3. *Über die lichtelektrische Wirkung bei den Erdalkalischwefelphosphoren;* *von Karl Göggel.*

[Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.¹⁾]

Zweck der vorliegenden Arbeit war die Feststellung der spektralen Verteilung der als Ursache der Phosphoreszenz-erregung erkannten lichtelektrischen Wirkung bei wohldefinierten Phosphoren unter Ausnutzung der von den Herren Lenard und Saeland hierbei schon gemachten Erfahrungen²⁾ und unter Anwendung feinerer Hilfsmittel, als sie seinerzeit diesen Herren zur Verfügung standen. Dementsprechend unterscheidet sich die jetzige Versuchsanordnung von der früheren in folgenden Punkten:

1. An die Stelle der Glasröhre trat eine Quarzröhre, um die im Vakuum auszuführenden Untersuchungen auch auf kürzerwelliges ultraviolettes Licht ausdehnen zu können.
2. Der Phosphor wurde mit spektralzerlegtem Licht erregt, statt mit farbfiltriertem.
3. Der Phosphor wurde in sehr dünner Schicht aufgetragen, um seinen Mangel an Leitvermögen unschädlich zu machen.
4. Gleichzeitig mit der Erregung wurde der Phosphor ausgelöscht³⁾, um ihn in möglichst unerregtem Zustand zu

1) Die Arbeit war bereits im Sommer 1913 begonnen, dann aber August 1914 bis Januar 1919 durch Kriegsteilnahme des Verfassers unterbrochen. Sie wurde am 19. November 1920 als Dissertation abgeschlossen (ungedruckt). Die vor dem Krieg erlangten Resultate (spektrale Verteilung der lichtelektrischen Wirkung bei normalen Phosphoren) sind bereits in einer Veröffentlichung von Hrn. P. Lenard kurz mitgeteilt worden (Els'er und Gei el-Festschrift, S. 687, 1915).

2) P. Lenard und S. Saeland, Ann. d. Phys. 28. (1909).

3) Vgl. P. Lenard, Heidelb. Akad. d. Wissensch.: „Über Ausleuchtung und Tilgung . . .“ I. A 5, S. 4ff. 1917. Da es hier nur auf Aufhebung der Erregung überhaupt ankam, ist es nicht nötig, zwischen Ausleuchtung und Tilgung zu unterscheiden, die wir zusammen kurz „Auslöschung“ nennen; doch zeigt sich im Verlauf der Untersuchung, daß bei unseren Versuchen hauptsächlich kurzwellige Tilgung wirksam war.

halten; denn die lichtelektrische Wirkung nimmt mit zunehmender Erregung ab.

5. Die Empfindlichkeit des angewandten Elektrometers wurde so hoch als möglich gesteigert, um sowohl das Leitvermögen des Phosphors möglichst wenig zu beanspruchen, als auch möglichst nahe dem ganz unerregten Zustand zu bleiben. Von Regenerationsmitteln (vgl. P. Lenard und S. Saeland, a. a. O.) konnte dann ganz abgesehen werden. Es wurde ein „hochempfindliches, evakuierbares Elektrometer nach G. Hoffmann“¹⁾ benutzt. Die erreichte Empfindlichkeit betrug 1636 Skalenteile für 1 Volt bei 1,5 m Skalenabstand und einer Gesamtkapazität von 8,37 cm.

Fig. 1.

Der elektrische Teil des Apparates (Fig. 1) war im wesentlichen derselbe wie der Lenard-Saelandsche. Die Einzelheiten des optischen Teils der Versuchsanordnung sind aus Fig. 2 zu sehen. Als Quelle des erregenden Lichts diente ein horizontaler Nernststift ohne Vorwärmspirale von genau kontrollierbarer Stromstärke. Q_1 und Q_2 sind Quarzlinzen, P_1 und P_2 , ein aus 2 Quarzprismen bestehender Spektralapparat. Zur Ausblendung beliebiger Spektralbereiche befand sich über der Quarzröhre ein auf einer Führungsleiste mit Millimeterteilung verschiebbarer Spalt Sp von 2,5 cm Länge und verstellbarer Breite. Sch_1 ist ein Lichtschieber. Die Eichung des Spektralapparates erfolgte durch Beleuchtung des kalten Nernststifts

1) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. 13. 1912; 42. 1913; 52. 1917. Hrn. Prof. Hoffmann ist das Heidelb. Radiol. Inst. für die Herstellung eines Gehänges zu diesem Elektrometer zu Dank verpflichtet.

mit dem Lichte einer Quecksilberlampe. Ein in die Bildebene des Spektrums gebrachter Bariumplatincyanschirm ermöglichte die Festlegung der Hg-Linien von bekannter Wellenlänge auf der erwähnten Millimeterteilung. Unter dem Spektrum hinweg konnte die ganze Röhre verschoben werden. Zu diesem Zweck war sie auf einem kleinen Wagen befestigt, der, um stets dieselbe Stelle des Phosphors belichten zu können, einen Zeiger trug, welcher einer zweiten auf der Unterlage des Wagens angebrachten Millimeterteilung gegenüberstand. Schliffgelenke verbanden die Röhre mit einer rotierenden Gaedeschen Quecksilberpumpe. Als Quelle für das auslöschende Licht wurde eine regulierbare elektrische Kohlebogenlampe (*K*) benutzt von 10 Weber Stromstärke. Das intensive Licht fiel durch eine

Fig. 2.

Glaslinse *L* als Kondensor auf ein Farbfilter *F* mit vorgeschaltetem Wassertrog zur Absorption des längstwelligen Ultrarot, dann auf einen um eine horizontale Achse drehbaren Spiegel *S*, der es auf den Phosphor warf. Ein Lichtschieber *Sch*₂ vervollständigte die Anordnung.

Herstellung der dünnen Schichten. Meßverfahren. — Die Unterlage für die dünne Phosphorschicht sollte frei von lichtelektrischem Eigeneffekt sein; es erwies sich dazu innerhalb des benutzten Wellenlängenbereichs das Klempnerlot als Überzug für die Phosphorpfanne am besten geeignet. Zur Herstellung der dünnen Phosphorschichten wurden zweierlei Verfahren versucht, das Aufsieben des in heißem Zustand fein pulverisierten Phosphors durch ein feinmaschiges Leinensieb und das Aufschlemmen in Benzol.¹⁾ Der letzteren Herstellungs-

1) W. Hausser, Dissertation Heidelberg 1913, S. 17ff.

weise wurde schließlich der Vorzug gegeben. Die Schichtdicke war aus den Dimensionen der Phosphorpfanne und dem bekannten spezifischen Gewicht der Phosphore¹⁾ mit der Wage leicht zu bestimmen.

Die direkt an das Einsetzen der Phosphorschicht nach Evakuierung sich anschließende Messung wurde so vorgenommen, daß 1 Minute lang mit dem Licht eines bestimmten Wellenlängengebiets erregt und die hierbei sich ergebende lichtelektrische Wirkung als Elektrometerausschlag abgelesen wurde. Der Nernststift war dabei belastet mit $440 \text{ Volt} \times 2 \text{ Weber}$. Es zeigte sich, daß die unter 3. und 5. genannten Mittel (dünne Schicht, sehr empfindliches Elektrometer) selbst ohne Auslöschung genügten, um bei der angegebenen Belichtungszeit konstante und noch gut meßbare Wirkung zu erhalten.

Was die zwischen Phosphor und Hülle angelegte Spannung anlangt, so würde auch jetzt die Wahrnehmung gemacht, daß selbst über 200 Volt die lichtelektrische Wirkung mit zunehmender Voltzahl noch wächst. Es hängt das wohl ohne Zweifel mit der unvermeidlichen Rauigkeit der Phosphorschicht zusammen. Bei den folgenden Messungen wurden stets + 300 Volt angelegt; darüber hinaus steigt die Wirkung nur langsam.

In Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen wurde festgestellt, daß im Gegensatz zu den Metallen die lichtelektrische Wirkung bei den Phosphoren langsamer zunimmt als die Lichtintensität. Für zwei Intensitäten, die im Verhältnis 1:3,4 standen, verhielten²⁾ sich die Elektrometerausschläge nur wie 1:2,1. Das Fehlen der Proportionalität erklärt sich aus der schlechten Leitfähigkeit der Phosphore; die lichtelektrische Wirkung ist begrenzt durch die Leitfähigkeit und die steigende Erregung, mit deren Eintritt die erregende Absorption und damit die lichtelektrische Wirkung abnimmt. Da bei den ausschlaggebenden Versuchen die auslöschende Belichtung zu Hilfe genommen wurde und da außerdem nur geringe Lichtintensitäten zur Anwendung kamen, ist anzunehmen, daß die Nichtproportionalität nicht wesentlich störte.

1) B. Winawer, Dissertation Heidelberg 1909.

2) Die zu den gewählten Stromstärken der Nernstlampe gehörigen schwarzen Temperaturen, die zur Berechnung der Lichtintensitäten dienten, sind entnommen aus H. Kohn, Dissertation Breslau 1913.

Spektrale Verteilung der lichtelektrischen Wirkung normaler Phosphore. — Die Messungen wurden so ausgeführt, daß zunächst die Verteilung bei nur erregendem Licht, dann bei gleichzeitiger Auslöschung mit Rot und schließlich bei gleichzeitiger Auslöschung mit Grün festgestellt wurde. Die Fig. 3 stellt die Ergebnisse von einem 0,018 mm dicken, normalen CaBi α -Phosphor, Figur 4 die von einem 0,005 mm dicken, normalen SrBi α -Phosphor in Kurvenform dar, und

Fig. 3.

zwar bei Auslöschung mit grünem Licht. Die angegebenen Elektrometerrausschläge sind auf gleiche Intensität des erregenden Lichts umgerechnet unter Berücksichtigung der Dispersion der Quarzprismen. Der voll belastete Nernststift wurde dabei als schwarzer Körper von 2450° abs. angesehen.¹⁾ Die lichtelektrische Wirkung von merklicher Größe setzt ein am violetten Ende des sichtbaren Spektrums und steigt mit abnehmender Wellenlänge rasch an, wie bei den Metallen. Über diesen normalen lichtelektrischen Effekt ist aber in denjenigen Wellenlängengebieten, in denen die *d*-Maxima der Phosphoreszenz-

1) Vgl. vorhergehende Note.

erregung liegen, ein selektiver lichtelektrischer Effekt gelagert, d. h. die Kurven zeigen an diesen Stellen Maxima¹⁾, die bei alleiniger Bestrahlung mit erregendem Licht schon deutlich hervortraten, bei gleichzeitiger Auslöschung aber noch wesentlich anwuchsen, und zwar mit grünem Licht noch mehr als mit rotem. Die Benutzung des auslöschenden Lichtes steigerte also nicht nur die elektrometrisch beobachtbare lichtelektrische Wirkung überhaupt, sondern besonders auch die relativen Höhen der Maxima über der punktierten Kurve, so daß diese Höhen auf das 2- bis 3fache wuchsen.

Fig. 4.

Das von dem benutzten Rotfilter durchgelassene Wellenlängenbereich erstreckte sich von $610\text{--}1300\ \mu\mu^2$), das des Grünfilters von $520\text{--}570\ \mu\mu$. Hiernach mußte das Rot in absolutem Energiemaß außerordentlich viel intensiver gewesen

1) Es ist damit der von Hrn. Lenard schon vor langer Zeit (Ann. d. Phys. **31.**, Heidelb. Akad., A 3, S. 27. 1909 u. S. 672. 1910) angegebene erste Fall selektiver lichtelektrischer Wirkung durch die direkte elektrometrische Beobachtung bestätigt. Eine Andeutung von selektiver lichtelektrischer Wirkung war vorher schon von Elster und Geitel beobachtet worden; die Untersuchungen der Herren Pohl und Pringsheim dagegen setzten erst später ein. (Vgl. P. Lenard, Elster und Geitel-Festschrift S. 687, Fußnote 51.)

2) Letzteres Grenze der Wasserdurchlässigkeit.

sein als das Grün. Daß dennoch das Grün die *d*-Maxima stärker hervortreten ließ, zeigt an, daß in der Hauptsache nicht Ausleuchtung, sondern kurzwellige Tilgung wirksam war.¹⁾ Nach der Vorstellung von der Tilgung²⁾ sind es demnach aus dem Phosphormaterial (von den *S*-Atomen) freigemachte Elektronen, die zu den Metallatomen der Zentren zurückkehren und sie immer wieder in den unerregten Zustand versetzen, so daß sie von neuem lichtelektrisch wirksam sein können. Da in letzterem Falle diese Metallatome ihre Elektronen nach außen hin abgeben, während sie den Ersatz von innen her erhalten, so folgt die bemerkenswerte Erkenntnis, daß die Richtung, in welcher das Elektron vom Metallatom eines Zentrums bei der Erregung entweicht und die Richtung, in welcher die Rückkehr erfolgt (mindestens bei der Tilgung), voneinander unabhängig sind.

Die durch das auslöschende Rot hervorgerufene aktinodielektrische Wirkung³⁾, die sich als kurzdauernder, stoßartiger Elektrometergang kund gab, wurde dadurch ausgeschaltet, daß zunächst mit Rot allein belichtet wurde, bis das Elektrometer zum Stillstand gekommen war; dann erst setzte die Erregung ein. Die spektrale Lage der lichtelektrischen Maxima ist den graphisch (ähnlich Figur 3 und 4) aufgetragenen Beobachtungsergebnissen entnommen und in folgender Tabelle zusammengestellt.

Vergleicht man die Maxima der lichtelektrischen Wirkung mit den Maxima des Nachleuchtens, wie sie an denselben Phosphorproben zu beobachten waren (letzte Zeile der Tabelle), so sieht man bei $\text{CaBi}\alpha$ nahe Übereinstimmung, bei $\text{SrBi}\alpha$ jedoch eine Verschiebung der lichtelektrischen Maxima gegenüber denen des Nachleuchtens gegen Rot hin. Das war aus folgenden Gründen zu erwarten: Ausgebildet sind entsprechend dem normalen Metallgehalt neben großen Zentren viele kleine

1) Vgl. die spektrale Verteilung der Ausleuchtung und Tilgung. P. Lenard, Heidelb. Akad. „Über Ausleuchtung und Tilgung . . .“ II. 1917. A 7. Fig. 1.

2) P. Lenard, Heidelb. Akad. „Über Ausleuchtung und Tilgung . . .“ III. 1918. A 8. S. 76.

3) P. Lenard u. S. Saeland, Ann. d. Phys. 28. S. 494. 1909; B. Winawer, Dissertation Heidelberg 1909; F. Schmidt, Ann. d. Phys. 44. 1914.

Lichtelektrisch beobachtet:	CaBi α		SrBi α	
	d_1	d_2	d_1	d_2
Ohne Auslöschung	427 $\mu\mu$	336 $\mu\mu$	465 $\mu\mu$	358 $\mu\mu$
Mit Rot-Auslöschung	429	335	455	360
Mit Grün-Auslöschung	428	329	463	355
Mittel ¹⁾ :	428	332	461	357
Im Nachleuchten beob. ²⁾ :	434	336	450	338

und mittlere.³⁾ Bei der Messung der Erregungsmaxima — definiert als Stellen hellsten Nachleuchtens — liefern den Hauptanteil an Leuchtintensität kleine und mittlere Zentren. Dasselbe gilt aber bei CaBi α auch von der Messung der lichtelektrischen Verteilung, weil die Zentren großer Dauer zu selten zur neuen Erregung kommen, daher das Zusammenfallen der zwei Arten von Maxima. Der SrBi-Phosphor dagegen hat eine tiefere Temperaturlage⁴⁾ seines Dauerleuchtens, bei ihm gelangen deshalb bei der lichtelektrischen Verteilungsbeobachtung auch größere Zentren zur Mitwirkung als bei der Erregungsverteilungsbeobachtung, daher eine Verschiebung der lichtelektrischen Maxima gegen die Erregungsmaxima. Es zeigt sich hier derselbe Einfluß der Zentrengröße, wie ihn Hr. Lenard bei den Lichtsummenmaxima festgestellt hat, die den Zentren größter Dauer zugehören und nach Rot hin verschoben sind gegenüber den Erregungsmaxima.⁵⁾

1) Die Mittel sind mit Gewichten genommen, die ohne Auslöschung, mit rot und mit grüner Auslöschung im Verhältnis 1 : 2 : 3 in Rechnung gesetzt sind, entsprechend dem verschiedenen guten Hervortreten der Maxima.

2) Die hier angegebenen d -Maxima stimmen nicht gut mit den von Hrn. Lenard gemessenen (Ann. d. Phys. 81. Taf. III. 1910.). Es liegt dies an der Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten der benutzten Phosphorproben. Vergleiche hierüber die inzwischen von Hrn. F. Schmidt erschienene Veröffentlichung (Ann. d. Phys. 64. S. 713. 1921.), woselbst die Dielektrizitätskonstanten der von mir benutzten Phosphore gemessen und für CaBi zu 8,50, für SrBi zu 8,80 gefunden wurden (S. 728).

3) P. Lenard u. W. Hausser, Heidelb. Akad. A 12. S. 28 ff. 1912.

4) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. Tab. III. S. 429. 1904.

5) P. Lenard, Heidelb. Akad. A 13. S. 60. 1914. Daß außerdem auch die Zentren aller kürzester Dauer ihre d -Maxima gegen Rot zu verschoben haben (P. Lenard, Heidelb. Akad. A 8. S. 30. 1918), kommt hier nicht wesentlich in Betracht.

Es haben also die Maxima der lichtelektrischen Wirkung überall dort sich gezeigt, wo die Maxima der Dauererregung derjenigen Zentren zu erwarten waren, die bei den Versuchen am meisten in Betracht kamen. Der Zusammenhang zwischen Phosphoreszenzerregung und lichtelektrischer Wirkung ist also durchaus bestätigt gefunden worden. Sehr bemerkenswert ist die Übereinstimmung unserer Kurven der lichtelektrischen Wirkung (Fig. 3 u. 4) mit den seither veröffentlichten Kurven der erregenden Absorption bei denselben Phosphoren.¹⁾ Diese Übereinstimmung wird durch die lichtelektrische Theorie der Phosphoreszenz gefordert; sie bestätigt also die Theorie.

Lichtelektrische Wirkung unternormaler Phosphore. — Um den Einfluß der Zentrengröße auf die lichtelektrische Wirkung festzustellen, wurde $\frac{1}{10}$ -normaler CaBi-Phosphor von der Schichtdicke 0,019 mm untersucht. Dabei ergab sich, daß die Wirkung sehr viel kleiner war als die eines normalen von derselben Dicke, so daß, um überhaupt deutlich meßbare Elektrometerausschläge zu erhalten, mit dem gesamten Wellenlängengebiet von etwa 500 μ bis 300 μ gleichzeitig erregt werden mußte. Eine Vergleichsmessung an einem normalen Phosphor von 0,018 mm Dicke bei Belichtung mit demselben großen Spektralbereich lieferte bei letzterem Ausschläge, die etwa 50mal so groß waren. Eine auch nur einigermaßen genaue lichtelektrische Verteilungskurve des $\frac{1}{10}$ -normalen Phosphors aufzunehmen, war nicht möglich.

Daß die lichtelektrische Wirkung bei metallfreien Präparaten, die bloß Zentrenmoleküle enthalten, nahezu oder ganz fehlt, ist bereits von den Hrn. Lenard und Saeland festgestellt worden. Ein Phosphor, der durch Liegenlassen in feuchter Umgebung absichtlich verdorben war, so daß er nach Erregung mit einer Eisenbogenlampe nur noch Spuren eines Nachleuchtens zeigte, erwies sich auch lichtelektrisch als nahezu unwirksam.

Beide Ergebnisse, das an dem $\frac{1}{10}$ -normalen und das an dem verdorbenen Phosphor Erhaltene, sind mit den Vorstellungen über die Phosphoreszenzzentren in Einklang: Es sind die fertigen, die wirksamen Metallatome enthalten den Phos-

1) Siehe die Kurven ϵ als Funktion von λ P. Lenard, Heidelb. Akad. „Über Ausleuchtung und Tilgung . . .“ III. A 8. S. 51. 1918.

phoreszenzzentren, auf welche die lichtelektrische Wirkung ausgeübt wird; fehlen diese von vornherein, oder sind sie chemisch zerstört, dann hat auch keine lichtelektrische Wirkung statt. Sind neben großen Zentren viele kleine, schnell abklingende vorhanden, was bei normalem Metallgehalt der Fall ist¹⁾, so können diese letzteren sowohl von selbst durch Elektronenaufnahme aus der Umgebung in den unerregten Zustand übergehen, als auch durch die Wirkung des auslöschenden Lichts. Ein und dasselbe Zentrum kann demnach während der Beobachtungsdauer wiederholt lichtelektrisch zur Elektronenemission veranlaßt werden, daher ist die lichtelektrische Wirkung in diesem Falle groß. Sind dagegen nur große, langsam abklingende Zentren vorhanden, wie in einem $\frac{1}{10}$ -normalen Phosphor, dann kann jedes Zentrum nur ein- oder wenige Male zur Elektronenemission gebracht werden, trotz des auslöschenden Lichts. Die lichtelektrische Wirkung ist klein, denn die Ausleuchtung und Tilgung, kurz die Auslöschung, wirkt mehr auf die Zentren kurzer, als auf die langer Dauer.²⁾

Lichtelektrische Wirkung druckzerstörter Phosphore. — Nach den Untersuchungen von Hrn. Lenard³⁾ hat man drei verschiedene Modifikationen des druckzerstörten Phosphors zu unterscheiden: die noch ungefärbte, die gefärbte und die wieder entfärbte. Da die Druckwirkung auf die „Zentrenmoleküle“, nicht auf die fertigen „Phosphoreszenzzentren“ zu beziehen ist⁴⁾, hätte für die folgenden Versuche „Sulfid“ als Versuchsmaterial dienen können. Tatsächlich wurden fertige Phosphore benutzt, und zwar zur Erzielung großer Härte solche mit Zusatz von Natriumborat und der 4fachen Menge Flußspat.⁵⁾ Die Druckzerstörung erfolgte durch Reiben des Phosphorkuchens an einer Feile.

a) *Gefärbte Modifikation.* Man erhält diese Modifikation von selbst, wenn man die Druckzerstörung bei Tageslicht vornimmt. An einem normalen CaBi α -Phosphor gelang die Zer-

1) P. Lenard u. W. Hausser, Heidelb. Akad. A 12. S. 32, 40ff. 1912.

2) P. Lenard, Heidelb. Akad. „Über Ausleuchtung und Tilgung . . .“ II. A 7. S. 23, 25. 1917.

3) P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift S. 669.

4) P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift S. 670, 671.

5) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 12. 1903.

störung so vollständig, daß sich nach Erregung mit einer Eisenbogenlampe kaum noch Spuren eines Nachleuchtens zeigten. Die sonst zarte Druckfarbe war sehr ausgesprochen¹⁾, und eine Lichtsummenmessung²⁾ ergab nur etwa 4 Proz. des dem unzerstörten Phosphor zugehörenden Betrags. Die Messungen der lichtelektrischen Wirkung, vorgenommen an dem von der Feile abgefallenen, auf die Phosphorpfanne in dünner Schicht

Fig. 5.

aufgeschlemmten Pulver bei gleichzeitiger Auslöschung mit Rot bzw. Grün, damit etwaige *d*-Maxima sich zeigen könnten, hatten das in der Figur 5 aufgezeichnete Ergebnis. Es ist lediglich die normale lichtelektrische Wirkung vorhanden, etwa in derselben Größe wie bei dem unzerstörten Phosphor, wieder beginnend am kurzwelligen Ende des sichtbaren Spektrums und nach kürzeren Wellen rasch ansteigend.³⁾ Versuche

1) Vorhergehende Note S. 439.

2) P. Lenard, *Heidelb. Akad.* A 5, 1912.

3) Vgl. P. Lenard, *Elster-Geitel-Festschrift* S. 678, 679.

ohne auslöschendes Licht ergaben denselben Verlauf, was auch zu erwarten war, da keine Zentren vorhanden sind. Auch ohne Aufschleimmen, mit direkt auf die Phosphorpfanne gelegter beriebener Feile, sowie auch bei SrBi-Phosphoren, war der Verlauf derselbe.

b) *Noch ungefärbte Modifikation.* Das Aufreiben auf die Feile erfolgte ganz im Dunkeln, das Einsetzen in die Quarzröhre bei sehr schwacher roter Beleuchtung¹⁾, so daß der

Fig. 6.

Phosphor beim Beginn der Erregung so gut wie noch kein Licht erhalten hatte. Bemerkenswert ist die hohe lichtelektrische Anfangswirkung²⁾, die etwa so groß war wie die von frisch geschmirgeltem Aluminium, mit zunehmender Belichtungszeit aber zurückging, um schließlich in eine konstante, geringe Dauerwirkung zu verlaufen. Deutlich ist das zu ersehen an den Kurven I und II der Figur 6, die an einem normalen CaBi-Phosphor aufgenommen sind bei Erregung mit Licht von der mittleren Wellenlänge $368 \mu\mu$ und zwei verschiedenen Lichtintensitäten, die sich wie 13 : 9 verhielten. Berücksichtigt

1) Vgl. P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift S. 672, 675.

2) P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift S. 680ff.

man, daß bei der größeren Lichtintensität (Kurve I) 10 Minuten Belichtungszeit notwendig waren und bei der kleineren 20 Minuten bis zur vollständigen Färbung — festgestellt durch Vergleich mit noch ungefärbten und schon im voraus am Tageslicht gefärbten Phosphorproben —, so erkennt man das zeitliche Parallelgehen zwischen Abfall der lichtelektrischen Anfangswirkung einerseits und dem Färbungsprozeß andererseits.¹⁾ Genau dasselbe Verhalten zeigten SrBi-Phosphore. Das berechtigt zu dem Schluß, daß der Eintritt der Färbung mit dem

Fig. 7.

Entweichen einer bestimmten Elektronenmenge verknüpft ist, das je nach der Lichtintensität schneller oder langsamer vor sich geht.²⁾ Diese Folgerung wird bestätigt, wenn man die spektrale Verteilung von lichtelektrischer Wirkung und Färbungsprozeß miteinander vergleicht. Die spektrale Verteilung der lichtelektrischen Wirkung war insofern etwas umständlich zu ermitteln, als für jeden Kurvenpunkt eine neue Phosphorprobe nötig war, die natürlich nicht immer gleich ausfiel, obwohl beim Auftragen auf die Feile möglichst darauf geachtet wurde. Um auf dieselbe Oberflächengröße und Dicke redu-

1) Siehe vorhergehende Note.

2) P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift S. 673 u. 681.

zieren zu können, wurde eine Vergleichsmessung mit einem schon vorgefärbten Phosphor ausgeführt. Daraus ergab sich ein Faktor, der die Umrechnung gestattete. Vergleiche Kurven I und III der Figuren 7 und 8, wobei hier die Reduktion auf absolute Intensitäten nicht ausgeführt ist, um unmittelbaren Vergleich mit der Verteilung der Färbung zu ermöglichen (Kurven II). Zur Feststellung der spektralen Verteilung der Färbung wurden die Intensitäten beim Belichten mit dem

Fig. 8.

Gesamtspektrum des Nernststifts nach Vergleich mit einem noch ungefärbten Phosphor geschätzt. So wenig genau diese Methode ist, gut erkennbar war jedenfalls — besonders beim Sr-Phosphor mit der ausgesprochenen Druckfarbe — das langwellige Ende der Färbungsverteilung und ein flaches Maximum (Kurven II, Fig. 7 u. 8). Dieses letztere ist lediglich eine Folge des Intensitätsabfalls des Nernstfadens mit abnehmender Wellenlänge¹⁾ und verschwindet, wenn man auf gleiche Intensität umrechnet, wie es bei der Kurve III bereits gezeigt ist (Fig. 5). Geht man von Ca- zu Sr-Phosphoren über, so verschieben sich Kurvenanfang und Maximum nach größeren

1) P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift S. 674.

Wellen, wie dies von Hrn. Lenard vorausgesehen wurde¹⁾ (vgl. Fig. 7 u. 8). Als bemerkenswert sei noch hervorgehoben, daß das Ordinatenverhältnis der Kurven I und III, sowohl beim Ca- wie beim Sr-Phosphor — abgesehen von den größeren Wellenlängen — ein konstantes ist, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Wellen- länge $\mu\mu$	CaBi-Phosphor Ordinatenverhältnis Kurve I:III Fig. 7	SrBi-Phosphor Ordinatenverhältnis Kurve I:III Fig. 8
505	5,9	—
498	—	9,3
468	8,6	30,7
435	9,5	—
408	9,1	32,0
380	9,9	30,9
368	10 2	28,7
358	9,8	—
331	8,5	28,2
300	8,6	28,7

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß lichtelektrische Wirkung und Färbungsprozeß sowohl in ihrem zeitlichen Verlauf als in ihrer spektralen Verteilung parallel gehen.

c) *Wieder entfärbte Modifikation*. Sie ist in ihrem lichtelektrischen Verhalten dadurch charakterisiert, daß ihr die große Anfangswirkung fehlt und ihre Dauerwirkung geringer ist als die der gefärbten Modifikation²⁾, und zwar so erheblich, daß die Aufnahme einer Verteilungskurve unmöglich war.

Bei den Schlüssen aus dem lichtelektrischen Verhalten druckzerstörter Phosphore folgen wir den von Hrn. Lenard bereits angestellten Überlegungen³⁾, da dieselben sich hierbei bewähren. Die Schlüsse können sich nach bereits Gesagtem nur auf die „Zentrenmoleküle“ erstrecken; die Atome des wirksamen Metalls kommen nicht in Betracht. Die Druckzerstörung der Zentrenmoleküle, die etwa aus ringförmig geschlossenen Ketten der Form

1) Vorhergehende Note S. 676.

2) P. Lenard, Elster-Geitel Festschrift S. 682.

3) P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift S. 682ff.

bestehen könnten, bewirkt eine Zerteilung in folgende mögliche Formen¹⁾:

1. $\text{Ca} - + \text{S} +$ (1 überschüssige $+$ Ladung),
2. $\text{Ca} - + \text{S} + -$ (elektrisch neutral),
3. $- \text{Ca} - + \text{S} +$ (elektrisch neutral),
4. $- \text{Ca} - + \text{S} + -$ (1 überschüssige $-$ Ladung)
5. $\text{Ca} \begin{smallmatrix} < - + \\ - + \end{smallmatrix} \text{S}.$

Charakteristisch für die Formen 1.—4. ist, daß sie an den Bruchstellen freiliegende Valenzen haben — 2., 3. und 4. auch freiliegende Valenzelektronen —, während 5. eine geschlossene Form darstellt, die aus der ursprünglichen Kette nur entstehen kann, wenn sich die Atome verschieben und drehen können nach anderen Atomen hin mit entgegengesetzter elektrischer, freier Valenzstelle. Der Parallelverlauf der lichtelektrischen Verteilungskurven bei der noch ungefärbten und der gefärbten Modifikation läßt darauf schließen, daß es bei beiden dieselben Atome sind, aus denen die lichtelektrisch abgetrennten Elektronen kommen, nämlich die Ca-Atome der Bruchstücke. Es ist anzunehmen, daß die Bruchstücke 2., 3. und 4., mit freiliegenden, negativen Valenzelektronen viel leichter der lichtelektrischen Wirkung (durch Entweichen eben dieser Elektronen) zugänglich sind als die unzerteilten, geschlossenen Zentrenmoleküle, die keine freiliegende Valenzelektronen haben. Dies erklärt die im Vergleich zum metallfreien, die unzerstörten Zentrenmoleküle enthaltenden Präparat (vgl. oben den $1/10$ -normalen Phosphor) starke lichtelektrische Wirkung des druckzerstörten Phosphors. Die spektrale Verteilung (Fig. 5) widerspricht nicht dieser Annahme. Die noch ungefärbte Modifikation nehmen wir aus Bruchstücken von den Formen 1. bis 4. bestehend an. Die Form 4. mit der überschüssigen negativen Ladung erklärt die große lichtelektrische Anfangswirkung. Das bei weiter fortgesetzter Lichtwirkung erfolgende lichtelektrische Entweichen der die Bindungen an S

1) Die elektronenbindenden Valenzstellen des S-Atoms sind hier in üblicher Weise durch $+ -$ Zeichen angedeutet, obgleich die Bindungen nicht elektrischen, sondern nur magnetischen Kräften zuzuschreiben sind, falls jedem Elektron nur eine Kraftlinie zugehört.

besorgenden Valenzelektronen der Ca-Atome macht diese hier nur mit je einer Valenzstelle gebundenen Atome frei oder lockert ihre Bindung, was die der lichtelektrischen Wirkung parallel gehende Färbung verursacht. Die dauernd bleibende verringerte lichtelektrische Endwirkung der so entstandenen gefärbten Modifikation schreiben wir den freien bzw. gelockerten Erdalkalimetallatomen zu. Hierdurch ist auch erklärt, daß die druckzerstörte gefärbte Modifikation — auch ganz frei von Schwermetall — lichtelektrisch wirksamer ist als metallfreie, nicht druckzerstörte Phosphorpräparate (vgl. oben beim $\frac{1}{10}$ normalen Phosphor). Denn das letztere enthält nur fest gebundene Metallatome. Was schließlich die wieder entfärbte Modifikation anlangt, so kann man annehmen, daß sie wesentlich aus Bruchstücken der elektrisch geschlossenen Form 5. besteht, welche unter dem Einfluß des entfärbenden Lichts durch Verschieben und Drehen der Atome gegeneinander entstanden zu denken ist, und welche mit ihrer doppelten Bindung des Ca-Atoms ebensowenig der lichtelektrischen Wirkung zugänglich zu erwarten ist, als ein schwermetallfreies, nicht druckzerstörtes Präparat, wie es beobachtet wurde. Die Annahme von Verschiebungen und Drehungen der Atome bei der Wiederentfärbung ist dadurch gerechtfertigt, daß letztere stets sehr hohe Lichtintensitäten erfordert, die hohe molekularlokale Temperaturen im Präparat erzeugen können.

Zusammenfassung.

1. Die hier unter möglichst günstigen Bedingungen durchgeführte Untersuchung der lichtelektrischen Wirkung bei den Erdalkalischwefelphosphoren hat die seit 1904 entwickelte lichtelektrische Theorie der Phosphoreszenz in auffallender Weise quantitativ bestätigt. Dieser Theorie eigentümlich ist übrigens auch die 1910 in der Abhandlung „Über Lichtemission und deren Erregung“ schon ganz allgemein hingestellte, später in den Atommodellen benutzte Vorstellung von der Spektralliniemission der Atome bei Rückkehr ihrer entzogenen Elektronen.

2. Der spektrale Verlauf der Wirkung bei den Phosphoren entspricht der Übereinanderlagerung von normaler und selektiver lichtelektrischer Wirkung. Die Stellen selektiver Wirkung, welche sehr ausgesprochene Maxima darstellen, fallen soweit

als erwartet zusammen mit den spektralen d -Erregungsmaxima der betreffenden Phosphore. In der Tat stellen die d -Maxima der Phosphore den ersten, jemals spektral beobachteten Fall selektiver lichtelektrischer Wirkung dar (vgl. Fußnote 1, S. 6), der aber erst jetzt direkt elektrometrisch und eingehend quantitativ untersucht worden ist. Die normale lichtelektrische Wirkung entspricht ihrer spektralen Verteilung nach der u -Erregung.¹⁾

3. Die gesamte lichtelektrische Wirkung, welche demnach der d - und u -Erregung zusammen entspricht, hat gleichzeitig auch dieselbe spektrale Verteilung wie die erregende Absorption, d. i. wie diejenige Lichtabsorption im Phosphor, die mit vollzogener Erregung verschwindet, die also dem Lichtenergieverbrauch zur Erregung entspricht.²⁾ Hieraus geht hervor, daß d - und u -Erregung, das sind die Nachleuchten bewirkenden Erregungen, in der Tat in der Abtrennung von Elektronen bestehen, die auch nach außen hin entweichen können. Daß diese Elektronen aus den Atomen des wirksamen Metalls (Bi, Sr) stammen, ist durch Verminderung der Wirkung bei vermindertem Metallgehalt erwiesen.³⁾

4. Eine der m -Erregung (Fluoreszenz) entsprechende lichtelektrische Wirkung wurde nicht gefunden. Es werden also bei der Fluoreszenzerregung keine Elektronen aus dem Leuchtzentrum herausbefördert. Dies entspricht vollkommen dem schon von Hrn. W. E. Pauli bei seinen besonders auf die Fluoreszenz gerichteten Untersuchungen erhaltenen Ergebnis.⁴⁾

1) Über die u -Erregung siehe P. Lenard, *Ann. d. Phys.* **31**. S. 646. 1910.

2) Vgl. P. Lenard, „Lichtabsorption und Energieverhältnisse bei den Phosphoren“. Heidelb. Akad. 1914. (Ver. wiss. Verleger.)

3) Gegenteilige Behauptungen auf Grund sehr unvollkommener Untersuchungen amerikanischer Autoren (z. B. Butman, *American Journ. of Science* 1912) sind durch unsere Versuche als eingehend widerlegt zu betrachten; sie standen übrigens auch schon im Widerspruch mit den Beobachtungen der Herren Lenard und Saeland (*Ann. d. Phys.* 1909). Daß ganz neuerdings wieder andersartige „vorläufige“ Beobachtungen von dortigen Autoren (in Herrn Millikans Laboratorium) die lichtelektrische Theorie der Phosphoreszenz in Frage gestellt zu haben vorgeben (Loeb u. Schmiedeskamp), sei hier nur erwähnt; die betreffenden Autoren würden bei besserer Literaturkenntnis oder bei genügender Durchführung ihrer Versuche leicht die Voreiligkeit ihrer Schlüsse erkennen.

4) W. E. Pauli, *Ann. d. Phys.* **40**. S. 677. 1913.

5. Die Beobachtungen mit gleichzeitiger Auslöschung der Phosphore erlauben den Schluß, daß Entweichen und Wiederrückkehren von Elektronen aus den in den Phosphoreszenzzentren gebundenen Metallatomen auf ganz verschiedenen, voneinander unabhängigen Bahnen stattfinden können.

6. Druckzerstörte Phosphore zeigen nur normale, keine selektive lichtelektrische Wirkung. Die Wirkung wurde bei den 3 Modifikationen der druckzerstörten Phosphore eingehend und im Zusammenhang mit dem Färbungsvorgang untersucht. Die von Hrn. Lenard hierüber veröffentlichten Resultate sind bestätigt worden.

(Eingegangen 13. Februar 1922.)