt.*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

Einleitung.

Die Untersuchungen Herrn Lenards über die Eigenschaften der Erdalkalischwefelphosphore haben zu wichtigen Ergebnissen über den Aufbau der Leuchtzentren und über die Vorgänge in den Zentren während des Leuchtens dieser Phosphore geführt.¹⁾ In beiden Vorstellungen kommt dem Schwefelatom eine besondere Tätigkeit zu. In den Zentren bewirkt das Schwefelatom die Bindung der Erdalkali- und Metallatome zu einem phosphoreszenzfähigen Gebilde, während des Leuchtvorgangs dient das Schwefelatom dazu, die vom Metallatom während der Erregung losgelösten Elektronen aufzuspeichern, um sie bei der Abklingung wieder an das Metallatom zurückzugeben. Es erhebt sich nun die Frage: Ist der Schwefel allein dazu befähigt, jene vielseitigen Tätigkeiten auszuführen, oder werden auch dem Schwefel chemisch ähnliche Elemente, wie der Sauerstoff, das Selen oder das Tellur geeignet sein, an seine Stelle zu treten? Die Versuche der Herren W. E. Pauli²⁾ und Hirsch³⁾ haben diese Frage beantwortet. Es ist den

1) Über die Entwicklung der Vorstellungen über den Zentrenbau siehe: P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 670. 1904; P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 668ff. 1910 und besonders P. Lenard: Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht IV. Sitzungsber. d. Heidelberger Ak. d. Wiss. Abt. A. 1918. 11. Abb.

Die Literaturangaben zur Entwicklung der Vorstellungen über die Vorgänge während des Leuchtens finden sich bei P. Lenard: Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht I. Sitzungsber. d. Heidelberger Ak. d. Wiss. Abt. A. 1917. 5. Abb. Fußnote 9.

2) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 38. S. 870. 1912.

3) J. Hirsch, Diss. Heidelberg. S. 62ff. 1912.

genannten Herren gelungen, Erdalkaliselen- und sauerstoffphosphore in derselben Zusammensetzung wie die Lenardschen Erdalkalischwefelphosphore herzustellen. Die Untersuchung über die Erdalkaliselenphosphore des Herrn W. E. Pauli, der man die Auffindung der Herstellungsbedingungen und die Kenntnis der Haupteigenschaften dieser Phosphore verdankt, ist von Herrn F. Kittelmann¹⁾ weitergeführt worden. Herr Kittelmann hat eine Reihe neuer Erdalkaliselenphosphore gefunden und die genaue spektrale Lage der Banden und der Erregungsverteilungen, wie die Temperatureigenschaften dieser Phosphore festgelegt. Auch ist es ihm gelungen, durch einen Vergleich entsprechender Erdalkalischwefel- und selenphosphore neue Bestätigungen der Lenardschen Phosphoreszenztheorie zu geben. Herr Hirsch hat die Herstellungsbedingungen und die Temperatureigenschaften der von ihm gefundenen Erdalkalisauerstoffphosphore untersucht; es handelt hierüber der Schlußabschnitt seiner Dissertation. Genügende Unterlagen für einen Vergleich mit den Erdalkalischwefelphosphoren, wie sie die Untersuchung des Herrn Kittelmann für die Erdalkaliselenphosphore bietet, fehlen jedoch noch. Es ergibt sich daher die Notwendigkeit, die Erdalkalisauerstoffphosphore einer eingehenden Experimentaluntersuchung zu unterwerfen, um dann durch einen Vergleich der Eigenschaften entsprechender Erdalkalisauerstoff-, schwefel- und selenphosphore neue Einblicke in den Aufbau der Phosphoreszenzzentren und die Leuchtvorgänge zu gewinnen.

Die Herstellung der Erdalkalisauerstoffphosphore.

Als Ausgangsmaterial für die Erdalkalisauerstoffphosphore wurden die Karbonate des Calciums, des Strontiums und des Bariums verwandt. Die Reindarstellung dieser Ausgangsmaterialien geschah nach den von den Herren Lenard und Klatt für die Erdalkalischwefelphosphore ausgearbeiteten Methoden.²⁾ Das Calciumkarbonat wurde durch Erhitzen in einem offenen Porzellantiegel in das Oxyd übergeführt. Bei

1) F. Kittelmann, Diss. Jena 1915 und Ann. d. Phys. 46. S. 177. 1915.

2) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 656. 1904.

dem Strontium- und Bariumkarbonat war letzteres wegen ihrer sehr hoch liegenden Dissoziationstemperatur nicht möglich.¹⁾

Zu den Grundmaterialien wurde genau wie bei den Erdalkalischwefelphosphoren in kleinen Mengen ein schmelzbarer Zusatz, wie NaCl, NaF, Na₂HPO₄, CaF₂, MgF₂, Li₃PO₄, KH₂PO₄, K₂B₆O₁₀, in sorgfältig reinem Zustand zugesetzt.²⁾ Grundmaterial und Zusatz wurden in einer Reibschale innig gemischt, eine bestimmte geringe Menge Metallsalzlösung — Bi oder Cu oder Mn oder Pb in salpetersaurer Lösung — zugesetzt, wiederum gut gemischt, das Ganze in einen Porzellantiegel gefüllt und in einem Hempelofen eine bestimmte Zeit auf einer bestimmten Glühtemperatur gehalten. Nach dem Erkalten bildete der Phosphor einen weißen oder schwach gefärbten Kuchen, der dann in einer Reibschale durch vorsichtiges Drücken mit einem Pistill zerkleinert werden konnte. Die Erdalkalisauerstoffphosphore zeichneten sich nach dem Glühen durch große Gleichmäßigkeit aus, nur in den seltensten Fällen wurde Schichtenbildung beobachtet. Die Phosphore verderben in freier Luft infolge Aufnahme von Wasser und Kohlensäure und müssen daher nach ihrer Verwendung zu Versuchen stets in gut gereinigten und getrockneten Glasröhren eingeschmolzen werden.

Die Zusammensetzung der Erdalkalisauerstoffphosphore und alle anderen Herstellungsbedingungen finden sich weiter unten bei den einzelnen Phosphoren eingehend aufgeführt. Die schon von Herrn Hirsch gefundenen Phosphore sind mit angegeben und durch Hinzufügung des Namens Hirsch gekennzeichnet. Hinter jedem Phosphor ist die Farbe seines

1) Herr Hirsch (a. a. O. S. 63) schließt aus dem Aufbrausen der Strontiumphosphore bei Betupfen mit Salzsäure, daß auch nach starkem Glühen das Karbonat die Hauptmasse dieser Phosphore bildet. Inwiefern das in den Strontium- und Bariumphosphoren vorhandene Karbonat das Leuchten beeinflusst, entzieht sich vorläufig meiner Beurteilung. Hier sei nur erwähnt, daß im allgemeinen die Strontium- und Bariumphosphore lichtschwächer sind als die Calciumphosphore, die kein Karbonat enthalten.

2) Über Reinigung und Wirkungsweise der Zusätze siehe P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 639. 1904. Kapitel F.

Nachleuchtens angeführt.¹⁾ Die am stärksten und dauernsten nachleuchtenden Proben sind mit einem Stern versehen. Über die angewandten Glühtemperaturen gibt folgende Reihenfolge Auskunft.

Es soll bedeuten:

1. Schwache Rotglut: Hempelofen mit großem Bunsenbrenner geheizt. Luftzufuhr zum Brénner so geregelt, daß Ofen nur schwach rötlich glüht.
2. Rotglut: Genau wie 1. Ofen in Rotglut.
3. Helle Rotglut: Hempelofen mit Gebläseflamme geheizt. Ofen in heller Rotglut.
4. Stärkste Hitze: Hempelofen mit Gebläseflamme geheizt. Ofen in Gelbglut.

Die Calciumphosphore.

- Cu:** 1. 1 g CaO, 0,1 g NaCl. 0,0001 g Cu (Hirsch). 16 Min. Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *blau* (α -Bande).
- *2. 1 g CaO, 0,1 g MgF₂, 0,0001 g Cu (Hirsch). Farbe des Nachleuchtens: *blau* (α -Bande).
- *3. 1 g CaO, 0,1 g MgF₂, 0,0009 g Cu. 20 Min. helle Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *rotgelb* (γ -Bande).
4. 1 g CaO, 0,06 Li₃PO₄, 0,03 CaF₂, 0,0009 g Cu. 20 Min. helle Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *rotgelb* (γ -Bande).
5. 1 g CaO, 0,05 KH₂PO₄, 0,05 K₂B₆O₁₀, 0,0009 Cu. 20 Min. helle Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *rotgelb* (γ -Bande).

Geringe Metallmengen und besonders Zusatz von NaCl bevorzugen die blaue Bande, größere Metallmengen die rotgelbe Bande.

1) Hinter die Angabe der Farbe des Nachleuchtens ist in Klammern die Bezeichnung der Bande gesetzt, wie sie sich aus einem Vergleich entsprechender Banden der Sauerstoff- und Schwefelphosphore ergab (siehe Tab. 3).

Mn: 1. 1 g CaO, 0,06 NaCl, 0,001 Mn (Hirsch). Farbe des Nachleuchtens: *gelb* (α -Bande).

*2. 1 g CaO, 0,1 NaCl, 0,0005 Mn. 15 Min. helle Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *gelb* (α -Bande).

Hier hat sich NaCl als Zusatz stets am besten bewährt; alle anderen Zusätze ergaben bedeutend lichtschwächere Proben.

Pb: *1. 1 g CaO, 0,06 g CaF₂, 0,0003 g Pb (Hirsch). Farbe des Nachleuchtens: *bläulich purpur* (β - u. γ -Bande).

*2. 1 g CaO, 0,06 CaF₂, 0,001 g Pb. 20 Min. helle Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *gelb* (γ -Bande).

3. 1 g CaO, 0,1 g NaCl, 0,0003 g Pb. 20 Min. helle Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *blau* (β -Bande).

Größere Metallmengen ergeben die gelbe Bande, geringe Metallmengen die blaue Bande.

Bi: 1. 1 g CaO, 0,1 g MgF₂, 0,0005 g Bi (Hirsch). Farbe des Nachleuchtens: *purpur violett* (α - u. γ -Bande).

2. 1 g CaO, 0,1 g MgF₂, 0,0005 g Bi. 20 Min. Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *violett* (α -Bande).

3. 1 g CaO, 0,1 g NaCl, 0,00025 g Bi (Hirsch). 2 Proben im elektrischen Ofen bei 1050° u. 870° geglüht. Farbe des Nachleuchtens: *purpur violett* (α - u. γ -Bande).

*4. 1 g CaO, 0,1 g NaCl, 0,00032 g Bi. 20 Min. helle Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *violett* (α -Bande).

5. 1 g CaO, 0,03 g NaF, 0,0003 g Bi. 20 Min. schwache Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *violett* (α -Bande).

6. 1 g CaO, 0,05 g Na₂B₄O₇, 0,03 CaF₂. 20 Min. helle Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *violett* (α -Bande).

7. 1 g CaO, 0,02 g Li₃PO₄, 0,02 g CaF₂, 0,00024 g Bi. 20 Min. helle Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *violett* (α -Bande).

8. 1 g CaO, 0,02 KH₂PO₄, 0,02 K₂B₆O₁₀, 0,00048 g Bi. 20 Min. helle Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *violett* (α -Bande).

Die CaOBi-Phosphore sind die dauernsten der gesamten hier untersuchten Phosphore.

Reines CaO mit verschiedenen Zusätzen gegläht, ergab schwach blaues oder gelbes Nachleuchten nach Erregung, das wohl auf Verunreinigung des Ausgangsmaterials durch Cu oder Mn zurückzuführen ist.

Die Strontiumphosphore.

- Cu:** 1. 1 g SrCO_3 , 0,07 g CaF_2 , 0,0001 g Cu (Hirsch). Farbe des Nachleuchtens: *blau*.
 2. 1 g SrCO_3 , 0,07 g CaF_2 , 0,0001 g Cu. 20 Min. Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *grün* (α -Bande).
 3. 1 g SrCO_3 , 0,07 g CaF_2 , 0,0001 g Cu. 20 Min. helle Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *grün* (α -Bande).
 4. 1 g SrCO_3 , 0,07 g CaF_2 , 0,0001 g Cu. 10 Min. stärkste Hitze. Farbe des Nachleuchtens: *grün* (α -Bande).
 5. 1 g SrCO_3 , 0,07 g NaCl, 0,0001 g Cu. 20 Min. helle Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *grün* (α -Bande).
 6. 1 g SrCO_3 , 0,07 g MgF_2 , 0,0001 g Cu. 20 Min. helle Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *grün* (α -Bande).
 *7. 1 g SrCO_3 , 0,01 g Li_3PO_4 , 0,01 g CaF_2 , 0,0001 g Cu. 20 Min. helle Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *grün* (α -Bande).
 8. 1 g SrCO_3 , 0,02 KH_2PO_4 , 0,02 g $\text{K}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$, 0,0001 g Cu. 20 Min. helle Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *grün* (α -Bande).

Die Farbe des Nachleuchtens der SrOCu-Phosphore ist grün. Das von Hrn. Hirsch gefundene blaue Nachleuchten konnte trotz eifrigen Bemühens, wie oben ersichtlich, nicht wiedergefunden werden.

- Mn:** 1. 1 g SrCO_3 , 0,1 g NaCl, 0,0005 g Mn. 15 Min. helle Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *grün* (α -Bande).
Pb: 1. 1 g SrCO_3 , 0,1 g NaCl, 0,0004 g Pb. 20 Min. helle Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *grün* (α -Bande).
 2. 1 g SrCO_3 , 0,1 g NaCl, 0,0001 g Pb. 20 Min. helle Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *grün* (α -Bande).
 *3. 1 g SrCO_3 , 0,1 g NaF, 0,0001 g Pb. 10 Min. helle Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *blaugrün* (α -u. β -Bande).

Hier bevorzugt der Zusatz von NaCl die grüne Bande; NaF läßt die blaue und grüne Bande erscheinen mit Bevorzugung der blauen.

- Bi:** *1. 1 g SrCO_3 , 0,06 g MgF_2 , 0,0001 g Bi (Hirsch) 20 Min. Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *blau* (α -Bande).
 2. 1 g SrCO_3 , 0,1 g NaCl, 0,0003 g Bi. 20 Min. Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *blau* (α -Bande).

Die Bariumphosphore.

- Cu:** 1. 1 g BaCO_3 , 0,1 g NaCl, 0,00006 g Cu. 15 Min. schwache Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *gelb* (α -Bande).
 *2. 1 g BaCO_3 , 0,01 g Li_3PO_4 , 0,00001 g Cu. 15 Min. schwache Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *gelb* (α -Bande).
 3. 1 g BaCO_3 , 0,01 g Li_3PO_4 , 0,000003 g Cu. 15 Min. schwache Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *gelb* (α -Bande).
 4. 1 g BaCO_3 , 0,01 g NaF, 0,00006 g Cu. 15 Min. schwache Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *gelb* (α -Bande).
 *5. 1 g BaCO_3 , 0,01 g Li_3PO_4 , 0,0001 g Cu. 15 Min. schwache Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *blau*.

Die Bariumkupferphosphore ergeben auch ohne Zusätze gutleuchtende Proben. Es tritt dann in den meisten Fällen die blaue Bande auf. Geglühtes Bariumkarbonat leuchtet bläulich, Bariumkarbonat mit Zusatz ohne Metall geglüht grünlich. Man kann daher annehmen, daß das Karbonat mit Spuren von Kupfer verunreinigt ist. Bei Zugabe von mehr als 0,0005 g Cu färben sich die Bariumphosphore allmählich tiefrotbraun unter Beeinträchtigung ihres Leuchtens, während unter der genannten Metallmenge die Phosphore weiß aussehen.

- Pb:** *1. 1 g BaCO_3 , 0,1 g Na_2HPO_4 , 0,0001 g Pb. 15 Min. Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *gelbgrün* (β -Bande).
 2. 1 g BaCO_3 , 0,1 g KH_2PO_4 , 0,0001 g Pb. 10 Min. Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: *gelbgrün* (β -Bande).

Bi: *1. 1 g BaCO_3 , 0,06 g KH_2PO_4 , 0,0004 g Bi. 15 Min. schwache Rotglut. Farbe des Nachleuchtens: grün (α -Bande).

Mn scheint im Bariumkarbonat keiner Phosphoreszenz fähig zu sein.

Die gesamten Bariumphosphore benötigen zu ihrer Herstellung tiefere Temperaturen als die Calcium- und Strontiumphosphore.

Die bei jedem Metall in jedem der drei Grundmaterialien aufgeführten Phosphore sind natürlich nicht die einzigen hergestellten Proben. Es ist für einen bestimmten Zusatz immer nur der bestleuchtende Phosphor angegeben, wie er durch planmäßige Veränderung der Metallmenge und der Glüh-temperatur entstanden ist. Sind bei demselben Zusatz mehrere Proben mit veränderter Metallmenge angeführt, so geschah dieses, um den Weg, der zur Auffindung mehrerer Banden desselben Phosphors führte, deutlich zu machen, wie z. B. bei CaOCu oder BaOCu .

Die gereinigten Grundmaterialien mit Zusätzen geglüht, zeigten, wie angegeben, immer die Mn- oder Cu-Phosphoreszenz. Es ist nicht zu bezweifeln, daß tatsächlich stets geringfügige Mengen von Mn oder Cu in den Ausgangsmaterialien vorhanden waren, da die Erfahrungen mit den Schwefelphosphoren zeigten, daß das angewandte Reinigungsverfahren diese Metalle nicht ganz zu entfernen vermag.¹⁾ Einen Anhalt für Eigenphosphoreszenzen der reinen Oxyde oder Karbonate der Erdalkalien geben also unsere Beobachtungen nicht.

Die Erregungsverteilungen der Erdalkalisauerstoffphosphore.

Es handelt sich im folgenden um die Beantwortung der Frage, durch welche Lichtwellenlängen wird jede einzelne Bande der Erdalkalisauerstoffphosphore zum Leuchten erregt. Hr. Hirsch²⁾ hat ganz allgemein gefunden, daß die Erregung der Erdalkalisauerstoffphosphore zu dauerndem Nachleuchten erst weit im Ultraviolett einsetzt und daß Erregung während der Belichtung schon bei längeren Wellen stattfindet.

1) P. Lenard und V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 641. 1904. Abschnitt 131—136.

2) J. Hirsch, Diss. Heidelberg 1912. S. 64.

Lichtquelle. Zur Feststellung der spektralen Erregungsverteilung mußte der Phosphor flächenhaft ausgebreitet, spektral zerlegtem Licht ausgesetzt werden. Durch die Erstreckung der Erregungsverteilung der Erdalkalisauerstoffphosphore weit in das Ultraviolett wurde es nötig, eine Lichtquelle zu finden, die ein genügend lichtstarkes und weit in das Ultraviolett reichendes Spektrum lieferte. Bis jetzt wurde zur Feststellung der Erregungsverteilung von Phosphoren in der Regel das Spektrum eines Nernstschen Fadens benutzt, das bis $250\ \mu\mu$ völlig kontinuierlich ist. Für das weitere Ultraviolett trat die Quarzquecksilberlampe nach Arons ein, die in dem Gebiet unterhalb $250\ \mu\mu$ großen Linienreichtum besitzt. Jedoch hat die Quarzlampe den großen Nachteil, ein diskontinuierliches Spektrum zu liefern, was die genaue Festlegung maximaler Erregungsstellen in jenem Wellenlängengebiet ungeheuer erschwert. Auch gegen die Anwendung des Eisenbogens, wie ihn Hr. Kittelmann¹⁾ zur Feststellung der Erregungsverteilungen der Erdalkaliselenphosphore verwandte, spricht obiger Einwand. Von allen anderen Lichtquellen²⁾, die im Ultraviolett mehr oder minder kontinuierliche Spektren mit genügender Lichtstärke liefern, schien eine kondensierte Funkenentladung zwischen Aluminiumelektroden in Wasser am besten den Zwecken dieser Untersuchung zu entsprechen. Hr. Konen³⁾ fand, daß das Spektrum einer solchen Funkenentladung kontinuierlich bis etwa $230\ \mu\mu$ reichte. Weiter ausgebildet und untersucht wurde diese Lichtquelle von den Herren Grebe⁴⁾, Mies⁵⁾, Finger⁶⁾, Ciechomski⁷⁾ und Henri.⁸⁾ Ciechomski und Henri fanden dabei ein sehr kräftiges, kontinuierliches Spektrum bis etwa $215\ \mu\mu$.

Die von mir verwandte Lichtquelle war technisch der von Hrn. Ciechomski benutzten ähnlich eingerichtet. Das Funken-

1) F. Kittelmann, Diss. Jena 1915, S. 24.

2) Eine zusammenfassende Beschreibung dieser Lichtquellen findet sich bei L. Ciechomski, Diss. Freiburg (Schweiz) 1910, S. 12 ff.

3) H. Konen, Ann. d. Phys. 9. S. 779. 1903.

4) L. Grebe, Zeitschr. f. wiss. Phot. 3. S. 377. 1905.

5) W. Mies, Zeitschr. f. wiss. Phot. 7. S. 357. 1909.

6) H. Finger, Zeitschr. f. wiss. Phot. 7. S. 329. 1909.

7) L. Ciechomski, a. a. O. S. 22.

8) V. Henri, Phys. Zeitschr. 14. S. 516. 1913.

gefaß, in dem die Entladung in Wasser vor sich ging, hatte die in der Fig. 1 ersichtliche Form. In einem würfelförmigen Messinggefäß von 7 cm Kantenlänge und 0,2 cm Wandstärke waren rechts und links zwei kreisförmige Öffnungen von 1,5 cm Radius gelassen. In jede derselben konnte ein in einer Messinghülse festsitzender Hartgummiklotz eingeschraubt werden. Der Hartgummiklotz war durchbohrt und mit einer eingeschraubten Messingröhre versehen, die im Innern wiederum ein Schraubengewinde enthielt, in das die Aluminiumelektrode von 0,6 cm Durchmesser eingeschraubt werden konnte. Eine auf die äußere

Fig. 1.

Messinghülse des seitlichen Ansatzes aufschraubbare Kappe aus Messing verhinderte ein Rutschen des Hartgummiklotzes nach außen. Wie die einzelnen Verschraubungen ineinandergreifen, ersieht man am besten aus der Fig. 1. Diese feste Verschraubung des Hartgummiklotzes und der Elektroden, die außen noch Druckschrauben trugen, war unbedingt zur Konstanthaltung der Funkenstrecke im Wasser notwendig. Die Funkenstrecke im Wasser durfte in der Regel 2—3 mm nicht überschreiten, ohne daß der Funken abriß; außerdem erlitten die Elektroden durch die explosionsartig im Wasser vor sich gehende Entladung sehr starke Erschütterungen. Das Funkengefäß hatte vorn und hinten je eine Öffnung; die vordere war durch eine gummigedichtete Quarzplatte, die hintere durch eine gummigedichtete Glasplatte verschlossen. Die letztere

diente zur Beobachtung der Funkenstrecke und der Trübung des durchfließenden Wassers. Oben und unten waren an das Funkengefäß zwei Messingrohre eingelassen, die mit der Wasserleitung in Verbindung standen. Hierdurch wurde das Wasser im Funkengefäß ständig in Fluß gehalten, um das durch das Zerstäuben der Aluminiumelektroden getrübe Wasser zu entfernen und etwaige entwickelte Gasblasen fortzuschaffen.

Die Wasserfunkenstrecke nebst einer verstellbaren Luftfunkenstrecke in Serienschaltung mit der Wasserfunkenstrecke lagen im Sekundärkreis eines großen Klingelfußschen Induktoriums, das mit 10—15 Weber und 140 Volt über einen Simonunterbrecher betrieben wurde. Den beiden Funkenstrecken war eine Batterie Leydener Flaschen von 0,005 Mikrofara^d Kapazität parallel geschaltet. Die hinter die Wasserfunkenstrecke geschaltete Luftfunkenstrecke war für die Regelmäßigkeit des Überganges des Wasserfunkens unbedingt erforderlich; man erhält ohne sie nur schwer regelmäßige Funken.¹⁾ Durch Veränderung der Luftfunkenstrecke und der Wasserfunkenstrecke (zu jeder Größe der Wasserfunkenstrecke kann man leicht die geeignete Länge der Luftfunkenstrecke finden) hat man es in der Hand, die Lichtstärke des Wasserfunkens zu verändern. Die Wasserfunkenstrecke überschritt selten 2 mm Weite. Die Entladung im Wasser konnte ohne Unterbrechung bis zu 10 Minuten Dauer unterhalten werden.

Beobachtungsverfahren. Das Licht des Aluminiumwasserfunkens durchsetzte nach dem Verlassen des Funkengefäßes einen großen Quarzspektralapparat²⁾, der so aufgestellt war, daß das Spektrum senkrecht von oben auf die horizontal liegende Phosphorschicht fallen konnte. Zur Erzielung größter Lichtstärke wurde der Funken selbst an Stelle des Spaltes gesetzt.²⁾

Da durch die Untersuchungen Hrn. Hirschs festgestellt war, daß die Erdalkalisauerstoffphosphore in der Regel ihren

1) H. Konen, a. a. O., S. 768.

2) Näheres über diesen lichtstarken Quarzspektralapparat siehe P. Lenard, Ann. d. Phys. **31**. S. 648. 1910. Zu einleitenden Versuchen, die erst einen Überblick über die Erscheinungen bieten sollten, wurde an Stelle des großen Spektralapparates ein kleinerer Quarzspektralapparat mit Cornuschen Doppelprisma und Spalt benutzt.

Dauerzustand des Leuchtens bei höheren Temperaturen als Zimmertemperatur besaßen, mußte die Phosphorschicht, auf die das Spektrum entworfen werden sollte, auf die Temperatur des Dauerleuchtens der Erdalkalisauerstoffphosphore gebracht werden, um die Erregungsverteilung dieses Leuchtens sichtbar zu machen und ausmessen zu können. Zu diesem Zwecke wurde der Phosphor, in einer Schichtdicke von 1 mm auf einer Aluminiumpfanne ruhend, von unten her elektrisch geheizt. Die Ermittlung der Temperatur der Phosphorschicht in ihrer Abhängigkeit von der Heizstromstärke geschah in der Weise, daß auf die Aluminiumpfanne geeignete Stoffe von bekanntem Schmelzpunkte in gleich dicker Schicht wie der Phosphor aufgestreut wurden und die zur Schmelzung dieser Stoffe eben nötigen Heizstromstärken abgelesen wurden.¹⁾ Zu diesen Heizstromstärken wurden die zugehörigen Klemmenspannungen der Heizvorrichtung ermittelt, daraus das Produkt $J^2 \cdot W$ gebildet und die Temperaturerhöhungen über Zimmertemperatur mit den dazu gehörigen $J^2 \cdot W$ graphisch aufgetragen. Aus dieser Schaulinie, die mit geringer Abweichung eine Gerade ergab, konnte jederzeit zu einem gemessenen $J^2 \cdot W$ die Temperatur der Phosphorschicht abgelesen werden.

Neben der Phosphorschicht war eine Millimeterteilung angebracht. Die Teilung wurde in Wellenlängen in der Weise geeicht, daß an die Stelle der Phosphorschicht ein Platinbariumcyanürschirm gelegt wurde, auf dem die bekannten Linien der Quecksilberamalglampe, des Aluminium- und Magnesiumfunkens entworfen wurden.²⁾ Ein über die Phosphorschicht und die Millimeterteilung verschiebbarer Zeiger erlaubte, die Lage der Linien auf der Teilung festzulegen. Die Heiz-

1) Vgl. über dieses Verfahren: P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht II. Sitzungsber. d. Heidelb. Ak. d. Wiss. Math.-naturw. Kl. Abt. A, 1917. 7. Abt. S. 10.

2) Die Feststellung der Wellenlänge der Linien geschah für Al nach Hagenbach u. Konen, Atlas der Emissionsspektren. Fischer, Jena 1903. S. 23. Rainer Grünter: Zeitschr. f. wiss. Photogr. 13. S. 1. 1913. F. Exner u. E. Haschek: Sitzungsber. d. kais. Ak. d. Wiss. Math.-naturw. Klasse 106. Abt. IIa. 1897. Tafel V; für Mg nach Hagenbach u. Konen, a. a. O., S. 18. F. Exner u. E. Haschek, a. a. O., Tafel VI; für Hg nach L. Arons, Ann. d. Phys. 23. S. 176, 1907 u. Tafel II, Nr. I u. II.

vorrichtung, die Millimeterteilung und der Phosphortrog blieben bei allen Versuchen unverrückbar fest; trotzdem wurde nach einer Reihe von Versuchen die Eichung der Teilung durch die Linien des Aluminiumluftfunkens auf ihre Richtigkeit geprüft.

Eine Stellvorrichtung erlaubte die Phosphorschicht mit- samt der elektrischen Heizung im Strahlengange des Spektrums zu neigen. Die Phosphorschicht wurde so eingestellt, daß das für die Erregung der Phosphore unwirksame Rot und Gelb des Aluminiumwasserfunkens außerhalb der Schicht¹⁾ und das gesamte übrige Spektrum über die Phosphorfläche in einer Länge von 7,5 cm fiel. Das kontinuierliche Spektrum des Aluminiumwasserfunkens reichte in genügender Stärke bis 220 $\mu\mu$.

Die Lichtstärkenunterschiede im kontinuierlichen Spektrum des Aluminiumwasserfunkens, besonders auch die hellen Linien, die in ihm auftreten²⁾, konnten die Auffindung der Stellen hellsten Nachleuchtens der Erregungsverteilung und überhaupt ihr ganzes Aussehen leicht fälschen. Die Messung des Lichtstärkenverlaufes im Spektrum mit Thermosäule und Galvanometer würde sich wegen der Unregelmäßigkeit des Funkenüberganges und der Veränderlichkeit der Größe der Funkenstrecke bei der zur Erhaltung gut meßbarer Galvanometerausschläge nötigen langen Dauer der Entladung sehr schwierig gestalten. Ein einfacheres Verfahren, die Wirkung der Lichtstärkenunterschiede im Spektrum auf die Erkennung der Erregungsverteilungen zum Verschwinden zu bringen, war das, den Phosphor nach der Ausmessung der Erregungsverteilung durch Belichtung mit dem Aluminiumwasserfunken einer erneuten Ausmessung unter Belichtung mit dem Spektrum eines Magnesiumwasserfunkens zu unterziehen. Das Spektrum des Magnesiumwasserfunkens ist kontinuierlich bis etwa 200 $\mu\mu$, jedoch nicht so lichtstark als dasjenige des Aluminiumwasserfunkens. Jedenfalls ist die Lichtstärkenverteilung im Spektrum des Magnesiumwasserfunkens eine andere als im Spektrum des

1) Dadurch fiel auch die Störung der Beobachtung der Erregungsverteilung durch das lichtstarke Rot und Gelb des Spektrums weg.

2) Vgl. darüber und auch über den Mg-Wasserfunken H. Finger, Zeitschr. f. wiss. Phot. 7. S. 337. 1909.

Aluminiumwasserfunktens, so daß durch den Vergleich der mit beiden Spektren erhaltenen Erregungsverteilungen die Wirkung der Lichtstärkenunterschiede im Spektrum ausgeglichen werden konnte. Außerdem bot der Magnesiumwasserfunken noch die Möglichkeit, die Erregungsverteilungen für das Gebiet von $\lambda = 220 \mu\mu$ bis $\lambda = 200 \mu\mu$ zu vervollständigen.

Bei der Feststellung der Erregungsverteilungen von Phosphoren, die gleichzeitig mehrere Banden besaßen, mußte die Beobachtung der Erregungsverteilung jeder Bande getrennt von der der anderen vor sich gehen. Hierzu standen mehrere Wege offen. Einmal konnte versucht werden, durch geeignete Wahl der Herstellungsbedingungen die Banden voneinander zu trennen. Daß dies in manchen Fällen möglich war, zeigt die Übersicht über die Herstellungsbedingungen der Erdalkalisauerstoffphosphore. War letzteres nicht möglich, so konnte durch geeignete Farbfilter die Erregungsverteilung der einen Bande von der der anderen getrennt werden. Außerdem wurde durch ein kleines lichtstarkes Taschenspektroskop jede einzelne Erregungsstelle auf ihre Farbe geprüft.

Ergebnisse der Beobachtungen. Bei Beobachtung des Leuchtens während und nach einer spektralen Belichtung wurden deutlich drei voneinander unabhängig verlaufende Erregungsvorgänge beobachtet¹⁾:

1. Eine Erregungsverteilung während der Belichtung (Momentanerregung = *m*-Erregung).

2. Eine kurzdauernde Erregungsverteilung nach Schluß der Belichtung, in großer Stärke im äußersten Ultraviolett beginnend und zu längeren Wellen schwächer werdend (Ultravioletterregung = *u*-Erregung).

3. Eine langnachleuchtende Erregungsverteilung (Dauererregung = *d*-Erregung).

Das Leuchten bei allen drei Erregungsarten ist von der gleichen Farbe (dieselbe Bande).

Die Dauererregungsverteilung. Die festgestellten Erregungsverteilungen des Dauerleuchtens (*d*-Erregungsstellen) sind in der Tab. 1 durch die ausgezogenen Schaulinien dargestellt. Es ist

1) Vgl. über die gleichen Verhältnisse bei den Erdalkalischwefelphosphoren: P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 645 u. 646. 1910.

dabei die Wellenlänge des erregenden Lichtes als Abszisse und die Stärke des erregten Phosphoreszenzlichtes (geschätzt) als Ordinate aufgetragen. Die d -Erregungsstellen sind von den längeren zu den kürzeren Wellen fortlaufend mit $d_1, d_2 \dots$ bezeichnet. Außer den d -Erregungsstellen sind in der Tab. 1

Tabelle 1.

die spektralen Lagen der Banden und die weiter unten behandelte Erregungsverteilung während der Belichtung gezeichnet.

Man kann aus der Tab. 1 folgendes entnehmen:

1. Zu jeder einzelnen Bande der Erdalkalisauerstoffphosphore gehört eine ihr eigentümliche Dauererregungsverteilung.

2. Jede Dauererregungsverteilung besteht aus mehreren Stellen hellsten Nachleuchtens, die gleiche Abstände voneinander haben und durch dunklere Zwischenräume voneinander getrennt sind.

3. Die Erregungsverteilungen der Banden desselben Metalls in den drei Erdalkalien verschieben sich beim Übergange von Ca zu Sr zu Ba nach längeren Wellenlängen (vgl. die Banden des Bi, oder CaOCu blau, SrOCu grün, BaOCu gelb).

4. Die Stokesche Regel ist nirgends verletzt.

In der Tab. 1 ist der Abfall der Lichtstärke zu beiden Seiten der Stellen hellsten Nachleuchtens gleichmäßig gezeichnet. In Wirklichkeit besitzt jede *d*-Erregungsstelle einen mehr oder minder ausgedehnten Schweif nach der Seite der kürzeren Wellen. Dieser ist jedoch schlecht auszumessen, nur die Lagen der Stellen hellsten Nachleuchtens sind durch die Messungen sicher gestellt. Außerdem sind die Räume zwischen den *d*-Erregungsstellen nicht immer von Erregung frei, besonders nach einer lang andauernden Belichtung. Auch während des Abklingens werden die Zwischenräume des öfteren heller und heller; die *d*-Erregungsstellen verschwimmen sozusagen miteinander.

Stärke und Dauer des Nachleuchtens der d-Erregungsstellen.

Die Stärke des Nachleuchtens der einzelnen *d*-Erregungsstellen ist für dieselbe Bande von Phosphorprobe zu Phosphorprobe je nach den Herstellungsbedingungen verschieden. In den meisten Fällen sind die kurzwelligeren *d*-Erregungsstellen am hellsten. Zuweilen fehlen auch ein oder mehrere *d*-Erregungsstellen vollständig. In der Tab. 1 sind die Leuchtstärken der einzelnen *d*-Erregungsstellen gleich groß gezeichnet, da obige Verschiedenheiten der Stärke des Nachleuchtens schlecht zur Darstellung zu bringen sind.

Auch die Dauer des Nachleuchtens der einzelnen *d*-Erregungsstellen ist verschieden. So sind besonders die längerwelligen Stellen hellsten Nachleuchtens zwischen 380—420 μ in der Regel von äußerst kurzer Dauer und nur in den ersten Augenblicken nach Schluß der Belichtung in ihrem Leuchten sichtbar.¹⁾

1) Aus diesen Verschiedenheiten der Stärke und Dauer der einzelnen *d*-Erregungsstellen erklärt sich auch die Tatsache, daß die Erd-

Veränderungen in der Lage der d-Erregungsstellen. Bei manchen Phosphoren konnte ein geringes Wandern der *d*-Erregungsstellen nach kürzeren Wellen während fortschreitender Erregung beobachtet werden.¹⁾ Am auffälligsten war sie messend zu verfolgen bei einem SrOCuLi- und einem CaOMnNa-Phosphor bei ihren *d*₂-Erregungsstellen²⁾ (Tab. 2).

Tabelle 2.

SrOCuLi		CaOMnNa	
Dauer der Erregung	Lage von <i>d</i> ₂ μμ	Dauer der Erregung	Lage von <i>d</i> ₂ μμ
2' 55"	352	1' 0"	332
3' 30"	348	2' 15"	329
5' 50"	340	3' 30"	327
—	—	6' 0"	322

Eine weitere sehr geringe Verschiebung einiger *d*-Erregungsstellen trat bei Temperaturerhöhung ein, und zwar erfolgte die Verschiebung zu längeren Wellen. Es gelang die Messung der Verschiebung bei den folgenden Phosphoren:

CaOCu blau zeigte eine Verschiebung der *d*₂-Erregungsstelle von 8 μμ bei einem Temperaturunterschied von + 14° bis 210° C.

alkalisauerstoffphosphore unter Glas selbst bei starker Bestrahlung kaum erregt werden. Ebenso findet Herr Hirsch, Diss. Heidelberg 1912. S. 64, daß die Erdalkalisauerstoffphosphore im Spektrum der Quecksilberquarzlampe nur bei ihren kurzwelligsten Linien Nachleuchten zeigen, was ihn zu dem nicht richtigen Schluß verleitet, daß nur eine einzige *d*-Erregungsstelle vorhanden sei.

1) Herr Lenard hat diese Erscheinung zum ersten Male bei CaSBI α und β ausgemessen und gedeutet. P. Lenard: Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht III. Sitzungsber. d. Heidelb. Ak. d. Wiss. Math. naturw. Kl. Abt. A. 8. Abh. S. 29 u. 31. 1918.

2) Bei beiden Phosphoren liegt die *d*₂-Erregungsstelle in einem für die Messung obiger Verschiebung sehr günstigen Wellenlängengebiet zwischen 300 u. 350 μμ. Hier ist die Erregungsstelle wegen der Dispersion im erregenden Spektrum nicht so weit auseinandergezogen wie bei kürzeren Wellen und nicht so zusammengedrängt wie bei längeren Wellen. Außerdem kann in diesem Wellenlängengebiet die *u*-Erregung nicht sehr ins Spiel kommen. Bei den langwelligen Erregungsstellen wirken auch noch die oben angeführten Verschiedenheiten in Stärke und Dauer des Nachleuchtens ungünstig.

SrOCu grün zeigte eine Verschiebung der ν_2 -Erregungsstelle von 4μ bei einem Temperaturunterschied von $+14^\circ$ bis $+110^\circ$ C.

Die u -Erregung. Über die Dauererregung gelagert und von kürzerer Dauer als diese beginnt die u -Erregung¹⁾ in großer Lichtstärke im äußersten Ultraviolett und wird langsam nach längeren Wellen hin schwächer und schwächer, bis sie schließlich ganz aufhört. Die Grenze der u -Erregung ist verwaschen und schlecht durch Messungen faßbar; sie liegt zwischen 300 und 400μ . Die Dauer der u -Erregung ist nicht einheitlich, sondern wächst vom äußersten Ultraviolett zu längeren Wellen. Die u -Erregung wurde bei allen untersuchten Erdalkalisauerstoffphosphoren beobachtet, am besten bei CaOBi . Sie ist auf Tab. 1 nicht eingezeichnet.

Die Momentanerregung. Die Momentanerregung tritt nur auf während der Belichtung mit dem erregenden Spektrum, mit Aufhören der Erregung verschwindet sie sofort (Fluoreszenz). Sie zeigt eine über ein großes Wellenlängengebiet ausgebreitete Stelle hellsten Leuchtens im Ultraviolett und eine etwas verwaschene Grenze zu längeren Wellen. Die Beobachtung der hellsten Stelle des Momentanleuchtens wurde durch die bei manchen Banden auftretende Erstreckung des Dauerleuchtens über ein großes Temperaturgebiet sehr erschwert (z. B. bei CaOBi violett), da dann immer die gleichzeitig vorhandenen Stellen hellsten Leuchtens der Dauererregung störend wirkten. Bei manchen Banden konnte die Momentanerregung im unteren oder oberen Momentanzustand (siehe den folgenden Abschnitt) für sich allein beobachtet werden. Auch gelang die Herstellung einiger Phosphorproben, die nur die Momentanerregung ohne Dauerleuchten zeigten. In der Tab. 1 ist die Momentanerregungsverteilung durch die gestrichelten Schaulinien wiedergegeben. Es kommt bei dieser Darstellung allerdings nur dem langwelligen Ende der Momentanerregungsverteilung einige Sicherheit in der Messung zu.

1) Vgl. auch die anschauliche Beschreibung des Verlaufs der u -Erregung bei den Schwefelphosphoren bei P. Lenard, *Ann. d. Phys.* **31**, S. 646. 1910.

Die spektralen Lagen der Banden und ihre
Temperatüreigenschaften.

Die spektralen Lagen der Banden.

Beobachtungsverfahren. Zur Feststellung der spektralen Lagen der Banden der Erdalkalisauerstoffphosphore diente ein lichtstarker gradsichtiger Spektralapparat. Ein vermitteltst einer Schraube über das Spektrum verschiebbarer Zeiger konnte auf die hellste Stelle des Leuchtens der Bande eingestellt werden. Die jeweilige Stellung des Zeigers war auf einer in Wellenlängen geeichten Teilung am Umfange der Schraube ablesbar. Die Beobachtung erfolgte teils während oder nach einer Belichtung mit dem ultravioletten Spektrum des Aluminiumwasserfunktens teils während oder nach einer Erregung mit Kathodenstrahlen.

Zur Erregung mit Kathodenstrahlen wurde eine Aluminiumfensterröhre nach Lenard benutzt. Die Kathodenstrahlen trafen von oben auf die zur bequemeren Beobachtung des Leuchtens etwas im Strahlengange geneigte Phosphorschicht. Die erregenden Kathodenstrahlen hatten etwa $\frac{1}{3}$ Lichtgeschwindigkeit.

Bei allen Sauerstoffphosphoren konnten allgemein folgende Leuchterscheinungen bei Erregung mit Kathodenstrahlen¹⁾ festgestellt werden:

1. Es wird ein sehr helles und äußerst kurzdauerndes Leuchten erregt.

2. Bei Betrachtung dieses Leuchtens im Spektralapparat erscheint die Bande des Phosphors in großer Lichtstärke im Spektrum. Sie hat dieselbe spektrale Lage wie bei Erregung mit Licht. Außer der Bande wird auch noch anderes Leuchten im Phosphor erregt, das sich in den meisten Fällen in einer schwachen Erhellung des übrigen Spektrums kundgibt.

3. Es ist nicht das Momentanleuchten der Bande, welches so sehr hell erregt wird, sondern das Dauerleuchten der Bande. Dies geht daraus hervor, daß dieses Leuchten nach Schluß der Erregung eine äußerst kurze, aber doch noch beobachtbare Zeit andauert. Auch konnte in einem Falle festgestellt werden,

1) Ganz ähnliche Erscheinungen sind bei den Schwefelphosphoren gefunden worden. Vgl. darüber P. Lenard: Über Lichtsummen bei Phosphoren. Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. Abt. A. 1912. 5. Abh. S. 25 u. f.

daß eine Bande, die bei Erregung mit Licht nur momentan erschien, bei Erregung mit Kathodenstrahlen überhaupt nicht auftrat. Es gelang diese Feststellung bei der gelben Bande des BaOCu-Phosphors. Diese trat bei einer Temperatur von etwa 150° C. bei Erregung mit Licht stark momentan auf, während bei Erregung mit Kathodenstrahlen bei derselben Temperatur nicht eine Spur von ihr zu sehen war.

4. Neben dem kurzdauernden Aufleuchten der Bande wird noch ein wesentlich lichtschwächeres Nachleuchten der Bande erregt, das allerdings erst nach einer langen Bestrahlungsdauer merklich auftritt.

Beobachtungsergebnisse. Die spektralen Lagen der Banden der Erdalkalisauerstoffphosphore sind in der Tab. 1 (durch Striche ausgefüllte Schaulinien) gegeben. Es ist dort die Abhängigkeit der Leuchtstärke der Bande von der Wellenlänge aufgezeichnet. Außerdem ist in der Zusammenstellung der Temperaturlagen für jede einzelne Bande die Stelle ihres hellsten Leuchtens in $\mu\mu$ angeführt.

Die Lage einer und derselben Bande im Spektrum ist von Phosphorprobe zu Phosphorprobe je nach den Herstellungsbedingungen mehr oder minder großen Verschiebungen unterworfen. Trotzdem ist es immer dieselbe Bande, da sie die gleiche Erregungsverteilung und die gleichen Temperatureigenschaften behält. Es ist deshalb die Wellenlängenangabe der hellsten Stelle des Leuchtens im Spektrum, die an sich immer eine gewisse durch Messungen schlecht feststellbare Breite besitzt, als Mittelwert der Bandenlage aufzufassen. Auch die in der Tabelle gezeichnete Breite der Bande gibt nur eine mittlere ungefähre Breite aller beobachteten Ausschnitte aus dem Spektrum an.¹⁾

Die Temperatureigenschaften der Banden.

Die Temperatureigenschaften der Erdalkalisauerstoffphosphore sind in ihren Grundzügen schon von Hrn. Hirsch²⁾ für

1) Natürlich könnte eine eingehende Untersuchung der Breite und des Lichtstärkenverlaufes der Banden viel Neues bringen. Jedoch genügen für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung die eben angeführten Bestimmungen der Bandenlagen vollkommen.

2) J. Hirsch, a. a. O. S. 65 u. f.

CaOCu, CaOPb, CaOMn, CaOBi, SrOCu und SrOBi untersucht worden. Die Angaben Hrn. Hirschs erstrecken sich jedoch nur auf eine allgemeine Beschreibung der Farbe des Leuchtens dieser Phosphore bei verschiedenen Temperaturen, ohne auf eine Trennung gleichzeitig vorhandener Banden einzugehen. Zusammenfassend kommt Hr. Hirsch zu folgenden Ergebnissen über die Temperatureigenschaften der von ihm untersuchten Phosphore:

1. Die Sauerstoffphosphore erlangen erst bei hoher Temperatur große Leuchtstärke und Dauer; bei gewöhnlicher Temperatur ist ihre Leuchtkraft nur gering.

2. Der Dauerzustand selbst erstreckt sich meist über einen außerordentlich großen Temperaturbereich.

3. Das kräftige Aufleuchten beim Erhitzen zeugt von starker Aufspeicherung der Energie durch die Sauerstoffphosphore.

Diese von Hrn. Hirsch gefundenen Eigenschaften konnten im wesentlichen bestätigt und auch auf die neuhinzugefundenen Erdalkalisauerstoffphosphore erweitert werden.

Zur Beobachtung der Temperatureigenschaften der Banden in der Hitze wurde die schon oben beschriebene elektrische Heizvorrichtung benutzt; zur Beobachtung in der Kälte wurde der Phosphor in einem mit einem Gummikork verschlossenen Uviolglasrohr liegend in eine Kältemischung aus fester Kohlen säure und Alkohol getaucht.

Ganz allgemein kann man bei den hier untersuchten Phosphoren drei Temperaturzustände beobachten:

1. Den unteren Momentanzustand: Es tritt nur Leuchten während der Erregung und kein Nachleuchten auf.

2. Den Dauerzustand: Es tritt Leuchten während der Belichtung und dauerndes Nachleuchten auf.

3. Den oberen Momentanzustand: Es tritt nur Leuchten während der Belichtung auf.

Ein wichtiger Unterschied zwischen dem unteren und oberen Momentanzustand besteht darin, daß im ersteren eine starke Aufspeicherung der erregenden Lichtenergie stattfindet, die durch Erhitzen des Phosphors jederzeit in Gestalt der Bande wieder ausgetrieben werden kann. Es sei hier noch ein Versuch angeführt, der das starke Aufspeicherungsvermögen

der Sauerstoffphosphore zeigt. Man kann gewisse CaO-Phosphore bei Zimmertemperatur erregen, ohne daß sie bei dieser Temperatur merklich nachleuchten. Werden nun die bei Zimmertemperatur erregten Phosphore auf 300—400° C. erhitzt, so leuchten sie bei dieser Temperatur stark und dauernd auf. Eine plötzliche Abkühlung von der hohen Temperatur auf Zimmertemperatur läßt die Phosphore wieder dunkel werden. Eine nochmalige Erhitzung ohne eine neue Erregung bewirkt, daß die Phosphore von neuem in derselben Farbe aufleuchten. Man kann die bei Zimmertemperatur erregten Phosphore stundenlang, auch tagelang im Dunkeln liegen lassen und dann bei Erhitzung wieder die Abgabe der aufgespeichert gewesenen Energie erhalten.

Die Temperaturlagen der einzelnen Banden.

CaOCu.

Blaue Bande (α): $\lambda = 480 \mu\mu$.

Die Bande befindet sich in tiefen Temperaturen bis etwa 0° im unteren Momentanzustand und von 0° bis zu beginnender Rotglut im Dauerzustand mit einem Bereiche hellsten Leuchtens und größter Dauer zwischen 300 und 400°.

Rotgelbe Bande (γ): $\lambda = 600 \mu\mu$.

Ihr Dauerzustand beginnt bei etwa 0°. Die Bande erreicht zwischen 150 und 200° einen Bereich größter Lichtstärke und Dauer und geht bei etwa 450° in den oberen Momentanzustand über.

CaOPb.

Blaue Bande (β): $\lambda = 430 \mu\mu$.

Die Bande hat von -40° bis zur Rotglut Dauer. Ein Bereich größter Dauer befindet sich zwischen 300 und 350°

Gelbe Bande (γ): $\lambda = 600 \mu\mu$.

Ihr Dauerzustand beginnt bei etwa 0°, überschreitet zwischen 150 und 200° einen Bereich größter Dauer und geht bei etwa 350° in den oberen Momentanzustand über.

Außer der blauen und gelben Bande trat zuweilen während einer Bestrahlung mit ultravioletter Licht noch eine grüne Bande bei etwa 570 $\mu\mu$ auf. Sie war durch keinerlei Mittel zum Nachleuchten zu bringen.

CaOMn.

Gelbe Bande (α): $\lambda = 590 \mu\mu$.

Dauerbereich der Bande von -40° bis etwa 500° . Größte Lichtstärke und Dauer zwischen 150° und 250° . Die Bande verschiebt sich mit steigender Temperatur deutlich zu kürzeren Wellenlängen. So befindet sich bei etwa 450° die hellste Stelle der Bande bei $\lambda = 580 \mu\mu$.

CaOBi.

Blaue Bande (α): $\lambda = 435 \mu\mu$.

Ihr Dauerzustand reicht von -40° bis zur Rotglut. Selbst bei Rotglut ist das prächtige Blauviolett noch nicht im Nachleuchten verschwunden. Ein Bereich größter Lichtstärke und Dauer wurde zwischen 300 und 350° gefunden. Anzeichen einer gelben Bande wurden bei einigen CaOBi-Phosphoren beobachtet.

SrOCu.

Grüne Bande (α): $\lambda = 520 \mu\mu$.

Ihr Dauerzustand erstreckt sich von -40 bis 500° C. mit einem Bereich größter Lichtstärke und Dauer zwischen 200 und 300° C. Bei Erregung mit Kathodenstrahlen wurde auch eine Bande bei $\lambda = 600 \mu\mu$ gesehen. Sie trat jedoch nur während einer Bestrahlung auf.

SrOPb.

Blaue Bande (β): $\lambda = 440 \mu\mu$.

Sie hat Dauer von -40 bis 450° C. Zwischen 200 und 300° C. erreicht die Dauer des Nachleuchtens den größten Wert.

Grüne Bande (α): $\lambda = 525 \mu\mu$.

Die Bande ist im Nachleuchten sehr lichtschwach. Ihr Dauerzustand scheint sich von -40° bis über 300° zu erstrecken.

SrOMn.

Grüne Bande (α): $\lambda = 530 \mu\mu$.

Ihr Dauerzustand erstreckt sich von -40 bis 300° . Von 300° ab zu höheren Temperaturen oberer Momentanzustand der Bande. Größte Lichtstärke und Dauer der Bande von 100 bis 150° .

SrOBi.

Blaue Bande (α): $\lambda = 450 \mu\mu$.

Die Bande hat von -40 bis 500° Dauer mit einem Bereiche größter Lichtstärke und Dauer bei 250 bis 300°

BaOCu.

Gelbe Bande (α): $\lambda = 590 \mu\mu$.

Die Bande zeigt Dauer bei -40 und 10° und scheint bei etwa 100° in den oberen Momentanzustand überzugehen.

Blaue Bande: $\lambda = 470 \mu\mu$.

Die Bande hat Dauer von -40 bis 200° , wo sie in den oberen Momentanzustand übergeht.

BaOPb.

Grüne Bande (β): $\lambda = 540 \mu\mu$.

Die Bande hat Dauer von -40° bis etwa 200° . Von hier ab zu höheren Temperaturen oberer Momentanzustand der Bande. Die Farbe der Bande wird in der Hitze blau. Im Momentanleuchten bei Zimmertemperatur scheint noch eine gelbgrüne Bande vorhanden zu sein.

BaOBi.

Grüne Bande (α): $\lambda = 535 \mu\mu$.

Dauerzustand der Bande von -40 bis 200° . Von 200° ab geht die Bande in den oberen Momentanzustand über.

Die Beobachtung der Temperatureigenschaften der Sauerstoffphosphore bestätigte für alle hier untersuchten Banden die am Anfange dieses Abschnittes angeführten von Hrn. Hirsch gefundenen Gesetzmäßigkeiten. Zu diesen kommt noch die folgende Gesetzmäßigkeit hinzu, die sich durch einen Vergleich der Temperatureigenschaften der Banden der Calcium-, Strontium- und Baryumphosphore leicht ableiten läßt; sie lautet:

Die Dauerbereiche der Banden eines und desselben Metalles, besonders die obere Grenze des Nachleuchtens und der Bereich der größten Dauer und Lichtstärke, verschieben sich beim Übergange vom Calcium zum Strontium zum Baryum zu niedrigeren Temperaturen.¹⁾

1) Die Erdalkalischwefelphosphore zeigen das gleiche Verhalten. Vgl. P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 429. 1904. Tab. III.

**Vergleich entsprechender Sauerstoff-, Schwefel- und Selen-
Phosphore.**

Durch die in dieser Untersuchung in wesentlich erweiterten Umfang als früher vorgenommene, quantitative Feststellung der Eigenschaften der Sauerstoffphosphore ist die Möglichkeit gegeben, die Eigenschaften entsprechender Sauerstoff-, Schwefel- und Selenphosphore miteinander zu vergleichen. Es erübrigt sich, auf die vielen Ähnlichkeiten im Verhalten der drei Phosphorgattungen näher einzugehen. Sie berechtigen zu dem Schlusse, daß die Vorstellungen über den Zentrenbau und über den Vorgang des Leuchtens, zu denen das eingehende Studium der Schwefelphosphore bereits geführt hat, für alle drei Phosphorgattungen in ihren Grundzügen Gültigkeit haben. Die Verschiedenheiten im Verhalten der Phosphore werden, da in entsprechenden Phosphoren jeder Gattung das Erdalkali und das wirksame Metall die gleichen geblieben sind, durch die Natur des Gattungsatoms (O, S, Se) bedingt sein. Gelingt es also, die Verschiedenheiten der Eigenschaften der drei Phosphorgattungen restlos auf den Einfluß der Natur des Gattungsatoms zurückzuführen, so sind dadurch neue Bestätigungen für die Gültigkeit der erwähnten Anschauungen gegeben.

Einen Vergleich der spektralen Lagen der Banden und der Dauererregungsverteilungen in den drei Phosphorgattungen ermöglicht die Tab. 3. In der ersten Spalte sind die Banden der verschiedenen, wirksamen Metalle aufgeführt. In den folgenden Spalten sind für jede Phosphorgattung die spektralen Lagen der hellsten Stellen des Nachleuchtens der Dauererregungsverteilung und die spektralen Lagen der Banden selbst eingeschrieben. Man kann aus der Tabelle sofort folgendes Gesetz ablesen:

„Die Stellen hellsten Nachleuchtens der Dauererregungsverteilungen und die Banden sind bei den Sauerstoffphosphoren zu kürzeren Wellen und bei den Selenphosphoren zu längeren Wellen gegenüber den Erregungsverteilungen und Banden der Schwefelphosphore verschoben.“

Die Verschiebung ist bei den Selenphosphoren größer als bei den Sauerstoffphosphoren. Wie Hr. Lenard¹⁾ bei den

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 661. 1910.

Tabelle 3.

Bezeichnung der Bande	Sauerstoffphosphor					Schwefelphosphor nach Lenard 1910 u. Hirsch 1912					Selenphosphor nach Kittelmann 1915				
	Erregungsverteilung					Erregungsverteilung					Erregungsverteilung				
	d_4	d_3	d_2	d_1	$\mu\mu$	d_4	d_3	d_2	d_1	$\mu\mu$	d_4	d_3	d_2	d_1	$\mu\mu$
CaCu α	etwa 215	271	386	400	480		etwa 275	349	416	515	—	—	—	—	—
CaCu β	—	—	—	—	—	(285)	" 260	etwa 318	(375)	425	—	—	—	405	495
CaCu γ	268	315	370	415	600		(385)		etwa 480	620	—	—	—	—	—
SrCu α	—	280	342	402	520		etwa 300	360	430	535	—	—	—	—	—
SrCu β	—	—	—	—	—		etwa 328	etwa 358	400	455	—	—	—	—	—
BaCu α	—	—	350	—	590		(255)	etwa 353	441	600	—	—	—	470	509
BaCu β	—	—	—	—	—		" 370	" 370	—	535	—	—	—	—	670
blau	—	274	—	378	470		—	—	—	463	—	—	—	—	590
CaPb α	—	—	—	—	—	(264)	etwa 290	331	(435)	540	—	—	—	—	—
CaPb β	—	260	320	390	430		" 280	351	(435)	420	—	—	—	—	—
CaPb γ	—	268	320	385	600		—	—	etwa 390*	610	—	—	—	—	—
SrPb α	—	280	340	397	525		etwa 298	358	(435)	550	—	—	—	—	—
SrPb β	—	264	320	386	440		(290)	etwa 364	—	450	—	—	—	—	—
BaPb α	—	—	—	—	—		etwa 392	377	—	580	—	—	—	—	—
BaPb β	—	308	370	—	540		" 325	381	—	550	—	—	—	—	—
CaMn α	—	270	330	396	590		etwa 270	349	419	600	—	—	—	—	—
SrMn α	—	270	331	400	530		etwa 290	357	431	555	—	—	—	—	—
CaBi α	—	—	282	385	435		220	320	418	445	—	—	—	—	—
CaBi β	—	—	—	—	—		260	—	418	520	—	—	—	—	—
SrBi α	—	—	290	390	450		—	etwa 330	436	470	—	—	—	—	—
SrBi β	—	—	—	—	—		—	—	—	550	—	—	—	—	—
BaBi α	—	—	—	—	535		—	etwa 360	463	600	—	—	—	—	—
BaBi β	—	—	—	—	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—

*) Diese Wellenlängenangabe verdanke ich einer persönlichen Mitteilung Hrn. Lenards. Sie ist bis jetzt noch nicht veröffentlicht gewesen.

Schwefelphosphoren nachgewiesen hat, sind spektrale Verschiebungen entsprechender Banden und Erregungsverteilungen auf Änderungen der Dielektrizitätskonstante des Phosphormaterials zurückzuführen. Das den Schwefelphosphoren genau gleiche Verhalten, das die Sauerstoffphosphore und die Selenphosphore (vgl. z. B. die Erregungsverteilungen von $\text{CaSeBi } \beta$, $\text{SrSeBi } \beta$, $\text{BaSeBi } \beta$) in bezug auf die Verschiebung der Erregungsverteilungen und Banden beim Übergange von Ca zu Sr zu Ba zeigen, läßt darauf schließen, daß bei den Sauerstoff- und Selenphosphoren genau wie bei den Schwefelphosphoren die Dielektrizitätskonstanten des Phosphormaterials beim Übergange von Ca zu Sr zu Ba wachsen. Selbst die geringen Verschiebungen der hellsten Stellen des Nachleuchtens der Erregungsverteilungen bei Temperaturänderung, wie sie bei den Sauerstoffphosphoren (S. 280) entsprechend den Schwefelphosphoren gefunden wurden, haben sicherlich bei beiden Phosphorgattungen Änderungen der Dielektrizitätskonstante des Phosphormaterials mit der Temperatur zur Ursache.¹⁾

Es ist daher mit großer Sicherheit anzunehmen, daß auch die spektralen Verschiebungen entsprechender Banden und Erregungsverteilungen beim Übergange von einer Phosphorgattung zur anderen nur durch eine Veränderung der Dielektrizitätskonstanten der Phosphormaterialien zu erklären sind. Der Sinn dieser Verschiebungen würde für die Sauerstoffphosphore eine kleinere und für die Selenphosphore eine größere Dielektrizitätskonstante als für die Schwefelphosphore erwarten lassen.²⁾

Es muß hier noch erwähnt werden, daß die Verschiebungen der Bandenlagen sowohl in den drei Erdalkalien, als auch von Phosphorgattung zu Phosphorgattung nicht immer im Sinne der Veränderungen der Dielektrizitätskonstanten erfolgen. Auffällige

1) Für die Schwefelphosphore ist dies durch Messung der Temperaturänderung ihrer Dielektrizitätskonstanten bestätigt worden. Vgl. F. Schmidt, *Ann. d. Phys.* **44**, S. 329. 1914.

2) Ich werde in einer folgenden Arbeit die Dielektrizitätskonstanten der Sauerstoffphosphore messen, um für obige Behauptung den experimentellen Beweis zu bringen. Gleichzeitig werden in dieser Arbeit noch weitere Gesetzmäßigkeiten in den Dauererregungsverteilungen der drei Phosphorgattungen abgeleitet werden.

Beispiele hierfür sind die Lageveränderungen der Banden $\text{CaOM } \alpha$ und $\text{SrOMn } \alpha$, $\text{CaSeBi } \beta$ und $\text{SrSeBi } \beta$ und $\text{BaSeBi } \beta$, $\text{CaOPb } \beta$ und $\text{CaSPb } \beta$. Die Verschiebungen der Erregungsverteilungen folgen jedoch ohne Ausnahme den Veränderungen der Dielektrizitätskonstante. Hr. Lenard deutet diese Erscheinung dahin, daß für die spektralen Lagen der hellsten Stellen des Nachleuchtens der Erregungsverteilungen nur die mittlere Dielektrizitätskonstante des ganzen Phosphors maßgebend ist, während die Bandenlage außerdem von der allernächsten Umgebung des Metallatoms im Zentrum im hohen Grade beeinflußt wird.

Hinsichtlich der Stärke und Dauer des Nachleuchtens der Banden finden sich in den drei Phosphorgattungen die größten Unterschiede. Bei den Selenphosphoren ist die Stärke und Dauer des Nachleuchtens äußerst gering. Hr. Kittelmann gibt an, daß keiner der Selenphosphore im Dauerzustande nach einer Minute ein Leuchten stärker als 2 aufgewiesen hätte.¹⁾ Bei den Sauerstoffphosphoren ist die Dauer des Nachleuchtens sicherlich ebenso groß, wenn nicht größer als bei den Schwefelphosphoren. In der Stärke des Nachleuchtens stehen sie im allgemeinen ein wenig hinter den Schwefelphosphoren zurück. Da nach der Vorstellung über den Vorgang des Leuchtens in den Schwefelzentren die Abklingung in der Rückkehr der beim Schwefelatom aufgespeicherten Elektronen besteht, muß für die Unterschiede in der Dauer des Nachleuchtens die Natur des aufspeichernden Atoms maßgebend sein. Man muß daher mit Bezug auf das Schwefelatom annehmen, daß das Sauerstoffatom eine größere, das Selenatom eine kleinere Fähigkeit hat, die Elektronen festzuhalten. Dies steht auch mit der Tatsache in Einklang, daß der elektropositive Charakter vom Sauerstoff, zum Schwefel, zum Selen wächst.

In weiterer Verfolgung dieser Annahme müßte auch der Arbeitsaufwand, der zur Abtrennung des aufgespeicherten Elektrons nötig ist, beim Übergange vom Sauerstoff zum Schwefel zum Selen als aufspeichernden Atom kleiner werden. Da nun

1) Geschätzt nach einem Lichtstärkemaß von 8 Stufen bei P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 230. 1904, in dem bei Lichtstärke 2 die Farbe des Leuchtens eben noch gut erkennbar ist.

die Abtrennung des Elektrons vom aufspeichernden Atom durch die Wärmebewegung des Zentrums veranlaßt wird, müßten die Banden der Sauerstoffphosphore höhere, die der Selenphosphore aber tiefere Temperaturelagen haben, als die der Schwefelphosphore.¹⁾ Dies wird in der Tat durch die Untersuchungen der Temperatureigenschaften der drei Phosphorgattungen bestätigt. In der Tab. 4 sind die Temperatureigenschaften der

Tabelle 4.

Bande	Sauerstoffphosphor		Schwefelphosphor nach Lenard u. Klatt 1904		Selenphosphor nach Kittelmann 1915	
	Lage der Bande	Größe Dauer bei	Lage der Bande	Größe Dauer bei	Lage der Bande	Größe Dauer bei
CaCu α β γ	$\mu\mu$ 480	300 bis 400°	$\mu\mu$ 515	17°	495	- 78 bis 100°
			425	17°		
	600	150 bis 200°	620	- 180 u. 200°		
SrCu α β	520	200 bis 300°	540	- 45 bis 17°	509	- 78° - 17°
			455	17°		
BaCu α β blau	590	10°	600	17° u. ind. Kälte	670	- 180°
			540	300° „ „ „	590	17°
	470	etwa 150°	463	- 45°		
CaBi α β	435	300 bis 350°	445	17 bis 200°	662	15°
			520	etwa 300°		
SrBi α β	440	250 bis 300°	470	- 45 bis + 17°	646	- 180°
			550	+ 200		
BaBi α β	535	etwa 80° {	540	etwa - 78°	} 660	- 180°
			550	17°		

Cu- und Bi-Banden²⁾ in den drei Erdalkalien nebeneinander gestellt. Es ist dabei die Erfahrung zugrunde gelegt, die wir über einander entsprechende Banden bei dem Vergleich der

1) Dieser Schluß ist bereits von Hrn. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht IV. Sitzungsber. d. Heidelberger Ak. d. Wiss. Abt. A. 1918. 11. Abh. S. 41, gezogen.

2) Man kann sich leicht davon überzeugen, daß die oben gezogenen Schlüsse auch für die hier nicht aufgeführten Banden stimmen, wenn man die Angaben der Temperatureigenschaften der Banden bei P. Lenard u. V. Klatt, a. a. O. und F. Kittelmann, a. a. O. mit denen in dieser Untersuchung vergleicht.

Erregungsverteilungen gewonnen haben. Man erkennt die Bestätigung obigen Schlusses sofort. Außerdem sieht man auch, was an sich selbstverständlich ist, daß diejenigen Banden, die bei den Schwefelphosphoren Dauerzustand in der Hitze haben, bei den Sauerstoffphosphoren überhaupt nicht auftreten, während die Kältebanden der Schwefelphosphore bei den Selenphosphoren fehlen.¹⁾

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurden die Herstellungsbedingungen einer Reihe neuer Erdalkalisauerstoffphosphore gefunden. In mehreren Fällen gelang die Trennung gleichzeitig vorhandener Banden durch Veränderung der Herstellungsbedingungen.

2. Zur spektralen Erregung dieser Phosphore wurde das Spektrum einer kondensierten Funkenentladung unter Wasser zwischen Aluminiumelektroden benutzt. Diese Lichtquelle wurde so vervollkommenet, daß sie ein genügend lichtstarkes, kontinuierliches Spektrum bis etwa $220\ \mu\mu$ lieferte.

3. Die Erregungsverteilungen der hergestellten Phosphore wurden eingehend ausgemessen.

4. Die spektralen Lagen der Banden wurden bestimmt und ihre Temperatureigenschaften festgestellt.

5. Aus einem Vergleich entsprechender Sauerstoff-, Schwefel- und Selenphosphore konnten folgende Schlüsse gezogen werden:

- a) Die Stellen hellsten Nachleuchtens der Dauererregungsverteilungen und die Banden sind bei den Sauerstoffphosphoren zu kürzeren Wellen und bei den Selenphosphoren zu längeren Wellen gegenüber den Erregungsverteilungen und Banden der Schwefelphosphore verschoben. Der Sinn dieser Verschiebungen würde für die Sauerstoffphosphore eine kleinere und für die Selenphosphore eine größere Dielektrizitätskonstante als für die Schwefelphosphore erwarten lassen.

1) Was die verschiedenen Temperaturlagen der Banden eines Metalles in demselben Erdalkali und die bei allen drei Phosphorgattungen festgestellte Verschiebung der Temperaturlagen der Banden zu niederen Temperaturen beim Übergange vom Ca zum Sr zum Ba anlangt, so sei auf ihre Erklärungen in P. Lenard, „Ausleuchtung und Tilgung“ IV, a. a. O. Abschnitt 3 hingewiesen.

b) Die Banden der Sauerstoffphosphore haben höhere, die der Selenphosphore haben tiefere Temperaturlagen, als die der Schwefelphosphore.

5 a) und b) waren schon aus früheren Untersuchungen zu schließen, sind aber jetzt in wesentlich erweiterten Umfang festgestellt und quantitativ gefaßt.

Zum Schlusse möchte ich Hrn. Geheimrat Lenard für die Gewährung der Mittel des Instituts für diese Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge meinen Dank aussprechen.

(Eingegangen 14. April 1920.)