I. Kohlenbanden.

	Zweite Bande	Dritte Bande	Vierte Bande	Fünfte Bande
1. Kante	5635,43	5165,30	4737,18	4381,93
2. „	5585,50	5129,36	4715,31	4371,31
3. „	5540,86	—	4697,57	4365,01
4. „	—	—	4684,94	—

II. Cyanbanden.

	Zweite Bande	Dritte Bande	Vierte Bande	
1. Kante	4216,12	3883,55	3590,48	
2. „	4197,24	3871,54	3585,95	
3. „	4180,98	3861,86	3584,06	
4. „	4167,77	3855,06	—	
5. „	4156,17	—	—	
6. „	4152,88	—	—	

Hannover, im Juni 1889.

IX. Ueber die Phosphorescenzen
des Kupfers, Wismuths und Mangans in den
Erdalkalisulfiden;
von Virgil Klatt und Philipp Lenard.

(Hierzu Taf. I Fig. 7–8.)

1. Es ist bekannt, dass die phosphorescirenden Sulfide der Erdalkalien unter allen anderen ähnlichen Körpern das längste helle Nachleuchten besitzen. Die Bereitungsweisen solcher Phosphore wurden ausführlich von Ed. Becquerel¹⁾ und Forster²⁾ angegeben, und ersterer studirte auch ihre Eigenschaften.

Nach diesen Vorschriften hatten wir vor Jahren begonnen, Versuche über Bereitung phosphorescirender Sulfide zu machen. Wir verwendeten dabei, wie die Genannten, lange Zeit hindurch Kalk-, Strontian- und Barytminerale und auch käufliche Salze als Ausgangsmateriale, und führten diese auf den verschiedenen möglichen Wegen — immer, wie es

1) Ed. Becquerel, *La lumière*. 1. p. 214 u. f. 1867.

2) Forster, *Pogg. Ann.* 133. p. 94 u. 228. 1868.

nöthig ist, bei hoher Temperatur — in die Sulfide über, welche dann in vielen Fällen phosphorescirten. Der Erfolg — und dann auch die Farbe — hing selbst bei durchaus identischer Bereitungsweise ganz von der Herkunft der verwendeten, anscheinend gleichen Kalk-, Baryt- oder Strontianverbindungen ab; also von Umständen, die man nicht kannte.

Wir wollen hier mittheilen, was wir bezüglich derselben bisher feststellen konnten, und uns hauptsächlich auf die Kalkphosphore beschränken.

2. Man schrieb den Haupteinfluss auf die Helligkeit und Farbe der Phosphorescenz solcher Sulfide deren physikalischer Structur zu, welche sich jedoch genauer Controle entzieht, und daher nicht immer wieder in genau derselben Weise herstellbar ist; — so erklärte man sich ¹⁾ die Unbestimmtheit der Lichtemission.

Wir führen als Beispiele hierzu einige bei unseren nach Becquerel angestellten Mineralversuchen gemachte Beobachtungen an; sie werden in dem später Folgenden ihre einfache Erklärung finden. Klare Doppelspathkrystalle, fein pulverisirt und mit Schwefel geglüht, gaben einen schwach grün leuchtenden Phosphor. Wurde der Doppelspath in Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Ammoniak wieder ausgefällt und gut gewaschen, so erhielten wir beim Glühen mit Schwefel eine orangegelb leuchtende Masse, während die Lösung des Spathes in Salpetersäure unter sonst gleicher Behandlung grünlichgelbe Phosphorescenz lieferte. Sehr reine farblose Aragonitkrystalle (bei welchen man nun wieder andere physikalische Structur annehmen konnte, als bei den kohlen sauren Kalken der drei vorhergehenden Versuche) gaben auf keine Weise, in Sulfid übergeführt, bemerkenswerthe Phosphorescenz.

Im allgemeinen lag die Phosphorescenzfarbe der aus verschiedenen Kalken auf verschiedenen Wegen dargestellten Sulfide in den Nuancen zwischen bläulichgrün und gelblichgrün bis gelb; andere Farben waren selten und höchst unsicher zu erzielen. Wir waren indessen im Stande, diese Phosphorescenzen durch erneutes Glühen mit verschiedenen

1) Vgl. Becquerel, l. c. p. 214 u. f. u. Lommel, Wied. Ann. 30. p. 474. 1887.

Zusätzen nicht nur noch bedeutend heller zu machen, sondern auch ihre Farbe abzuändern. Im weiteren wird von diesen Zusätzen noch die Rede sein, wir führen hier nur eine der Regelmässigkeiten an, die wir bezüglich ihrer Wirkung bei den Veruchen mit Kalkleuchtsteinen bemerkt hatten. War nämlich die Phosphorescenz des Schwefelcalciums ohne Zusatz grün mit gelblicher Nuance, so konnte sie durch erneutes Glühen mit Zusatz von irgend einem Chlorid (K, Na, NH_4 , Ca, Sr, Ba) in Orange übergeführt werden. War sie dagegen grün mit bläulicher Nuance, so wurde sie durch Zusatz eines Chlorides Rosa bis Purpur oder Lavendelviolett. Man sieht, dass grüne Phosphorescenz durch Glühen mit den Chloriden zum Verschwinden gebracht werden konnte. Durch Zusätze von schwefelsauren, schwefligsauren, unterschwefligsauren oder phosphorsauren Salzen wurde sie dagegen verstärkt. Die mit Chloridzusätzen erhaltene violette Phosphorescenz ist nicht identisch mit der blauvioletten der Balmain'schen Leuchtfarbe, die später im Handel erschien, obgleich dieselbe auch ein Kalkphosphor ist u. s. w.; wir konnten ein solches Blauviolett mit keinem Kalkmineral erhalten.

3. Die Berücksichtigung der physikalischen Structur der Sulfide lieferte uns keinen einzigen sicheren Anhaltspunkt zu einem Zusammenhang mit der Lichtemission, und wir erhielten einen solchen erst, als wir auf die chemische Zusammensetzung des verwandten Materials aufmerksamer wurden. Obgleich wir nämlich oft aus Materialien, die man für sehr rein halten musste, ziemlich helle Phosphore darstellen konnten, fiel es doch auf, dass es nicht die reinsten Substanzen waren, welche die hellste Phosphorescenz lieferten. Wir begannen daher, einige der Minerale, die besonders helle Leuchtsteine ergaben, chemisch zu prüfen. Ein skalenoëdrischer Kalkspath, der, auf verschiedenen Wegen in das Sulfid verwandelt, sich durch besonders helle, grüne Phosphorescenz auszeichnete, ergab bei der Analyse unter sehr kleinen Spuren anderer Metalle auch eine Spur Kupfer. Möglicherweise hatte dies die grüne Phosphorescenz verursacht. Wir fällten daher aus einer grösseren Menge Kalk die Metalle aus und stellten aus dem so gereinigten Kalk wie vorher Schwefelcalcium dar. Nun phosphorescirte es

nur sehr schwach. Dieselbe Reinigung wiederholten wir mit anderen Materialien, und in keinem Falle waren nach derselben die hellen Phosphorescenzen wieder zu erhalten. In der Annahme, dass die grüne Phosphorescenz unseres skalenödrischen Kalkes durch das in ihm hauptsächlich enthaltene Kupfer bedingt sei, bestärkte uns die damals veröffentlichte Untersuchung der Balmain'schen Leuchtfarbe durch Verneuil, welcher fand¹⁾, dass deren blaue Phosphorescenz durch kleine Mengen Wismuth im Schwefelcalcium bedingt werde.

Wir schlugen nun den entgegengesetzten Weg ein und gingen von vorher besonders gereinigtem Kalk aus, um ihn unter Zusatz verschiedener Metallverbindungen in Sulfid zu verwandeln und dabei ergaben sich ausser Wismuth auch Kupfer und Mangan als in hohem Grade im Schwefelcalcium Phosphorescenz erregende Metalle.

Wir reinigten uns den zu diesen Versuchen mit Metallzusätzen nöthigen Kalk, indem wir eine Lösung von salpetersaurem Kalk (Carraramarmor oder Kalkspath in Salpetersäure gelöst, sodass ein Theil ungelöst zurückblieb, und filtrirt) mit einer kleinen Menge Schwefelammon versetzten, filtrirten, die Lösung auskochten und kochend (damit der Niederschlag möglichst fein zertheilt sei) mit kohlen-saurem Ammoniak ausfällten. Der gewaschene kohlen-saure Kalk wurde zu Oxyd gebrannt, weil die Umwandlung von Oxyd zu Sulfid beim Glühen mit Schwefel leichter und vollständiger vor sich geht als von Carbonat. Das so erhaltene Sulfid gab, wie schon gesagt, bei wiederholten Controlversuchen (ohne Metallzusätze) auch mit Zusatz von unterschwefligsaurem oder phosphorsaurem Natron geglüht, nur ganz schwaches Leuchten; wenn es nach Belichtung am Sonnenlicht rasch in das dunkle Zimmer zurückgezogen wurde; war die Farbe unterscheidbar, so war sie ein schwaches Grün.²⁾

1) Verneuil, *Compt. rend.* **103.** p. 600. 1886.

2) Vgl. Verneuil, *Compt. rend.* **104.** p. 501. 1887, der bei der Darstellung des Wismuthphosphors auch von gereinigtem Kalk ausging und auch die Wirkung verschiedener Zusätze studirte. Ebenso vgl. Ed. Becquerel, *Compt. rend.* **107.** p. 892. 1888.

Die Quantitäten von Metallen, welche nöthig sind, um jene schwache Phosphorescenz sehr hell werden zu lassen, sind, wie man sehen wird, so gering, dass ihnen gegenüber die meisten chemischen Trennungsmethoden äusserst unvollkommen erscheinen, und es ist daher sehr schwer, direct zu untersuchen, ob vollkommen reines Schwefelcalcium überhaupt phosphorescirt. Aus demselben Grunde gaben uns auch sorgfältig ausgeführte Analysen¹⁾ von Materialien, welche gewisse Phosphorescenzen besonders schön zeigten, nicht immer brauchbare Anhaltspunkte über die Metallspuren, welche hier etwa wirksam waren. Bei solchen Analysen wurde derart verfahren, dass aus der Lösung der zu untersuchenden Substanz, ebenso aus der von den Schwefelwasserstoffmetallen und von den Schwefelammoniummetallen befreiten Lösung Schwefelcalcium dargestellt wurde und die Phosphorescenzspectren dieser drei Präparate miteinander verglichen wurden. Es zeigte sich dann (bei Anwendung eines langsam rotirenden Phosphoroskopes), dass durch das Ausfällen der einzelnen Metallgruppen eine oder die andere der Banden im Spectrum schwächer geworden war, und es war daraus zu schliessen, dass die betreffende Bande zu einem Metalle der betreffenden Gruppe gehörte. Zum vollkommenen Verschwinden waren die Banden durch die Ausfällungen nicht zu bringen, es blieb immer eine stärkere Bande im Blaugrün und mitunter noch eine schwächere im Orange übrig; sie erschienen schwach im Phosphoroskop, stark jedoch im Bereiche der Kathodenstrahlen in evacuirten Röhren. Nun wird von diesen Banden die erste, blaugrüne, durch Kupfer, die zweite, im Orange, durch Mangan ausserordentlich verstärkt, wie unsere mitzutheilenden Versuche zeigen, sodass sich ihr Auftreten in unserem gereinigten Kalksulfide durch das Vorhandensein der Spuren dieser Metalle erklärt, welche der gewöhnlichen chemischen Analyse entgehen; und kein Hinderniss ist vorhanden, anzunehmen, dass die Phosphorescenz dieser Leuchtsteine ebenso wenig dem Schwefelcalcium zuzuschreiben ist, als z. B. die Fluorescenz einer Eosinlösung dem lösenden Alkohol.

1) Wir verdanken die Ausführung solcher Analysen Hrn. Dr. O. Pavel in Heidelberg.

Ausführliche Untersuchungen über andere phosphorescirende Substanzen mit ähnlichen Ergebnissen verdanken wir Lecoq de Boisbaudran. Er brachte eine Reihe nicht oder nur schwach phosphorescirender, sehr reiner Carbonate und Sulfate durch Zusatz kleiner Mengen von Mangan oder Wismuth zu heller Phosphorescenz; ebenso Calciumoxyd durch Kupfer u. s. f.¹⁾ Auch hat Lecoq in einer sehr sorgfältigen Untersuchung gefunden, dass die rothe Phosphorescenz der Thonerde nicht dem reinen Aluminiumoxyd, sondern den vorhandenen Spuren von Chromoxyd entstammt.²⁾ Je mehr er die Thonerde reinigte, desto mehr verschwand die Phosphorescenz. In welch' geringer Menge das Chrom schon wirksam ist, kann man daraus entnehmen, dass Lecoq, als er die Lösung der sehr reinen Thonerde einige Tage in böhmischem Glas stehen liess, er aus derselben schon wieder Thonerde mit schwach rother Phosphorescenz erhielt. Es muss indessen hinzugefügt werden, dass es Crookes, der sich, wie bekannt, seit langer Zeit mit solchen Untersuchungen beschäftigt, nicht gelang, durch Reinigung der Thonerde deren rothe Phosphorescenz auch nur zum Abnehmen zu bringen.³⁾ — Das Leuchten der phosphorescirenden Sulfate, Carbonate und Oxyde dauert unvergleichlich viel kürzer als das der Erdalkalisulfide.

4. Wir begnügten uns bei unseren Versuchen mit Schwefelerdalkalien mit dem Grade der Reinheit, den wir durch die erwähnte analytische Behandlung erhielten. Denn um zu constatiren, ob ein zugesetztes Metall wirksam sei oder nicht, benutzten wir blos die einfache Beobachtung nach Zurückziehen des belichteten Präparates in das dunkle Zimmer, und dabei resultirten in der That so helle Phosphorescenzen, dass dagegen die des gereinigten Schwefelcalciums ganz zu vernachlässigen war.

Folgendes sind die Ergebnisse der Versuche mit Metall-

1) Lecoq de Boisbaudran, *Compt. rend.* **103.** p. 468 u. 629. 1886; **104.** p. 1680. 1887; **105.** p. 45, 206 u. 1228. 1887; **106.** p. 452, 1386, 1708 u. 1781. 1888.

2) Lecoq de Boisbaudran, *Compt. rend.* **103.** p. 1107. 1886; **104.** p. 330, 478, 554 u. 824. 1887.

3) Crookes, *Nature.* **39.** p. 542. 1889.

zusätzen, welche ausserordentlich hell und anhaltend nachleuchtende Phosphore lieferten. Dieselben besitzen im Vergleich mit den aus Substanzen von zufälliger Zusammensetzung (Mineralien) erhaltenen reinere und gesättigtere Farben und sind immer wieder in derselben Beschaffenheit herstellbar.

Kupfer in Schwefelcalcium. Blaugrüne Phosphorescenz. Im Spectrum eine breite Bande mit dem Maximum $\lambda = 511.10^{-6}$ mm (etwa $6\frac{1}{4}$ F.). Schon ein Kupferzusatz-äquivalent mit $\frac{8}{100\,000}$ CuO auf 1 Theil angewandtes CaO gibt sehr helle Phosphorescenz. (Bei dieser grossen Empfindlichkeit darf es nicht verwundern, dass die Bande des Kupfers auch in dem gereinigten Materiale erschien.) Fügt man mehr und mehr Kupfer hinzu, so nimmt die Intensität der Phosphorescenz wieder ab; $\frac{3}{10000}$ CuO geben noch eine weisse, gut leuchtende Masse; grosse Kupferzusätze machen das Sulfid missfarbig und wenig leuchtend. Es war eine allgemein immer wiederkehrende Beobachtung, dass schmutzig weiss gefärbte Massen unter keinen Umständen gut phosphorescirten; die hellstleuchtenden Präparate waren meist fast weiss, und besaßen nur eine zarte Färbung, die hier beim Kupfer-Kalk-Phosphor eine sehr schwach hellbläulich-grüne ist.

Es ist jedoch das Vorhandensein gewisser Zusätze nöthig, um die Phosphorescenz des Kupfers nach Belichtung an der Sonne, selbst im Phosphoroskop (etwa $\frac{1}{300}$ Secunden nach der Belichtung) hell erscheinen zu lassen; ohne diese Zusätze wurde sie nur durch die Kathodenstrahlen stark erregt. Als sehr passende Zusätze fanden wir für Kupfer-Kalk-Leuchtsteine 0,1 schwefelsaures Natron oder, fast ebenso gut wirkend, unterschwefligsaures, schwefligsaures oder phosphorsaures Natron (NaH_2PO_4). Die Mengenangaben beziehen sich immer auf einen Gewichtstheil angewandten Kalk. Durch diese Zusätze wird der Ort des Maximums im Phosphorescenzspectrum nicht geändert, nur dessen Intensität sehr vermehrt.

Wir wollen hier als ein Beispiel auch für die übrigen Phosphore die Bereitungsweise eines solchen Kupferleuchtsteins genauer angeben. Eine Portion (3 g) des gereinigten Kalkes wurde

mit etwa $\frac{1}{3}$ Volumen Schwefelblumen verrieben und hierzu, in etwas Alkohol vertheilt, die abgemessene Menge der Kupferlösung gesetzt; sie war hier, wie auch bei den anderen Metallen, eine salpetersaure. Das breiige Gemenge wurde in einen Porzellantiegel eingetragen, bedeckt und über der Bunsenflamme so lange erhitzt, bis die Reaction vollendet und der überflüssige Schwefel abgebrannt, also die Masse weiss geworden war. Sie ist nun leicht zerreiblich und kann mit einem der erwähnten Zusätze vermengt werden, worauf sie noch eine Zeit lang stärker geglüht wird, was wir im Platintiegel und Hempel'schen Ofen ausführten (Dauer hier etwa 20 Minuten). Es ist das schliessliche Erhitzen zu starker Rothgluth nöthig, um die Phosphorescenzen sich hell entwickeln zu lassen; dasselbe darf jedoch auch nicht zu lange fortgesetzt werden, da sonst das Calciumsulfid schwefelärmer wird. (Dagegen hilft erneutes Glühen mit Schwefel, was auch durch Liegen an der Luft verdorbene Leuchtsteine wieder herstellt.) Nach dem Glühen mit dem Zusatz ist die Masse härter und mehr oder weniger zusammengebacken.

Sowie aber die angegebenen Zusätze die Phosphorescenz des Kupfers sehr befördern, so gibt es auch andere, welche sie vernichten, und dies thun die Chloride (der Alkalien und Erdalkalien). Glüht man einen Kupferleuchtstein mit Zusatz von Chlorammon z. B., so verliert er den grössten Theil der Phosphorescenz. Dies rührt sehr wahrscheinlich davon her, dass die geringen Spuren von Kupfer sich als Chlorid verflüchtigen. Wir bemerkten öfters beim Erhitzen von Kupferleuchtsteinen mit Chloriden, dass die oberen Parthien im Tiegel die grüne Phosphorescenz schon verloren hatten, während sie die unteren noch besaßen, und dass erst lange anhaltendes Glühen die grüne Phosphorescenz ganz zum Verschwinden brachte.

Wir reihen hieran gleich zwei andere Phosphorescenzen des Kupfers: im Strontium- und Bariumsulfid.

Kupfer in Schwefelstrontium. Phosphorescenz intensiv gelbgrün mit einem Maximum bei $\lambda = 537.10^{-6}$ mm. ($D^{\frac{5}{6}}E$). Da die Umsetzung in das Sulfid bei Strontium mit mehr Energie erfolgt, als bei Calcium, gingen wir vom.

Carbonate aus. $\frac{1}{18000}$ CuO gab gute Resultate (die Mengen auf ein Theil Strontiumcarbonat bezogen). Mehr Kupfer lässt die Masse grau werden und nur schwach leuchten. Als sehr wirksamen Zusatz verwandten wir Fluorcalcium (farblose Flussspathkrystalle), etwa 0,03 Theile. Die Strontium-Kupferleuchtsteine sind mehr gelbgrün gefärbt, als die Kalk-Kupferphosphore. Chloride vermindern auch hier beim Glühen die grüne Kupferphosphoreszenz sehr, eben dasselbe thun alle versuchten Bromide, Jodide, auch Cyankalium. Es blieb jedoch, nachdem bei hinreichend starkem und langem Erhitzen das Grün verschwunden war, ein schwaches Blau übrig, dessen Ursprung wir noch nicht verfolgen konnten.

Kupfer in Schwefelbarium. Phosphoreszenz intensiv tiefroth. Rothe Bande mit dem Maximum $\lambda = 645.10^{-16}$ mm ($C\frac{1}{6}D$). Auch hier gingen wir vom Carbonat aus. Die Intensität der Phosphoreszenz nahm zu, bis wir $\frac{1}{18000}$ CuO zugesetzt hatten, aber selbst die dreifache Menge gab noch stark leuchtende Massen, deren Farbe ein desto tieferes Gelbroth ist, je mehr Kupfer sie enthalten; diese Phosphore leuchten selbst dann noch, wenn die Farbe eine bräunliche ist. 0,05 schwefelsaures Kali oder Natron, ebenso 0,03 Fluorcalcium erwiesen sich als sehr gute Zusätze, ohne welche auch hier die Phosphoreszenz verhältnissmässig nur schwach ist. Chloride lassen die Kupferphosphoreszenz verschwinden; statt der rothen Phosphoreszenz erscheint dann eine gelbe. Wir konnten jedoch noch nicht entscheiden, welchem ausser dem Kupfer hier noch etwa vorhandenen Metalle sie zukommt; die Reinigung des Bariums und auch des Strontiums scheint schwieriger zu sein, als die des Calciums.

Wismuth in Schwefelcalcium. Blaue Phosphoreszenz. Im Spectrum eine Bande mit dem Maximum bei $\lambda = 455.10^{-6}$ mm (ca. $F\frac{6}{10}G$), ausserdem eine zweite, mit der des Kupfers übereinstimmende Bande mehr oder weniger hell zu sehen, die indessen kurz nach Aufhören der Belichtung verschwindet, während die erstere lange anhält. (Dass die Kupferbande erscheint, war zu erwarten, da sie auch unser Kalk ohne Wismuthzugabe schon zeigte.) Ein Zusatz von salpetersaurem Wismuth, äquivalent mit $\frac{13}{10000}$ Bi₂O₃, gab das Maximum der Wirkung, und es ist also hier

die Empfindlichkeit bedeutend geringer, als bei Kupfer. Auch die Phosphorescenz des Wismuths erscheint nur sehr schwach ohne passenden Zusatz, selbst im Bereich der Kathodenstrahlen. Hat man zu dem Gemenge des Kalkes und Schwefels Wismuth zugesetzt und durch Glühen in Schwefelcalcium verwandelt, so ist die Masse graulich und demzufolge helle Phosphorescenz auch nicht zu erwarten. Setzt man nun etwa 0,1 Theil schwefligsaures Natron zu und glüht wieder (etwa 40 Minuten im Hempelofen), so erhält die Masse eine hell schwefelgelbe Farbe (noch heiss ist sie tief gelb gefärbt) und zeigt die tief blaue, dem Wismuth eigenthümliche Phosphorescenz. Dieselbe ist so stark, dass dieser Phosphor, an das helle Tageslicht gebracht, alsbald seine gelbe Farbe zu verlieren scheint, indem sie durch das blaue Phosphorescenzlicht zu grauweiss ergänzt wird. Bewegt man das Pulver, so kommen unbelichtete Theile an die Oberfläche, welche wieder eine Zeit lang gelb erscheinen. Die Balmain'sche Leuchtfarbe ist, wie schon vor uns Verneuil¹⁾ gefunden hatte, mit dessen Resultaten die unserigen übereinstimmen, auch ein Wismuth-Kalkphosphor. Grössere Mengen Wismuth geben nur graue Massen, die nicht leuchten. Wie schwefligsaures Natron wirken auch unterschwefligsaures, schwefelsaures und phosphorsaures Natron als gute Zusätze, und dieselben können auch schon vor dem ersten Glühen zugesetzt werden. Chloride vernichten auch die Wismuthphosphorescenz, was durch die Flüchtigkeit des Wismuthchlorids erklärlich ist.

Mangan in Schwefelcalcium. Gelbe Phosphorescenz. Das Spectrum besteht aus einer sehr hellen Bande im Roth und Gelb, deren Maximum bei $\lambda = 611.10^{-6}$ mm ($C^{2/3}D$) liegt, ausserdem ist auch hier die Kupferbande schwach sichtbar, verschwindet jedoch im Nachleuchten sehr rasch, sodass bloss die helle Manganbande allein zurückbleibt. Mangan kann in ziemlich grossen Mengen zugesetzt werden, ohne dass die Phosphorescenz darunter leidet. Sie nimmt an Intensität zu, bis zu einem Gehalt an MnO von $\frac{8}{100}$. (Statt Manganonitrat versuchten wir auch, Sulfat, Chlorid, auch

1) Verneuil, l. c.?

übermangansaures Kali zuzusetzen, die Phosphorescenz war immer dieselbe.¹⁾ Auch die Manganphosphore bedürfen eines Zusatzes, um intensiv zu leuchten. Wir verwandten 0,2 Thle. schwefelsaures Kali; fast ebensogut wirkt unterschwefligsaures Natron. Zusätze von Chloriden schaden der Manganphosphorescenz nicht, was mit der geringen Flüchtigkeit des Manganchlorides im Vergleich zum Kupfer und Wismuthchlorid in Uebereinstimmung ist; sie lassen die Manganphosphorescenz nur noch gesättigter orangegelb erscheinen, indem sie den vorhandenen Rest von grüner Kupferphosphorescenz entfernen. Die Farbe der Manganphosphore ist fast ganz rein weiss.

5. Nun lässt sich leicht alles das erklären, was von den Mineralphosphoren erwähnt wurde. Jenachdem deren Phosphorescenz vorherrschend gelb oder grün war, zeigten alle Spectren, die wir untersuchten, hauptsächlich stark die Mangan- oder die Kupferbande, ausserdem häufig eine neue violette Bande bei $\lambda = 417.10^{-6} \text{ mm}$ ($G \frac{2}{5} H$). (Sie liegt also weit mehr nach Violett, als die Wismuthbande, welche wir in keinem Mineralphosphor fanden. — Wismuth ist also in den Kalkmineralien nicht so allgemein verbreitet, wie Kupfer und Mangan. Einmal erhielten wir aus einem kohlelsauren Kalke, der einer chemischen Präparatensammlung entstammte, einen Phosphor, der beide Banden gab, die Wismuthbande und die violette). Durch Glühen mit Chloriden musste das Kupfer verflüchtigt werden, also die grüne Phosphorescenz verschwinden, wie es auch der Fall war; jetzt konnten die Phosphorescenzen etwa anderer noch vorhandener wirksamer Metalle zum Vorschein kommen. War die Phosphorescenz schon vor dem Chloridzusatz gelblichgrün, so war ausser Kupfer Mangan vorhanden, und es blieb nach Entfernung des ersteren bloß die gelbe Phosphorescenz des letzteren zurück. War das Leuchten vor dem Zusatz bläulichgrün, so verwandelte es sich, wie oben angegeben, nach Entfernen des Kupfers in ein Purpur oder Rosa. Diese Phosphorescenz erklärt sich

1) Ed. Becquerel, *La lumière* 1. p. 230, machte schon die Beobachtung, dass Braunsteinzusätze die gelbe Phosphorescenz der Kalkleuchtsteine begünstigen.

durch keines der drei wirksam gefundenen Metalle. Die Untersuchung der Spectren mehrerer solcher Präparate zeigte immer ausser der Manganbande noch die erwähnte violette Bande (meist auch schwach die Kupferbande). Diese violette Bande gehört demnach sehr wahrscheinlich einem wie Mangan und Kupfer im Mineralreich sehr verbreiteten Metall mit schwerflüchtigem Chloride an. Wir konnten noch nicht feststellen, welches es ist, und nennen es einstweilen ζ . Es würde, wenn allein im Schwefelcalcium enthalten, demselben eine rein violette Phosphorescenz geben. Interessant ist das erwähnte Verhalten des Doppelspathes, der, unmittelbar mit Schwefel geglüht, grüne (Kupfer-)Phosphorescenz, in Salzsäure gelöst und wieder ausgefällt und gut gewaschen jedoch die gelbe (Mangan-)Phosphorescenz gab — ein Verhalten, das wir bei allen ähnlich behandelten Kalkmineralien ebenfalls beobachteten.¹⁾ Es hat also Lösen in Salzsäure und Wiederausfällen und Waschen dieselbe Wirkung, wie ein Chloridzusatz, und sie erklärt sich aus dem festen Anhaften von Salzen aus der Lösung an dem ausfallenden kohlensauren Kalke. Diese Salze wirken dann als Zusätze. Ganz ähnlich verhält sich kohlensaures Strontium, welches aus salzsaurer Lösung gefällt, auch die grüngelbe Phosphorescenz des Kupfers viel schwächer gibt, als aus salpetersaurer Lösung. Auch von phosphorsaurem Natron, welches wir der ursprünglichen Lösung beimengten, haben wir uns überzeugt, dass es beim Ausfällen in genügender Menge festgehalten wird, um seine Wirkung als Zusatz auszuüben. Daraus folgt, dass es kaum möglich ist, einen Phosphor ohne Zusatz darzustellen, und es ist daher wahrscheinlich, dass die verhältnissmässig schwachen Phosphorescenzen, die wir bei den ohne Zusätze bereiteten Kupfer-, Wismuth- und Manganleuchtsteinen beobachteten, auch nur durch kleine Quantitäten an dem Kalke haftender Salze ermöglicht wurden.

1) Vgl. auch Ed. Becquerel, *La lumière* 1. p. 224, wo ähnliche Resultate angegeben sind. — Aus isländischem Spath wurden von allen Beobachtern gute gelbe Leuchtsteine erhalten, derselbe enthält also immer eine Spur Mangan und ausserordentlich viel weniger Kupfer. Diese Folgerung bestätigen die Versuche von Ed. Becquerel, *Compt. rend.* 103. p. 1098. 1886, welche zeigen, dass nur manganhaltiger kohlensaurer Kalk wie Doppelspath phosphorescirt.

6. Ueber die Beobachtung der Phosphoreszenzspectren wollen wir Folgendes bemerken: Sie geschah auf drei verschiedenen Wegen: 1. Bei Erregung der Phosphoreszenz in sehr verdünnten Räumen durch Kathodenstrahlen; 2. bei Erregung durch Sonnenlicht im Phosphoroskop; 3. nach der Lommel'schen Methode¹⁾; dies jedoch seltener.

Die Erregung durch Kathodenstrahlen, wie sie Crookes häufig anwandte, ist eins der vortrefflichsten Mittel, um ausserordentlich helles Leuchten zu erhalten, und das Spectrum daher in allen Einzelheiten mit Leichtigkeit beobachten zu können. Sie hat den grossen Vortheil, alles falsche, nicht von der zu untersuchenden Substanz ausgestrahlte Licht gänzlich zu vermeiden. Das Einschmelzen der Präparate in eine mit passenden Electroden versehene Röhre und das Evacuiren derselben ist allerdings mit einigen Umständlichkeiten verknüpft. Wir konnten die Operationen jedoch auf folgende Weise verhältnissmässig sehr rasch und einfach ausführen.

Die Röhre hatte die Form der Fig. 7; man sieht daran die Electroden *a*, *b* ring- oder plattenförmig und an ziemlich langen Stielen eingeschmolzen, damit die zum Springen geeigneten Stellen möglichst weit weg von dem Orte Φ entfernt seien, wo die zu untersuchende Substanz auf einem Glimmerblatte *m n* liegt. Der den Kathodenstrahlen auszusetzende Theil der Röhre kann dann während des Evacuirens ohne Gefahr stark erhitzt werden, wodurch die beim Durchgehen der Entladungen eintretende Gasabgabe rasch so weit zu Ende gebracht wird, dass die Beobachtung vom Glimmlichte nicht mehr gestört wird. Auch ist die Probe Φ vorher ausgeglüht worden. Der Glimmer phosphorescirt in den Kathodenstrahlen nicht und befreit uns so von der störenden Glasphosphoreszenz. Die Biegung *c* der nach der Pumpe führenden Röhre verhindert das Herabfallen von Stückchen des eingeschlossenen Präparates in dieselbe; durch *r* kann Luft eingelassen werden. Wir schmolzen die Röhre nach Einfüllen des Phosphors bei *de* nicht ab, sondern verkitteten sie durch Auflegen einer warmen, mit Siegelack überzogenen Glasplatte, nachdem zuvor der hohle, allseitig geschlossene

1) Lommel, Wied. Ann. 20. p. 856. 1883.

Glaskörper *GG* eingeschoben worden war, welcher die Kathodenstrahlen vom Siegelack abhält. Dies ist nöthig, denn jede Spur eines derartigen zersetzbaren Körpers verursacht im Bereiche der Kathodenstrahlen stundenlang anhaltende Abgabe von Gas, welche selbst bei fortarbeitender Pumpe ein genügend hohes Vacuum nicht erreichen lässt. Gewöhnlich betrug der Druck der nicht verdichtbaren Gase in der Röhre bei der Beobachtung einige Milliontel Millimeter. Die Siegelackdichtung hält fast immer 24 Stunden vollkommen dicht. Die Röhre läuft nach der Pumpe hin in das Bottomley'sche Verbindungsstück *B* aus.¹⁾ Dieses Stück, dessen Vortheile ganz unschätzbar sind, erlaubt es, die evacuirte Röhre zu jeder beliebigen Zeit von der Pumpe abzunehmen oder wieder anzusetzen, ohne dass dabei weder in die Röhre, noch in die Pumpe Luft kommt.

Zum Evacuiren setzten wir den Schliff *s* dieses Stückes zunächst mit Kautschukdichtung in den Trichter *T* des Apparates Fig. 8 ein, der dann mit Quecksilber vollgefüllt wurde. Der kleine Apparat ist mit einer Wasserluftpumpe verbunden; die Kugel *K* dient zur Aufnahme herunterfallenden Quecksilbers. Die Wasserluftpumpe befreit so die Röhre in wenigen Minuten von dem grössten Theil der Luft. Ist dies geschehen, so schliesst man den Hahn *H* und nimmt die Röhre wieder ab, wobei das Quecksilber aus dem Trichter *T* in den Raum unterhalb *s* bis zum Hahn und hinauf bis zum Schwimmer *f* des Verbindungsstückes (s. Fig. 7) durch den Atmosphärendruck gepresst wird, den Schwimmer hebt und seinen Schliff dicht abschliesst. Die Röhre kann nun an das zu *s* passende Schliffstück der Quecksilberluftpumpe (in den Figuren nicht gezeichnet) gesetzt werden, wo dann das Vacuum leicht vervollständigt wird. Die angewandte Pumpe war eine Sprengel'sche mit den Verbesserungen von Gimmingham und Bottomley.

Die Phosphorescenz der Kupfer-, Wismuth- und Manganphosphore in solchen evacuirten Röhren ist so intensiv, dass sie das Auge blendet und den Beobachtungsraum beträchtlich erhellt. Die Lage der Maxima der Banden dieses Phospho-

1) Bottomley, Proc. Roy. Soc. 40. p. 249. 1886.

rescenzlichtes wurde immer an der Scala eines Bunsen'schen Spectralapparates abgelesen, deren Angaben dann in Wellenlängen verwandelt werden konnten. Wurden die Entladungen unterbrochen, so konnte man das Spectrum des lange andauernden Nachleuchtens verfolgen, was bei Beobachtung mit dem Phosphoroskop durch Verlangsamten der Rotationsgeschwindigkeit, resp. Anhalten desselben geschah. Zur Beleuchtung der Proben im Phosphoroskop diente mit einer Linse concentrirtes Sonnenlicht; der Spalt des Spectroskops befand sich dicht am Phosphoroskope.

Die aus gereinigtem Kalke mit Metallzusätzen dargestellten Phosphore zeigten wenig Unterschied in der Farbe der Phosphorescenz während und nach den Entladungen. Die intensive Phosphorescenz des Kupfer-Kalkleuchtsteins erschien dem Auge blau, fast weiss und erst nach Aufhören der Entladungen blaugrün wie im Phosphoroskop. Der Wismuth-Kalkphosphor leuchtete während der Entladungen weniger rein blau — etwas grünlicher — als nachher, was daher kommt, dass, wie schon oben erwähnt, auch die blaugrüne Kupferbande erschien, aber im Nachleuchten verschwand, wobei die Farbe der im Phosphoroskop zu beobachtenden gleich wurde. Beim Manganphosphor war die Phosphorescenzfarbe unter allen Umständen die gleiche.

Eigenthümlich war das Verhalten mehrerer aus Mineralien bereiteten Phosphore, indem deren Phosphorescenzfarbe unmittelbar nach Aufhören der Entladung auf kurze Zeit in ein intensives Feuerroth umschlug, welches dann alsbald wieder einer anderen Farbe Platz machte, die meist der im Moment der Entladung selbst zu beobachtenden ähnlich war. Ein bewegter Spiegel trennte diese drei zeitlich verschiedenen Stadien der Phosphorescenz sehr schön und schloss auch Augentäuschung durch Contrast vollkommen aus. Alle Phosphore, die diese Eigenthümlichkeit aufwiesen, hatten im Spectrum sehr intensiv die gelbrothe Manganbande, daneben noch die Kupfer- und γ -Band²⁹⁾. Im Momente der Entladung erscheint für das Auge die Mischfarbe dieser Banden (z. B. in einem Falle als Purpur). Wenn nun gleich nach Aufhören der Erregung das Phosphorescenzlicht in Feuerroth übergeht, so folgt daraus, dass die gelbrothe (Mangan-)Phos-

phorescenz sich eine kurze Zeit lang ziemlich hell erhält, während die schwächeren Banden des Kupfers und des ζ rasch abklingen. Dass die letzten Reste der Phosphorescenz nicht mehr roth, sondern zumeist bläulich erscheinen, erklärt sich wahrscheinlich aus der Eigenthümlichkeit des Auges, für schwache Lichter im Roth viel unempfindlicher zu sein als im Blau.¹⁾ Erwähnenswerth ist es, dass auch auf die bekannte grüne Phosphorescenz des Natronglases und Uranglases unmittelbar nach Verlauf der erregenden Entladung ein helles rothes Aufleuchten des Glases folgt. Man sieht die Erscheinung leicht, wenn man die Augen rasch nacheinander öffnet und schliesst, während die Entladungen durch ein solches Rohr gehen. Flintglas leuchtet einfarbig (blau).

7. Lommel hatte nach seiner Methode eine Reihe von Kalkphosphoren untersucht, die in den verschiedensten Farben leuchteten; ihre Zusammensetzung war unbekannt. Wir können leicht seine Resultate²⁾ mit den unserigen vergleichen. Er fand im Phosphorescenzlichte aller Kalkphosphore nur drei Banden in wechselnder Intensität, sodass auch zwei derselben ganz fehlen konnten. Diese drei Banden stimmen, so genau man es erwarten kann, mit den drei Banden des Mangans, Kupfers und Wismuths, wie wir sie beobachtet haben, überein; die vierte Bande (des ζ) im Violett konnte natürlich nach Lommel's Methode nicht wahrgenommen werden.

Die Bestimmung der Wellenlänge des Maximums einer Bande durch Spectralbeobachtung mit dem Auge ist eine mindestens schwierige Aufgabe. Das Auge bestimmt leicht den Ort der grössten Intensität, dieses fällt aber bei einer breiten Bande nicht mit dem Maximum der ausgestrahlten Energie zusammen, wie bei einer scharf begrenzten Spectrallinie. Es ist nämlich die Intensität für das Auge eine für jede Wellenlänge verschiedene Function der Energie der Strahlung. Sie ist bei gleicher Energie am grössten im mittleren Theile des Spectrums, für den das Auge am empfindlichsten ist, und nimmt nach beiden Enden hin ab bis zu

1) Vgl. v. Helmholtz, *Physiol. Optik* 1. Aufl. p. 317 u. f. 1867.

2) Lommel, *Wied. Ann.* **30**, p. 473. 1887.

Null. Daraus folgt, dass das Intensitätsmaximum einer Bande sich immer näher diesem Orte grösster Empfindlichkeit befinden wird, als das Energiemaximum derselben. Banden also an den Enden des sichtbaren Spectrums werden immer gegen die Mitte hin verschoben wahrgenommen werden, und nur eine Bande, deren Maximum an der Stelle liegt, wo das Auge am empfindlichsten ist, würde an ihrem wahren Orte erscheinen. Die Verschiebung ist um so grösser, je weniger scharf die Begrenzung der Bande; sie hängt aber auch von der Intensität ab und wird kleiner wenn diese wächst. Wir fanden, dass die gelbrothe Manganbande, die wir hierfür besonders prüften, umsomehr gegen das rothe Ende des Spectrums wandert, je grösser die Intensität des Lichtes ist (je weiter der Spalt — natürlich innerhalb der Grenzen, in denen man Fraunhofer'sche Linien sieht —, je rascher das Phosphoroskop rotirt, je mehr Elemente man für die Erregung der Inductionsrolle bei Beobachtung mit Kathodenstrahlen anwendet). Ganz ähnlich verhielt sich die violette ζ -Bande, welche bei zunehmender Intensität mehr nach dem violetten Ende ging. Wir betrachteten daher den wahren Ort des Maximums einer Bande als einen Grenzwert, dem sich das Intensitätsmaximum umsomehr nähert, je mehr Licht vorhanden ist. Daher kommt es wahrscheinlich, dass unsere Banden weiter nach den Enden des Spectrums liegen, als die entsprechenden von Lommel beobachteten, wie die nachfolgende Tabelle zeigt. Noch eine andere Veranlassung zur scheinbaren Verschiebung solcher Banden muss eintreten, wenn sich zwei derselben theilweise übereinander lagern. Die Summation der Intensitäten hat dann in bestimmten Fällen zur Folge, dass sich die Maxima der zwei Banden scheinbar nähern.

Banden der Schwefelcalciumphosphore.

Wellenlängen der Maxima der Banden, beob. von		Wirksames Metall
Lommel	Klatt u. Lenard	
584 . 10 ⁻⁶ mm	611 . 10 ⁻⁶ mm	Mn
517 "	511 "	Cu
462 "	455 "	Bi
—	417 "	ζ

8. Zum Schlusse stellen wir kurz zusammen, was wir aus den mitgetheilten Versuchen, durch die zum Theil die Resultate Anderer bestätigt werden, gefolgert haben:

1. Die stark leuchtenden Kalkphosphore sind Gemenge aus drei wesentlichen Bestandtheilen: 1) Schwefelcalcium, 2) dem wirksamen Metalle und 3) einem dritten Körper, der allein im Schwefelcalcium nicht wirksam ist. — Reines Schwefelcalcium phosphorescirt sehr wahrscheinlich gar nicht.

2. Als wirksame Metalle erklären Mangan, Kupfer, Wismuth und ein viertes noch unbekanntes alle in den Spectren von Kalkphosphoren vorkommende Banden. Jedem dieser Metalle entspricht eine Bande, deren Ort unveränderlich ist. — Schon ausserordentlich geringe Mengen der Metalle sind wirksam; die Intensität der Phosphorescenz nimmt mit der Quantität derselben anfangs zu, dann wieder bis zu Null ab. Die Quantitäten, welche das Maximum der Wirkung geben, sind sehr gering.

3. Die als dritter Bestandtheil von uns angewandten Zusätze sind farblose Salze und sämmtlich in den bei Bereitung der Phosphore angewandten Temperaturen schmelzbar. Sie überziehen daher die Oberfläche des Schwefelcalciums, wobei die Masse zusammensintert und das wirksame Metall eine zarte Färbung erzeugt, welche für die Phosphorescenz wesentlich ist.

Pressburg und Heidelberg, im Juni 1889.

X. Ueber die Brechungsexponenten von Salzlösungen; von B. Walter.

Seit den Untersuchungen Landolt's¹⁾ ist man gewohnt, die Brechung des Lichtes in einem Körper als so eng mit der Constitution desselben verbunden zu erachten, dass seitdem dieses Gebiet der Optik für eine rein physikalische Betrachtung so gut wie verschlossen schien und deshalb auch

1) Landolt, Pogg. Ann. 117. p. 353. 1862; 122. p. 545. 1864; 123. p. 595. 1864.