DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXXVII.

I. *Zur Mechanik des Leuchtens;*
von E. Wiedemann.

(Hierzu Taf. III Fig. 1–6.)

Inhaltsübersicht: 1–3. Allgemeines. Leuchterregung. — 4. Luminescenz und Luminescenztemperatur. — 5–7. Luminescenztemperatur und zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. — 8. Luminescenz und Kirchhoff'scher Satz. — 9–10. Abhängigkeit der Luminescenz von der Art der Erregung. — 11–13. Unterschiede in der Art der Lichtentwicklung und der Lichtemission, continuirliche und discontinuirliche Erregung. Leuchtenergieinhalt. — 14–16. Gesamtes und wahres Emissionsvermögen. — 17. Gang der experimentellen Bestimmungen. — 18–19. Abhängigkeit der Strahlung eines Platindrahtes von der Temperatur. — 20–22. Gesamtstrahlung von 1 qcm und 1 g Platin. — 23. Vergleichung von Amylacetatlampe und glühendem Platin. — 24. Vergleichung von Natriumflamme und glühendem Platin. — 25–27. Gesamtemissionsvermögen von 1 g Natrium in absolutem Maass. — 28–30. Wahres Emissionsvermögen von 1 g Natrium, Vergleichung mit dem des Platins. Anwendung des Kirchhoff'schen Satzes. — 31–32. Directe Vergleichung des gesamten und wahren Emissionsvermögens von Platin und Natrium. — 33. Allgemeine Betrachtungen über wahres und gesamtes Emissionsvermögen von Spectrallinien. — 34. Ermittlung des Leuchtenergieinhaltes. — 35–36. Untersuchung der Balmain'schen Leuchtfarbe. — 37. Methoden zur Bestimmung der Grösse h . — 38. Auswerthung des Leuchtenergieinhaltes. — 39. Untersuchung, ob die materiellen Molecüle oder deren Aetherhüllen Träger des Leuchtenergieinhaltes sind, Banden- und Linienspectra. — 40. Leuchtenergieinhalt und specifische Wärme einatomiger Gase. — Leuchtenergieinhalt photoluminescirender Körper. — 42. Schluss.

So zahlreiche Messungen über die Lage der Spectrallinien auch vorliegen und so vielfach man die Vertheilung der Helligkeit und Energie im Spectrum gemessen und durch Formeln darzustellen sich bemüht hat, so liegen doch nur wenige Versuche vor, einen Einblick in die Mechanik des Leuchtens selbst zu gewinnen. Man hat sich im wesentlichen darauf be-

schränkt, die Intensität der Strahlung zu untersuchen, ohne doch auf die sie bedingende Energie der schwingenden, Licht aussendenden Theilchen selbst zurückzugehen.

Im Folgenden soll versucht werden, die für die Mechanik des Leuchtens maassgebenden Factoren fest zu stellen, die einzelnen Schlussfolgerungen an Beobachtungen zu prüfen, sowie die auftretenden Grössen numerisch zu bestimmen.

Die vorliegende Abhandlung schliesst sich an frühere von mir selbst an.¹⁾

Allgemeines. Leuchterregung.

1) Nach den neueren Anschauungen über die Körperconstitution nehmen wir translatorische Bewegungen der Molecüle mit ihrem Schwerpunkt an, ferner rotatorische und oscillatorische gegen den festgedachten Schwerpunkt, und zwar sowohl der materiellen Theile des Molecüles, als auch der dieselben umgebenden Aetherhüllen. — Bei den Gasen bedingen die translatorischen Bewegungen des Schwerpunktes jedenfalls nur ganz schwache Lichtemissionen. Hr. G. G. Stokes²⁾ hat aus denselben das schwache continuirliche Spectrum erklären wollen, welches neben dem Linienspectrum des Natriums auftritt. Dass die rotatorischen Bewegungen nicht zur Entstehung der Linien- und Bandenspectren Veranlassung geben können, habe ich selbst³⁾ nachzuweisen gesucht. Als Ursache für die Lichterzeugung bleiben also bei den Gasen nur die, innerhalb des Molecüls stattfindenden, intramolecularen Bewegungen, sei es in ihren materiellen Theilen, sei es in den dieselben umgebenden Aetherhüllen, übrig.

---

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 506. 1878; 6. p. 298. 1879; 9. p. 157. 1880; 10. p. 202. 1880; 18. p. 508. 1883; 20. p. 756. 1883; 34. p. p. 446 u. 464. 1888. Sitzungsber. d. Societas physico-medica Erlangen vom 1. Aug. 1887. Bull. Soc. de phys. génévoise 6. Oct. 1887. Auf manche weitgehende Entlehnungen aus den obigen Arbeiten ohne Nennung der Quelle werde ich bei einer späteren Gelegenheit ausführlich zurückkommen. Die Resultate dieser Arbeit selbst wurden der Societas physico-medica in Erlangen am 10. Dec. 1888 mitgetheilt.

2) G. G. Stokes in einer Arbeit von A. Schuster, Phil. Trans. Lond. 1879. p. 37.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 507. 1878.

Wir werden später zu zeigen versuchen, dass es nur Schwingungen der materiellen Theile sein können, welche die Lichtemission hervorrufen. — Bei den festen Körpern und Flüssigkeiten können eventuell sowohl die Schwingungen der ganzen Molecüle um ihre Gleichgewichtslagen, als auch die intramolecularen der ein Molecül bildenden Atome die Lichtemission erzeugen. Erstere würden das beim Erhitzen aller fester Körper gleiche continuirliche Spectrum, letztere dagegen die Unterschiede in der Lichtemission verschiedener Körper bedingen.

2) Die zunächst folgenden theoretischen Betrachtungen beruhen auf dem von mir eingeführten Begriffe der Luminescenz und der damit zusammenhängenden Trennung vollkommen verschiedener Erscheinungen, die bisher meistens als gleichartig aufgefasst wurden.

Als Licht bezeichne ich den ganzen Strahlencomplex zwischen dem äussersten Infraroth und dem äussersten Ultraviolett. Die das Leuchten hervorrufenden Bewegungen der Molecüle wollen wir der Kürze wegen Leuchtbewegungen zum Unterschied von den ausgesandten Lichtschwingungen nennen. Wir werden stets als Intensität der Lichtschwingungen diejenige Energie, gemessen in Grammcalthorien pro Secunde, bezeichnen, welche die von den Körpermolecülen ausgehenden Lichtschwingungen mit sich führen, als Leuchtenergieinhalt aber die Energie derjenigen Bewegungen der Molecüle oder ihrer Atome, die das ausgestrahlte Licht hervorrufen. Erstere Energie ist durch die Abnahme der letzteren mit der Zeit bedingt. Eine Hauptaufgabe dieser Arbeit wird sein, zu zeigen, wie sich der Leuchtenergieinhalt aus der Intensität ableiten lässt.

Von Helligkeit werden wir sprechen, wenn die Intensität mittelst photometrischer Methoden, also auf physiologischem Wege, gemessen wird.

3) Wir legen unseren Entwicklungen zunächst die Anschauungen der kinetischen Gastheorie zu Grunde. Nach denselben besteht bei constanter Temperatur ein ganz bestimmtes Verhältniss zwischen den kinetischen Energien der der Temperatur entsprechenden translatorischen Bewegung und denen der intramolecularen Bewegungen, sowohl im Ganzen

als auch für jede Art derselben, also auch zwischen denjenigen der translatorischen Bewegung und der Leuchtbewegung; sonst würde kein stationärer Zustand möglich sein. Dieses Verhältniss können wir als das normale betrachten. Wird durch irgend eine Ursache das normale Verhältniss im einen oder anderen Sinne gestört, so wird dasselbe mit der Zeit wieder in das normale übergehen. Erhöhen wir also z. B. die Leuchtbewegung im Molecül gegenüber der translatorischen, so wird sich erstere in letztere umwandeln; erniedrigt sich durch Strahlung die Leuchtbewegung, so wird der Verlust zum Theil bei den Zusammenstössen der Molecüle aus dem Energievorrath der translatorischen Bewegungen wieder ersetzt.

Luminescenz und Luminescenztemperatur.

4) In besonderen Fällen besteht aber nicht das normale Verhältniss zwischen der der Temperatur entsprechenden translatorischen Bewegung und der Leuchtbewegung.

In einer früheren Arbeit habe ich mir erlaubt, für alle diejenigen Lichterscheinungen, die intensiver sind, als der betreffenden Temperatur entspricht, den gemeinsamen Ausdruck *Luminescenz* einzuführen. Bei allen Vorgängen, bei denen Luminescenz auftritt, ist die Energie der Leuchtbewegungen eine höhere, als den oben charakterisirten, von der Temperatur allein bestimmten Verhältnissen entspricht. Dabei habe ich, je nach der Art der Erregung von einer Photo-, einer Electro-, einer Chemi-, einer Triboluminescenz gesprochen. Als Photoluminescenz speciell, unter welcher Fluorescenz und eine Anzahl Fälle der Phosphorescenz zusammengefasst sind, definire ich die Erscheinungen, bei denen das auffallende Licht Schwingungen innerhalb des Molecüls eines Körpers erregt, welche direct eine Aussendung von Licht hervorrufen. Nicht begreife ich darunter diejenigen Fälle, bei denen das einfallende Licht primär chemische Processe hervorruft, die dann secundär eine Lichtentwicklung bedingen. Letzteres tritt z. B. bei einer grösseren Anzahl phosphorescirender Körper, z. B. Schwefelcalcium ein (s. w. u.). Diese Erscheinungen fallen also nur scheinbar in das Gebiet der Photoluminescenz, in der That aber in das Gebiet der Chemiluminescenz.

Als Luminescenztemperatur war diejenige Temperatur definirt, bei der ein Körper, für sich unzersetzt erhitzt, für eine in jedem Falle anzugebende Wellenlänge gerade Licht von derselben Helligkeit liefern würde, wie er es infolge der Luminescenzprocesse thut.

Das Auftreten von Licht bei den Luminescenserscheinungen lässt sich zunächst bei Gasen nicht daraus erklären, dass infolge der verschiedenen Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle, wie sie aus der kinetischen Gastheorie folgen, einzelne Molecüle eine sehr hohe Temperatur besitzen und daher leuchten. Denn bei der durch die grosse Geschwindigkeit der translatorischen Bewegung definirten Glühtemperatur würden die meisten Substanzen zersetzt sein, so vor allem alle in Dämpfzustande fluorescirenden und phosphorescirenden organischen Substanzen. Dasselbe gilt für feste Körper und für Flüssigkeiten, nur sind hier die Grenzen, innerhalb deren die Geschwindigkeiten der Molecüle eingeschlossen sind, weit engere als bei den Gasen.

Luminescenztemperatur und zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

5) Auf die Luminescenztemperatur haben wir bei einer Reihe von Erscheinungen Rücksicht zu nehmen.

Bei allen mathematischen Entwicklungen, die sich an den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie anschliessen, treten Ausdrücke dQ/T auf, welche Wärmemengen Q enthalten, die dem Körper zugeführt oder entzogen werden, dividirt durch die absoluten Temperaturen T , bei denen dies geschieht. Tritt bei der Energiezufuhr Luminescenz ein, so ist die Temperatur, die gewissen später zu definirenden intramolecularen Bewegungen (39) entspricht, welche die Luminescenz bedingen, d. h. die Luminescenztemperatur, weit höher, als die am Thermometer gemessene Temperatur des luminescirenden Körpers.¹⁾ Wir müssen also die auftretenden Energieänderun-

---

1) Die den Ableitungen des zweiten Hauptsatzes zu Grunde liegende Annahme, dass Wärme nicht ohne Arbeit von einem Körper niedriger Temperatur zu einem solchen höherer übergehen kann, muss demgemäss entsprechend den obigen Ausführungen über Luminescenztemperatur anders gefasst werden, indem bei Auftreten von Luminescenserschei-

gen in zwei Theile zerlegen; eine erste, die der mittleren herrschenden Temperatur entspricht, wie sie durch die translatorische Molecularbewegung definirt ist, und eine zweite, die bestimmt ist durch die intramolecular Bewegung. Somit ist auch der Ausdruck $\int dQ/T$ zunächst in Theile zu zerlegen, welche diesen beiden Vorgängen entsprechen. Ist das Luminescenzlicht nicht homogen, sondern setzt es sich aus einzelnen hellen Linien zusammen, oder liefert es ein continuirliches Spectrum, so muss für jeden ausgesandten Lichtstrahl von bestimmter Wellenlänge die Luminescenztemperatur und die ihr entsprechende Energiemenge ermittelt werden. Jedes Glied in dem $\int dQ/T$ nimmt dann die Form an $\sum dQ_a/T_a$, wo T_a die durch die translatorischen resp. die inneren Bewegungen definirten Temperaturen und dQ_a die entsprechenden Wärmemengen darstellt. Noch sei bemerkt, dass in dem Integral alle die Glieder, deren Luminescenztemperatur eine sehr hohe ist, sehr klein werden, während sie nach der gewöhnlichen Art der Behandlung einen beträchtlichen Werth haben.

6) Dass solche Luminescenzerscheinungen wirklich auftreten, ist in vielen Fällen direct nachzuweisen, so in Gasen, die durch electriche Entladungen ohne entsprechende Temperaturerhöhung zum Leuchten gebracht worden sind; ferner bei der Chemiluminescenz, und zwar hier bei Vorgängen, wo man sie zunächst gar nicht erwartet. Aus den Versuchen von Hrn. W. v. Siemens¹⁾ geht hervor, dass hoch, weit über 1000° erhitzte Gase noch kein Licht aussenden; nichtsdestoweniger leuchtet eine Alkoholflamme. Sie liefert vor allem ultraviolette Strahlen; bei der Umsetzung der Bestandtheile des Alkohols mit dem Sauerstoff treten daher innere Bewegungen auf, für welche die entsprechende Luminescenztemperatur weit über der Temperatur der Flamme gelegen ist. Aehnlich dürfte es bei dem verbrennenden Schwefelkohlenstoff und Schwefel und in vielen anderen Fällen sein, so bei dem Leuchten des Phosphors bei niederen

---

nungen sonst sehr wohl ein solcher Uebergang stattfinden kann, wie ich später ausführen werde.

1) W. v. Siemens, Wied. Ann. 18. p. 311. 1883.

Temperaturen, dem Leuchten der arsenigen Säure bei dem Auskristallisiren unter Umlagerung ihrer Moleculé u. s. f.

7) Bei diesen Luminescenzphänomenen ist das Auftreten innerer Bewegungen von anderer Temperatur als der durch das Thermometer angezeigten unmittelbar durch das Auge zu erkennen. Daher ist hier die Nothwendigkeit der Zerlegung der Wärmemengen in zwei Theile ohne weiteres gegeben. Analoge Verhältnisse treten aber auch in vielen anderen Fällen, so bei den meisten chemischen Processen ein, wenn sie auch oft direct nicht wahrnehmbar sind, z. B. in den Fällen, wo die Luminescenz sich auf Strahlen von grösseren oder geringeren Wellenlängen beschränkt, als diejenigen sind, die mit dem Auge wahrgenommen werden können.

Ausser diesen Luminescenz erzeugenden oscillatorischen inneren Bewegungen von anderer Temperatur, als der mittleren, können noch anders geartete auftreten, so rotatorische u. s. f., die ihrer Form nach nicht Lichtwellen in dem umgebenden Aether erzeugen; derartiges dürfte bei der Leitung der Electricität in Electrolyten der Fall sein. Indess sei an dieser Stelle nur vorläufig darauf hingewiesen.

Luminescenz und Kirchhoff'scher Satz.

8) Die Erregung des Lichtes kann demnach sowohl infolge einer Temperaturerhöhung, als auch infolge von Luminescenz eintreten. Beide Erregungen sind aber stets gesondert zu betrachten, wenn wir einen Einblick in die Mechanik des Leuchtens gewinnen wollen.

Für das Leuchten infolge einer Temperaturerhöhung gilt der Kirchhoff'sche Satz über das Verhältniss der Emission und Absorption. Auf demselben beruht die bekannte Umkehrung der Spectrallinien. Das durch Luminescenz erzeugte Licht folgt demselben Satz nicht, wie z. B. das Verhalten der fluorescirenden Körper zeigt, welche Licht von anderer Brechbarkeit aussenden, als der des absorbirten Lichtes. Durch die Prüfung, ob der Kirchhoff'sche Satz gilt oder nicht, sind wir übrigens häufig im Stande beide Phänomene voneinander zu sondern (s. w. unter Nr. 30).

Um die Ursachen aufzufinden, warum bei den glühenden Körpern der Kirchhoff'sche Satz über das Verhältniss der

Emission und Absorption gilt, und warum dies bei den luminescirenden Körpern im allgemeinen nicht der Fall ist, können wir folgende Betrachtung anstellen.

In einem Gase findet, wie erwähnt, bei den Zusammenstössen der Molecüle ein fortwährender Austausch zwischen translatorischer und intramolecularer Energie statt, von welch' letzterer der Leuchtenergieinhalt einen Theil bildet, sodass sich ein mittlerer Zustand ausbildet. Wenn irgend ein Molecül einen Zuwachs an intramolecularer Energie erfährt, wie bei der Absorption auffallenden Lichtes, so wird es diesen bei dem nächsten oder doch den nächsten Zusammenstössen wieder abgeben, und hat es einen Überschuss an intramolecularer Energie, so wird es diesen ersetzt erhalten. — Das Emissionsvermögen beruht nun darauf, wie leicht der bei den Zusammenstössen erzeugte, dem Leuchtenergieinhalt entsprechende Theil dieser intramolecularen Energie in Form von Lichtschwingungen wieder ausgegeben wird, also von den Reibungen zwischen den schwingenden Körpermolecülen und dem umgebenden Aether. Die Absorption hängt von derselben Grösse ab, also auch von der Structur der Molecüle. Da aber einerseits das Emissionsvermögen um so grösser ist, je grösser diese Reibung, und da andererseits das Absorptionsvermögen gleichfalls mit dieser wächst, so müssen auch Absorptionsvermögen und Emissionsvermögen parallel gehen, und so muss bei allen Körpern, bei denen allein diese Wechselbeziehung eine Rolle spielt, der Kirchhoff'sche Satz gelten. Die Anwendbarkeit des Kirchhoff'schen Satzes auf Leuchterscheinungen setzt also eine gleichmässige Verwandelbarkeit der intramolecularen Energie, speciell der Leuchtenergie in translatorische Energie und umgekehrt voraus, denn das Verhältniss von absorbirter und emittirter Energie kann alsdann nur noch Function der Wellenlänge sein.

Liegen aber die Verhältnisse derart, dass die durch einfallendes absorbirtes Licht etc. erzeugten intramolecularen Energien nicht schon nach wenigen Zusammenstössen sich rückwärts in translatorische Bewegungen umwandeln, so wird allmählich der Leuchtenergieinhalt gesteigert und eine neue Emission zu derjenigen, die durch die Temperatur bedingt ist, hinzu-

gefügt; also eine Luminescenz erzeugt. Dass hier nicht mehr der Kirchhoff'sche Satz gilt und auch nicht gelten kann, ist klar, da die Structurverhältnisse in den Molecülen eben derart sind, dass die demselben zur Voraussetzung dienende gleichmässige Verwandelbarkeit von Leuchtenergie in translatorische und von translatorischer in Leuchtenergie nicht mehr vorhanden ist. Ja, es scheint, als ob der Kirchhoff'sche Satz nur für einen ideellen Fall gelten kann, nämlich nur dann, wenn in dem leuchtenden Körper durch die Absorption keine Steigerung der Leuchtbewegungen hervorgerufen wird. Hier kann auch nur für denjenigen Theil der Leuchtbewegung, der nicht in Luminescenz besteht, der Satz von Kirchhoff bestehen. Quantitativ ist übrigens der Kirchhoff'sche vor allem bei leuchtenden Gasen ja auch noch nicht geprüft worden, sondern man hat sich darauf beschränkt, die aus ihm folgenden qualitativ-quantitativen Consequenzen zu prüfen.

Abhängigkeit der Luminescenz von der Art der Erregung.

9) Das Luminescenzlicht ist nach Intensität und Farbe in hohem Grade von der Art der Erregung abhängig, bei seiner Untersuchung hat man daher beides ins Auge zu fassen.

Bei der Photoluminescenz, und zwar bei der Fluorescenz und der Phosphorescenz, ist die Farbe des emittirten Lichtes durch die des einfallenden bedingt. Bei der Electroluminescenz rufen verschieden starke Entladungen verschiedene Strahlungsgattungen hervor. Die nach dem positiven und negativen Pol gelegenen Grenzen der Schichten in Entladungsröhren zeigen bekanntlich verschiedene Farben. Dies tritt schon bei Wasserstoff oder Luft für sich auf, noch deutlicher aber, wenn man, wie ich beobachtet habe, mit Wasserstoff zugleich Natriumdampf in ein Entladungsrohr bringt. Weiter ist Glimmlicht und positives Licht *caeteris paribus* verschieden gefärbt.

Die infolge von Chemiluminescenz leuchtenden Schwefelverbindungen der alkalischen Erdmetalle liefern je nach ihrer Temperatur verschiedenfarbiges Licht.

Die Reihenfolge in der Stärke der Lichtemission kann sich bei zwei Körpern vollkommen umkehren, je nach der Art der Lichterregung. Während etwa bei der Electrolumines-

cenz ein Körper *A* ebenso hell oder heller leuchtet, als ein Körper *B*, braucht dies bei dem Glühen oder der Chemiluminescenz nicht der Fall zu sein. Ein Beispiel hierfür bieten Quecksilber und Natrium. Ersteres leuchtet, in Dampf-form in die Flamme gebracht, so gut wie gar nicht, während es im Geissler'schen Rohr ein äusserst starkes Licht liefert; Natrium leuchtet dagegen in beiden Fällen sehr hell.

10) In manchen Fällen geht ein Luminesciren und ein Glühen nebeneinander her. Will man hier irgend welche Schlüsse ziehen, so muss man versuchen, die beiden Erscheinungen zu trennen. Vorgänge, bei denen beide Erscheinungen neben einander auftreten, dürften die folgenden sein:

In der Flamme beruht ein Theil der Leuchtprocesse sicher auf Chemiluminescenz, ein anderer auf Glüherscheinungen, so z. B., sobald sich feste Theilchen abscheiden.

Lässt man ferner zwischen zwei Metallelektroden Entladungen übergehen, so wird das Metall zerstäubt und verdampft und der Dampf wird zum Glühen erhitzt, gleichzeitig könnte er aber auch durch den electricen Strom zum Luminesciren gebracht werden.

Lässt man durch ein mit Wasserstoff gefülltes Rohr Entladungen von solcher Stärke gehen, dass das Linienspectrum eben auftritt, so ist der Wasserstoff noch bei weitem nicht bis zur Glühtemperatur erhitzt. Wendet man dagegen sehr starke Entladungen an, so tritt zu dem ursprünglichen Leuchten noch eine starke Temperaturerhöhung, die ein Glühen hervorruft. Nur für die Strahlen, die bei dem Glühprocess ausgesandt werden, muss eine dem Kirchhoff'schen Gesetz entsprechende Absorption beobachtet werden, für die anderen aber nicht.

Zum Theil auf verschiedenartigen Luminescenz- und Glühprocessen dürften auch die Erscheinungen der langen und kurzen Linien beruhen, die man beobachtet, wenn man etwa von einem horizontal gestellten Flammenbogen ein Bild auf den verticalen Spalt eines Spectralapparates entwirft. Bei der Entstehung derselben wirken mehrere Factoren zusammen. So treten z. B. die kurzen Linien im Inneren, die langen im Aeusseren und Inneren des Flammenbogens auf. Im Inneren ist aber bei der gewöhnlichen Versuchsanordnung sowohl die Tempera-

tur als auch die Substanzmenge eine grössere. Versuche, diese verschiedenen Umstände hier zu trennen, sind im Gange; es ist dies besonders wichtig um ein Urtheil darüber zu gewinnen, welche Linien im Spectrum durch Luminescenz und welche durch Glühen erzeugt sind und wie sich dieselben zusammenordnen, sowie ferner wegen der Anwendungen auf das Sonnenspectrum (Eisenlinien).

Unterschiede in der Art der Lichtentwicklung und der Lichtemission, continuirliche und discontinuirliche Erregung. Leuchtenergieinhalt.

11) Bei allen Untersuchungen über das Leuchten sind zwei grosse Kategorien von Erscheinungen streng zu trennen, erstens solche, wo stets dieselben Theilchen das Licht aussenden, und zweitens solche, wo immer neue Molecüle die Leuchtbewegungen ausführen.

Der erste Fall ist bei den gewöhnlichen Leuchtphänomenen, der Fluorescenz, der Electroluminescenz etc., gegeben; der zweite Fall tritt ein, wenn chemische Processe das Leuchten hervorrufen, so bei der Verbrennung, der Oxydation des Phosphors, des Lophins, der Krystallisation der arsenigen Säure und, wie ich weiter unten zeigen werde, auch bei den Leuchterscheinungen an den phosphorescirenden Schwefelcalciumverbindungen.

In dieser Abhandlung sollen nur die Erscheinungen der ersten Classe eingehender behandelt werden.

12) Bei den Betrachtungen über die Mechanik des Leuchtens müssen wir beachten, dass dabei zwei Factoren nebeneinander in Betracht kommen.

Erstens wird den Molecülen eine bestimmte Energiemenge zugeführt, die zur Erzeugung von Leuchtbewegungen Veranlassung gibt, und zweitens wird durch die Ausstrahlung des Lichtes eine fortwährende Verminderung dieser Energie bedingt. Durch die Beziehung zwischen diesen beiden Grössen wird der Endzustand des Körpers, soweit die Leuchtphänomene in Frage kommen, bestimmt. Ein stationärer Zustand tritt ein, wenn Energiezufuhr und Energieabgabe gleich gross sind.

a) Die Zufuhr der Licht liefernden Energie

kann entweder eine *continuirliche* sein oder eine in mehr oder weniger grossen Intervallen sich ruckweise wiederholende.

Eine *continuirliche* Zufuhr tritt ein, wenn wir einen Körper durch auffallendes Licht zum Photoluminesciren bringen. Dabei kommen selbstverständlich die im Phosphorscop auftretenden Unterbrechungen als rein äusserliche nicht in Frage, da diese Unterbrechungen gegenüber der Schwingungsdauer des Lichts unendlich lang sind. Hierher gehört wahrscheinlich auch die Electro- und die Kathodenluminescenz, da in dem Anodenlicht die Aenderungen der dielectricischen Polarisationen der Molecüle Schwingungen erregen, während die Kathodenstrahlen ultravioletten Lichtstrahlen verwandt sein dürften.¹⁾

Eine *discontinuirliche* Erregung findet in vielen anderen Fällen statt, so bei den glühenden Gasen. Bei dem Zusammentreffen zweier Molecüle wird ein Theil der translatorischen Energie in Leuchtenergie umgewandelt, auf dem freien Weg zwischen zwei Zusammenstössen wird ein Theil der letzteren nach Aussen abgegeben.

Die beiden Fälle verlangen eine gesonderte Betrachtung, denn die Art der Anregung ist bei ihnen eine wesentlich verschiedene. Bei dem Glühen sind es die Wechselbeziehungen zwischen den zusammenstossenden Molecülen, sei es gleicher, sei es verschiedener Art, bei der Photo- und der Electroluminescenz ist es eine äussere, über die Theilchen hingehende Bewegung, welche die Leuchtbewegungen hervorruft.

b) Der Verlust an Leuchtenergie kann gleichfalls mehrere Ursachen haben. Einmal findet eine Energieabgabe durch die ausgehenden Lichtschwingungen statt, ferner kann bei den luminescirenden Körpern bei den Zusammenstössen zweier Molecüle ein Theil der Energie der Leuchtbewegungen sich in eine solche der translatorischen umsetzen und dadurch eine Temperaturerhöhung hervorrufen. Weiter können innerhalb eines jeden Molecüls zunächst nur die in bestimmter Weise zusammenhängenden Atome, etwa die chromogenen, hier als lucigen zu benennenden, gegen einander Leuchtbewegun-

---

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 20. p. 781. 1888.

gen ausführen. Diese Bewegungen können zum Theil sich auf die nicht lucigenen benachbarten Atome übertragen und dadurch eine Dämpfung erfahren. Je nach der Structur der Molecüle werden dabei nur bestimmte Arten von Schwingungen in besonders hohem Grade gedämpft werden können, während andere ungestört bleiben, wofür ja zahlreiche Analogien aus der Akustik bekannt sind.

Hierher gehörige Beispiele aus dem Gebiet der Lichterscheinungen liefern uns die früher von mir mitgetheilten Beobachtungen an Lösungen von Fluoresceïn und Eosin¹⁾ in Gelatine, welche dadurch gewonnen waren, dass man Gelatine mit Lösungen der Substanzen versetzte und eintrocknen liess. In dem von diesen Körpern gelieferten Fluorescenzlicht, das während der Beleuchtung beobachtet wird, erscheint das Spectrum vom Roth bis gegen das Grün fast continuirlich. Dagegen besitzt das Phosphorescenzlicht, welches erst einige Zeit nach der Belichtung beobachtet wurde, in dem Orange ein ganz dunkles Minimum. Die Untersuchung des Phosphorescenzlichtes geschah in dem von mir beschriebenen Phosphoroscop und zwar war die Anordnung so getroffen, dass man das Phosphorescenzlicht von derselben Seite her betrachtete, von der das erregende Licht einfiel.²⁾ Dadurch war die Absorption des erregten Lichtes vor der Beobachtung möglichst vermindert. Wir müssen hieraus wohl schliessen, dass bei diesen Körpern für die Strahlencomplexe im Orange der Verlust an Leuchtenergie nicht allein durch die Ausstrahlung, sondern auch durch eine Dämpfung innerhalb des Molecüls selbst bedingt ist.

13) Wir betrachten jetzt die Intensitätsverhältnisse des von einem Körper ausgesandten Lichtes und untersuchen dabei die zwei Fälle, erstens, dass der Körper dauernd erregt wird, und zweitens, dass zu irgend einer Zeit die erregende Ursache entfernt wird und nun der Körper, sich selbst überlassen, allmählich seinen Leuchtenergieinhalt ausstrahlt.

---

1) E. Wiedemann, Sitzungsber. d. physikal.-med. Societät Erlangen. Juli 1887.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. **34**. p. 453. 1888.

A) Ist der Körper dauernd erregt, so können wir die Gleichung aufstellen:

$$(I) \quad di = \{\varphi - bi\} dt.$$

Die in dem Zeitelement dt eintretende Aenderung der Intensität di ist gleich der durch die äussere Ursache bedingten Intensitätsänderung φdt , vermindert um die durch die Abgabe bedingte Intensitätsänderung $b i dt$, wobei angenommen ist, dass die Abgabe der Intensität proportional ist der in dem betreffenden Moment vorhandenen Intensität.¹⁾

b ist, wie aus der Gleichung folgt, der reciproke Werth der Zeit, in welcher die Einheit der Intensität abgegeben wird, wenn der strahlende Körper auf der Helligkeit Eins erhalten wird. Dabei kann die Helligkeitsverminderung sowohl durch Strahlung, als auch durch innere Dämpfung eintreten.

Die Function φ ist je nach der Art der Erregung eine wesentlich verschiedene.

Für die Photoluminescenzercheinungen können wir annehmen, dass $\varphi = AJ$, d. h. dass φ proportional der Intensität J des auffallenden Lichtes ist. A ist der reciproke Werth der Zeit, die nöthig ist, damit bei einer auffallenden Intensität 1 die Einheit der Intensität erregt wird. Man kann auch sagen, A gibt an, ein wie grosser Bruchtheil der auffallenden Intensität in der Zeiteinheit in erregte Intensität verwandelt wird. Dann ist:

$$di = (AJ - bi) dt.$$

Hieraus folgt, wenn C eine Constante ist:

$$i = \frac{1}{b} (AJ - Ce^{-bt}).$$

Ist für $t = 0$, $i = 0$, so ist $C = AJ$ und:

$$(II) \quad i = \frac{AJ}{b} (1 - e^{-bt}).$$

Würden wir für die Abhängigkeit zwischen der Abgabe

---

1) Diese Gleichung gilt zunächst für die zugeführten und ausgestrahlten Energien; nehmen wir aber an, dass die ausgestrahlte Intensität proportional ist dem gerade vorhandenen Leuchtenergieinhalt, so kann sie ohne weiteres auf die Intensitäten der Leuchtbewegungen übertragen werden.

der Intensität di und der Intensität i eine andere Annahme machen als die obige, so würde die Gleichung (I) und damit auch (II) sich anders gestalten; da aber mit wachsender Intensität auch die ausgestrahlte Menge wachsen muss, so wird sich eine der Gleichung (II) analoge ergeben. Die weiteren Schlüsse werden sich daher nicht wesentlich ändern.

Eine derartige Gleichung (I) muss streng genommen für Strahlen einer jeden Wellenlänge gesondert aufgestellt werden. Denn der Werth von b kann für ausgesandte Strahlen von verschiedenen Wellenlängen sehr verschieden sein, wie die oben für Eosin und Fluorescein mitgetheilten Versuche zeigen, und andererseits ist für verschieden farbiges, erregendes Licht der Werth von A sehr verschieden, wie zahlreiche Versuche an fluorescirenden Körpern lehren.

Die Intensität i_f des Fluorescenzlichtes, d. h. die Intensität desjenigen Lichtes, das bei dauernder Belichtung beobachtet wird, ist durch den Werth von i für $t = \infty$ bestimmt. Sie ist so gross, dass die Ausgabe gleich der Aufnahme, also $di/dt = 0$ ist. Daraus folgt:

$$(3) \quad i_f = \frac{AJ}{b}.$$

Aus diesem Ausdruck ersehen wir, dass die Helligkeit des Fluorescenzlichtes von zwei Grössen abhängt, erstens von dem Bruchtheil, der aus der einfallenden Energie in Lichtschwingungen verwandelt wird, und zweitens von der durch b bestimmten Energieabgabe. Die erstere Grösse hängt von der Absorption etc. ab, die letztere dagegen von der Stärke der Emission und von der Dämpfung, sei es bei den Zusammenstössen zweier Moleculé, sei es infolge der Wechselbeziehungen zwischen den verschiedenen ein Molecul aufbauenden Atome. Die grosse Steigerung der Intensität des Fluorescenzlichtes, welche eintritt, wenn man Lösungen fluorescirender Körper durch Zusatz von Glycerin, Gelatine etc. zähe macht, lässt sich auf die Abnahme desjenigen Theiles von b zurückführen, der der Dämpfung durch die Zusammenstösse entspricht, da dann infolge der grösseren Reibung, also der geringeren Beweglichkeit der Moleculé, sehr viel seltener

gleichartige Molecüle zusammentreffen, die hauptsächlich eine Dämpfung bedingen.

In anderen Fällen findet in Lösungen derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln kaum eine Aenderung in der Intensität der Absorption, wohl aber eine Verschiebung der Absorptionsstreifen statt, so bei dem Saffranin und Magdalaroth, und gleichzeitig ein vollkommenes Verschwinden des Fluorescenz. Die Erklärung dürfte meiner Ansicht¹⁾ hier die sein, dass infolge der Hydratbildungen etc. die Dämpfungsverhältnisse sich innerhalb eines jeden Molecüls in zunächst noch unübersehbarer Weise ändern. Eine andere Anschauung hat Hr. F. Stenger²⁾ geäußert.

B) Wir wenden uns jetzt zu dem zweiten Falle. Es werde durch irgend eine Ursache die Leuchtenergie auf eine constante Höhe gebracht, und dann zu einer Zeit $t = 0$ der strahlende Körper sich selbst überlassen, nachdem die erregende Ursache fortgenommen ist. Wir wollen dabei ferner annehmen, dass die Energieverluste nur durch Strahlung, nicht aber durch Dämpfung stattfinden. Weiter soll während der Ausstrahlung die in einem Theilchen enthaltene Leuchtenergie nicht durch Vorgänge innerhalb des Molecüls selbst oder durch Zusammenstöße zweier Molecüle einen neuen Zuwachs erfahren.

Ist dann i die in irgend einem Maasse gemessene Intensität, d. h. die in der Zeiteinheit ausgesandte Energie zur Zeit t , b die oben eingeführte Constante, so erfährt während der Zeit dt der strahlende Körper einen Verlust an Leuchtenergie

$$di = - b i dt.$$

Integriren wir diesen Ausdruck von 0 bis ∞ , so erhalten wir den gesammten Leuchtenergieinhalt der schwingenden Theilchen, denn in unendlich langer Zeit wird alle Energie ausgesandt werden; es wird also der gesammte vorhandene Leuchtenergieinhalt L :

$$L = \int_0^{\infty} i dt = \int_0^{\infty} i_0 e^{-bt} dt = \frac{i_0}{b}.$$

1) E. Wiedemann, Phys.-med. Soc. Erlangen. Juli 1887.

2) F. Stenger, Wied. Ann. 33. p. 577. 1888.

Kennt man also die Intensität i_0 zur Zeit Null und die Constante b , so findet man daraus unter den obigen Voraussetzungen den Leuchtenergieinhalt des leuchtenden Körpers.

Der Leuchtenergieinhalt ist gleich der Anfangsintensität i_0 dividirt durch die Abklingungsconstante b .

Gesamntes und wahres Emissionsvermögen.

14) Wir können die von der Gewichtseinheit eines Körpers in der Zeiteinheit ausgesandte Energie, welche in den Strahlen enthalten ist, die innerhalb eines unendlich schmalen Spectralbereiches zwischen den Wellenlängen λ und $\lambda + d\lambda$ gelegen ist, ausdrücken durch $s_\lambda d\lambda$; s_λ würde dann die Energie bedeuten, welche in dem zwischen λ und $\lambda + 1$ liegenden Bereich enthalten ist, wenn innerhalb desselben an allen Stellen dieselbe Energie geliefert wird, wie an der Stelle λ ; s_λ können wir passend als das wahre Emissionsvermögen an der Stelle λ bezeichnen und zwar bezogen auf die Gewichtseinheit. Die strahlende Schicht ist dabei so dünn vorausgesetzt, dass innerhalb derselben die Absorption der ausgesandten Strahlen zu vernachlässigen ist. Die Energie sei gemessen in calorischem Maass. Reicht der Spectralbezirk, den wir betrachten, von λ_1 bis λ_2 , so ist die ausgesandte Energie:

$$S_\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} s_\lambda d\lambda.$$

Die Grösse S_λ bezeichnen wir als gesamntes Emissionsvermögen der Gewichtseinheit zwischen den Wellenlängen λ_1 und λ_2 . Es ist die von der Gewichtseinheit des betreffenden Körpers in der Zeiteinheit ausgesandte Energie, die allen Strahlen zwischen den Wellenlängen λ_1 und λ_2 entspricht. Die beiden Grössen S_λ und s_λ lassen sich vollkommen mit der Gesamtwärmemenge, die nöthig ist, um einen Körper von t_1 bis t_2^0 zu erhitzen, und der wahren specifischen Wärme parallelisiren. Experimentell sind die beiden Grössen S_λ und s_λ in der eben angegebenen Form bisher noch nicht bestimmt. Man hat vor allem die Emission nicht auf eine bestimmte Menge des strahlenden Körpers, sondern nur für den gerade vorliegenden Körper auf die Ober-

flächeneinheit desselben bezogen. Durch Multiplication von s_λ und S_λ mit den Moleculargewicht der untersuchten Körper erhalten wir die molecularen Emissionsvermögen.

15) Bei dieser Untersuchung der Spectren können zwei Aufgaben vorkommen. Wir bestimmen:

1) das gesammte Emissionsvermögen S_{λ_1, λ_2} zwischen den Wellenlängen λ_1 und λ_2 irgend eines Körpers, der unverändert erhalten wird (z. B. eines Platindrahtes von constanter Temperatur). Dabei kann das gesammte Emissionsvermögen für das ganze Spectrum von $\lambda = 0$ bis $\lambda = \infty$ ermittelt werden, oder für einzelne Theile desselben, welche auch eventuell aus einer oder mehreren sich continuirlich zwischen je zwei Wellenlängen erstreckenden sog. Spectrallinien oder Banden bestehen können. Dann nimmt S die Werthe an:

$$S_0^\infty = \int_0^\infty s_\lambda d\lambda \quad \text{und} \quad S = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} s_\lambda d\lambda + \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} s_\lambda d\lambda + \dots$$

Zu beachten ist, dass das erste Integral zunächst nicht auswerthbar ist, da wir weder die Strahlung für sehr kleine noch für sehr grosse Wellenlängen kennen, sondern sich unsere Versuche nur auf einen engen Bereich der möglichen Strahlen beschränken. Weiter ist zu beachten, dass wir bei unseren Versuchen, sobald s_λ sich auf Strahlen bezieht, die auch von den umgebenden Körpern geliefert werden, nicht dieses selbst, sondern $s_\lambda - a_\lambda$ ermitteln, wo a_λ das Emissionsvermögen des zum Messen dienenden Körpers für die Wellenlänge λ , ebenfalls in calorischem Maasse gemessen, bedeutet.

2) Wir suchen das wahre Emissionsvermögen s_λ für eine einzelne einer bestimmten Stelle des Spectrums zukommenden Wellenlänge auf. Dabei müssen wir beachten, dass linienförmige Spectralbezirke nicht ohne weiteres mit continuirlichen vergleichbar sind. Vielmehr muss der Dispersion Rechnung getragen werden (s. w. u.).

16) Zur experimentellen Bestimmung der beiden in calorischem Maasse gemessenen Emissionsvermögen im sichtbaren Spectrum ermitteln wir für einen bestimmten Körper, am besten einen vollkommen schwarzen, die Strahlung in calo-

rischem Maasse, und vergleichen in gleich zu erörternder Weise mit seiner Helligkeit diejenige des zu untersuchenden Körpers dadurch, dass die Helligkeiten der beiden Körper gleich gross gemacht werden, da bei gleichen Helligkeiten auch die vom Auge aufgenommenen Energien in denselben Spectralbezirken gleich sind. Wir stellen so zunächst das Verhältniss der in den Apparat gelangenden Energien fest; diese selbst sind einmal proportional den Emissionsvermögen der beiden Lichtquellen, ferner hängen sie von dem Abstand des leuchtenden Körpers, der Dicke der strahlenden Schicht etc. ab (vgl. weiter unten). Weiter ist dann noch die Dispersion zu beachten.

Gang der experimentellen Bestimmungen.

17) Um zu zeigen, wie eine Reihe der im Vorhergehen den angeregten Fragen eine experimentelle Lösung erfahren kann, habe ich eine Anzahl von Messungen in verschiedener Richtung angestellt. Der Gang der Untersuchungen ist kurz folgender:

Da bei allen diesen Messungen die Emissionsvermögen in calorischem Maasse, d. h. in Grammc calorien pro Secunde ermittelt werden sollten, so mussten zunächst die Angaben der als Vergleichslichtquelle dienenden Amylacetatlampe bei bestimmtem Abstand von dem Photometerspalt auf absolute Intensitäten reducirt werden. Dies geschah durch Vergleichung mit der Strahlung eines glühenden Platindrahtes. Aus diesen Messungen ergibt sich zugleich die von 1 g Platin ausgestrahlte Energie in Grammc calorien pro Secunde, sowie Beziehungen zwischen der gesammten und der in einem bestimmten Spectralbezirk, z. B. im Gelb ausgestrahlten Energie.

Hierauf wurde die gesammte Helligkeit einer mit Natrium gefärbten Leuchtgasflamme mit der Helligkeit der Amylacetatlampe im Gelb verglichen und daraus das Emissionsvermögen in Grammc calorien pro Secunde berechnet und zwar für ein Gramm und für ein Molecül Natrium.

Daran schliesst sich die Bestimmung der Grösse b und mit Zuhülfenahme ihres Werthes die des Leuchtenergieinhaltes I und damit die der kinetischen Energie der Leuchtbewegungen.

Abhängigkeit der Strahlung eines Platindrahtes von der Temperatur.

18) Die Messungen wurden zunächst für die *D*-Linie ausgeführt. Als Vergleichslampe diente stets eine Amylacetatlampe.

Die bei diesen Messungen und den zur Bestimmung der Helligkeit der Vergleichslampe im absoluten Maasse benutzte Anordnung war folgende: In bestimmter Entfernung von dem Spalt in der Verlängerung der Axe des Collimatorfernrohres eines Glan'schen Photometers wurde mit seiner Längsaxe parallel dem Spalte ein Platindraht *d* aufgestellt, der durch einen galvanischen Strom zum Glühen erhitzt wurde. Vor das Vergleichsprisma wurde die Lichtquelle gesetzt.

Der Platindraht *d* musste sich im Vacuum befinden, da sonst sein Energieverlust nicht allein, ja nicht einmal überwiegend von der Strahlung, sondern zum grossen Theil von Convectionsströmen herrührte. Da sich der Draht beim Erwärmen ausdehnt, so durfte er nicht fest eingeklemmt werden, er hätte sich sonst gekrümmt und wäre nicht mehr dem Spalt parallel geblieben. Er wurde daher in folgender Weise befestigt (Fig. 1). Sein oberes Ende wurde an einen starken Messingdraht *m* angelöthet, an seinem unteren Ende war ein unten mit einer Spitze *p* versehener, langer dicker Kupferstab *k*, befestigt. An eine cylindrische Glasröhre *c* von 38 Mill. Durchmesser wurden oben und unten die äusseren Theile zweier Schliffe σ und σ' angeschmolzen. In den inneren Theil *s*, der zu dem oberen Schliff gehörte, wurde der Messingdraht *m* eingekittet. In dem inneren Theil des unteren Schliffes *s'* befand sich Quecksilber *q*, das durch einen eingekitteten Kupferdraht *r* mit der Electricitätsquelle verbunden werden konnte und in das die Spitze *p* des Kupferstabes *k* tauchte. Wurde der Platindraht durch den Strom glühend, so spannte der Kupferstab denselben, sodass er vollkommen gerade wurde. Ein an das cylindrische Rohr angesetztes seitliches Rohr *h* verband dasselbe mit einer Töpler'schen Quecksilberpumpe mit der von Sundell daran angebrachten Modification und Verbesserung.¹⁾ Es wurde soweit

1) A. Sundell, Beibl. 9. p. 756. 1885.

als möglich evacuirt. In einer gleichzeitig angeschmolzenen Entladungsröhre mit einer Platte und einer Spitze, die 6 cm voneinander entfernt waren, gingen bei Anwendung eines Inductoriums mittlerer Grösse kaum noch Entladungen über. Ein weiteres Arbeiten mit der Pumpe verminderte in der That auch nicht mehr die Helligkeit des Drahtes. Die Erwärmung der Glaswand durch die Strahlung war ohne Einfluss, indem es für die Helligkeits- und electricischen Messungen gleichgültig war, ob der Draht etwas längere oder kürzere Zeit auf der hohen Temperatur erhalten wurde.

Das Doppelbildprisma im Photometer war so eingesetzt, dass die Quadrate der Cotangenten der Ablesungswinkel den Helligkeiten J des Platindrahtes proportional waren. Von dem von Hrn. Glan beschriebenen Apparat unterscheidet sich der mir gelieferte dadurch, dass das Wollaston'sche Prisma um 180° gedreht ist.

Die bei constantem Leuchten des Platindrahtes durch Strahlung in der Secunde verlorene Energiemenge E in Wärmeinheiten ist proportional dem Product aus dem Widerstand w des Drahtes mit dem Quadrat der Stromesintensität i , oder, wenn beide in Ohms und Ampères gemessen sind:

$$E = 0,24 w i^2,$$

wo 0,24 der Reductionsfactor ist, der die in Ampère und Ohm gemessenen Energien in Grammcalthorien pro Secunde verwandelt.²⁾

Um diese Grössen zu erhalten, wurde eine Wheatstone'sche Drahtcombination (Fig. 2) folgendermaassen zusammengestellt³⁾:

Der Zweig 1 enthielt einen verticalen rechteckigen Holzstab (a), der in Oel getaucht war und auf dem verschiedene constante, bekannte Widerstandsgrössen (a) angebracht waren, sowie das zur Messung der Stromstärke dienende Spiegelgalvanometer g_1 mit Glockenmagnet. Bei den starken Strömen, welche hier in Anwendung zu bringen waren, wurde ein

1) F. Kohlrausch, Leitfaden d. pract. Physik. 6. Aufl. p. 334. 1887.

2) Vgl. dazu auch Bottomley, Phil. Trans. Roy. Soc. London. 118. p. 429. 1887.

dicker Kupferring an Stelle des Multiplicators benutzt; die Zuleitungen zu ihm und er selbst besaßen einen Widerstand κ .

Den Zweig 2 bildete der zu untersuchende Platindraht d , dessen Widerstand bei der Temperatur t gleich w_t sei.

Der Zweig 3 enthielt einen grossen Widerstand von nominell y S.-E., der Zweig 4 einen Widerstandskasten m in Siemens'schen Einheiten von 1—5000, dessen einzelne Theile besonders untersucht wurden und sich als richtig erwiesen.

An dem Punkt 1,3 trat der zur Erwärmung dienende Strom ein; er wurde von sechs grossen Bunsen'schen Elementen B geliefert, die zu je drei hintereinander geschaltet waren (weshalb nicht eine Gramme'sche oder Dynamomaschine benutzt wurde, s. w. u.), an dem Punkt 2,4 trat er wieder aus. Ein in seinen Kreis bei W eingeschalteter veränderlicher Widerstand gestattete, seine Intensität und damit die Erwärmung, also auch die Stärke des Leuchtens beliebig zu ändern.

Der Widerstand der Zweige 3 und 4 war gegen den in 1 und 2 stets so gross, dass durch die vorkommende Veränderung desselben keine merkliche Veränderung der Stromintensität in 1 und 2 entstehen konnte (der Widerstand in 1 und 2 betrug nie über 2 S.-E., der in 3 und 4 nie unter etwa 400 S.-E.).

Zwischen den Verbindungsstellen von 1 und 2 und 3 und 4 war das zur Messung der Widerstände dienende empfindliche Galvanometer g_2 eingeschaltet. Durch Einsetzen und Herausnehmen von Stöpseln in dem Widerstandskasten im Zweig 4 wurde der Widerstand hier so lange geändert, bis das Galvanometer bei Oeffnen und Schliessen eines Stromschlüssels in Ruhe blieb.

Sind die Widerstände 1, 2, 3, 4 in w_1, w_2, w_3, w_4 , so ist $w_1 : w_2 = w_3 : w_4$. Da aber w_1, w_3, w_4 bekannt sind, so ergibt sich ohne weiteres w_2 , der Widerstand des untersuchten Platindrahtes.

Nach Abschluss jeder Versuchsreihe wurde die Constante des Galvanometers g_1 mittelst eines Knallgasvoltameters bestimmt.

Der Widerstand des Platindrahtes bei der gewöhnlichen Temperatur von 15° wurde mit einer gewöhnlichen Wheatstone'schen Brücke bestimmt; als Stromquelle diente nur ein Leclanché'sches Element, um Erhitzung zu vermeiden. Ebenso wurden die Widerstände a , m und y gefunden.

19) Eine erste Versuchsreihe hatte den Zweck, zu untersuchen, in welcher Weise die Intensität des Lichtes im Gelb bei gesteigerter Gesamtstrahlung, also bei zunehmender Temperatur wächst. Der untersuchte Spectralbezirk lag unmittelbar neben der Natriumlinie. Der Platindraht befand sich in einer Entfernung von 45 mm vom Spalt, die Amylacetatlampe war 20 cm entfernt. Dann ergaben sich bei verschieden starkem Glühen die Widerstände w_t , deren Verhältniss w_t/w_{15} zu dem Widerstande w_{15} bei 15° , die Stromintensitäten i und die der Gesamtstrahlung proportionale Grösse $w_t i^2$, wobei wir annehmen, dass der Draht an allen Stellen seines Querschnittes eine gleiche Temperatur besitzt, und endlich die Helligkeiten J im Gelb.

$w_{15} = 0,2555$					
w_t	0,6314	0,6609	0,6923	0,7274	0,7736
i	1,997	2,195	2,478	2,843	3,383
w_t/w_{15}	2,471	2,537	2,709	2,847	3,028
$w_t i^2$	2,518	3,184	4,251	5,879	8,854
J	0,025	0,0935	0,189	0,455	1,761.

Nach den Angaben von Sir William Siemens¹⁾ würde das Widerstandsverhältniss $w_t/w_{15} = 2,471$ etwa 700° C., das von 3,028 etwa 1000° entsprechen; damit stimmt auch, dass in diesem Intervall bei meinen Versuchen die Helligkeit auf das 70fache ansteigt, während sie nach Hrn. Violle²⁾ für die der D -Linie entsprechende Stelle des Spectrums zwischen 775 und 1045° von 0,05 auf 3,6, also etwa auf das 72fache wächst.

Obige Werthe ergeben, dass die Strahlung im sichtbaren Spectrum sehr viel schneller ansteigt, als die Gesamtstrahlung, erstere (J) wächst auf das 70fache, letztere (E gemessen durch $w i^2$) auf das $3\frac{1}{2}$ fache.

Innerhalb des sichtbaren Spectrums lassen ältere Ver-

1) Sir William Siemens, Proc. Roy. Soc. Lond. 35. p. 166. 1883. Beibl. 7. p. 769.

2) J. Violle, Compt. rend. 92. p. 866 u. 1204. 1881. Beib. 5. p. 503.

suche Analoges erkennen. So findet Hr. J. Violle, dass zwischen 954 und 1775° die Intensität für die *C*-Linie auf das 154fache, für die *D*-Linie auf das 219fache, für die *E*-Linie auf das 307fache wächst. Die Intensität nimmt also um so langsamer zu, je weniger brechbar die Strahlen sind. In der Gesamtstrahlung sind vor allem die infrarothten Strahlen enthalten, deren Anwachsen noch weit langsamer vor sich geht, wie die obigen Daten zeigen. Zugleich ergibt sich aber daraus, dass auch bei den höchsten Temperaturen die Strahlung im Infraroth einen weit überwiegenden Betrag zu der Gesamtstrahlung liefert. Denn das ausserordentlich schnelle Wachsen der Strahlung im sichtbaren Theil des Spectrums genügt, wie die mitgetheilten Zahlen zeigen, nicht, auch nur einigermaassen das sehr viel langsamere im infrarothten zu compensiren.

Zu demselben Resultat war auch Hr. H. Schneebeli ¹⁾ bei Versuchen an Swanlampen gelangt. Während die Gesamtstrahlung von 1:4 wächst, wächst die optische von 0,3 bis 24. Indess sind die Swanlampen wohl kaum so weit evacuirt gewesen, dass man nicht hätte das Bedenken haben können, dass ein Theil der Wärmeverluste durch Convection hervorgerufen wäre. Auch hat Hr. Schneebeli als Stromquelle eine Gramme'sche Maschine genommen, deren Stromstärke zwischen bestimmten Maximal- und Minimalwerthen auf und nieder schwankt. Die in der Zeiteinheit abgegebene Energiemenge ist dann, wenn man mit J die mittlere, vom Galvanometer angezeigte Stromstärke, mit i aber die zu jeder Zeit t vorhandene und mit w den als constant betrachteten Widerstand bezeichnet, nicht wJ^2 , sondern $\int_0^1 wi^2 dt$. Der Unterschied zwischen beiden Werthen lässt sich ohne Kenntniss des Ganges der Gramme'schen Maschine nicht beurtheilen.

Wenn Hr. E. Lecher ²⁾ trotzdem bei einem Versuch im sichtbaren Spectrum, bei dem er die Helligkeiten in den von zwei verschiedenen hellen Platindrähten gelieferten Spectren in allen Theilen dadurch gleich machen kann, dass er das ganze von dem helleren erzeugte Spectrum abschwächt, so ist der

1) H. Schneebeli, Wied. Ann. 22. p. 493. 1882.

2) E. Lecher, Wied. Ann. 17. p. 512. 1882.

Grund davon der, dass, wie die oben erwähnten Versuche von Hrn. Violle zeigen, im sichtbaren Spectrum die Aenderungen für die verschiedenen Farben nicht besonders verschieden sind. Ausserdem tragen bei den kleinen in Frage kommenden Helligkeiten nur ganz beschränkte Spectralbezirke zu deren physiologischem Lichteindruck bei.¹⁾

Gesamtstrahlung von 1 qcm und 1 g Platin.

20) Bei der zur Aichung der Amylacetatlampe in absolutem Maass dienenden Bestimmung war der Abstand von Draht und Spalt 44 mm; es setzt sich derselbe zusammen aus dem Abstand des Glasmantels der Röhre von dem Spalt und dem Radius derselben. Der Abstand der Amylacetatlampe von dem Spalt betrug 216 mm. Die Länge des Drahtes war 7,6 cm, seine Dicke 0,26 mm, also die strahlende Oberfläche $O = 2 \pi r l = 0,6205$ qcm.

Ist die Stromstärke i (in Ampères), der Widerstand bei der Stromstärke i gleich w_i (in Ohms Ω), der Widerstand bei 15^0 w_{15} , die von dem ganzen Drahte ausgestrahlte Energie $F = 0,24 \cdot w_i^2$ (in cm g sec cal), die Ablesungen α am Photometer für die unmittelbar an die Natriumlinie angrenzende Partie des

---

1) Bei dieser Gelegenheit sei es mir noch gestattet, eine Bemerkung über die Aufstellung von Formeln zu machen, die die Emission als Function von Temperatur und Wellenlänge darstellen. Mit Ausnahme der Formel von Hrn. Stefan, nach der die Strahlung von der vierten Potenz der absoluten Temperatur abhängt, tragen alle mehr oder weniger den Charakter von Interpolationsformeln.

Soll wirklich eine Formel, die auf theoretische Anschauung gegründet ist, in einem weiten Bereich die eben erwähnte Abhängigkeit allgemein wiedergeben, so dürfen erstens keine Lumineszenzphänomene an dem betreffenden Körper auftreten und zweitens dürfen die den Körper aufbauenden Molecüle und Atome nebst ihren Aetherhüllen keine Veränderungen erleiden. Eine solche tritt aber sicher bei allen den Körpern ein, die mit der Temperaturerhöhung eine starke Aenderung der specifischen Wärme erfahren. Da die specifischen Wärmen im flüssigen und dampfförmigen und in flüssigen und festen Zustände gleiche Aenderungscoefficienten zeigen, soweit wenigstens die bisherigen Untersuchungen reichen, so kann die der Aenderung der specifischen Wärme entsprechende Wärmemenge nur auf eine intramoleculare Arbeit kommen. Aber alles, was eine Lockerung des molecularen Zusammenhanges oder eine Steigerung der intramolecularen Bewegungen bedingt, muss Emission und Absorption des Lichts in zunächst unbestimmbarer Weise modificiren.

Spectrums, die Helligkeit J gemessen durch $\text{ctg}^2 \alpha$, die von der Oberflächeneinheit ausgestrahlte Energie $E = G/O$, so ergaben sich bei den Messungen unter anderen die folgenden zusammengehörigen Daten:

$$\begin{array}{lll} w_{18} = 0,239 \, \Omega & w_i = 0,757 \, \Omega & w_i/w_{18} = 3,17 \\ i = 4,00 & F = 2,91 & E = 4,68 \\ \alpha = 36^\circ 30' & J = \text{ctg}^2 \alpha = 1,827 & \end{array}$$

Ein Quadratcentimeter der Oberfläche eines auf ca. 1000° erhitzten Platindrahtes strahlt also in der Secunde rund 4,7 g Calorien aus.

Der Grössenordnung nach stimmt der Werth von E mit dem von Hrn. Bottomley¹⁾ für die höchste von ihm benutzte Temperatur erhaltenen; der meinige ist grösser. Es beruht dies darauf, dass die von mir benutzte Temperatur höher ist, als die seinige war.²⁾

Die eben erhaltene Zahl 4,7 für die Gesamtenergie soll allen folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt werden.

21) An diese Zahlen lassen sich einige weitere Schlüsse anknüpfen.

Wir leiten zunächst die von einem Gramm und einem Atom Platin in der Secunde ausgestrahlte Energiemenge ab.

Die obige Energiemenge von 4,7 g Calorien wird von

1) E. Bottomley, Phil. Trans. Roy. Soc. London. 118. p. 429. 1887.

2) Nachdem die vorliegende Abhandlung bereits abgeschlossen und schon abgesetzt war, habe ich die Arbeit der Herren O. Tumlirz und A. Krug, über die Energie der Wärmestrahlung bei Weissglut (Sitzungsber. d. Wien. Acad. 97. p. 1521—59. 13/12. 1880), die an eine ältere derselben Verfasser (Wien. Ber. 96. p. 1007. 1888) anknüpft, sowie die des Hrn. Tumlirz, Berechnung des mechanischen Lichtäquivalentes aus den Versuchen des Hrn. J. Thomsen (ibid. p. 1625—32. 20/12. 1888) erhalten. In denselben ist die Strahlung des glühenden Platins pro Quadratcentimeter und eine Vergleichung der Helligkeit des glühenden Platins mit der Acetatlampe enthalten. Meine Werthe stimmen mit den ihrigen ebenfalls der Grössenordnung nach überein. Die Unterschiede lassen sich darauf zurückführen, dass einmal verschiedene Drähte sich verschieden verhalten und ferner darauf, dass jene Herren, bei denen die Bestimmung dieser Grösse letzter Zweck war, eine Reihe von Correctionen anbrachten, die ich nicht für nöthig hielt, da es mir nur darauf ankam, die Grössenordnung der einzelnen Werthe, wenn auch diese möglichst genau festzustellen. Durch etwaige Einführung der Werthe der anderen Beobachter statt der von mir erhaltenen würde in den Schlüssen nichts wesentliches geändert werden.

einer Schicht von der Oberfläche Eins ausgesandt; dieselbe hat eine solche Dicke, dass gerade die aus den tiefsten Stellen kommenden Strahlen noch in merklicher Masse aus der Oberfläche austreten. Die verschiedenen Schichten tragen in verschiedenem Maasse zu der Strahlung bei. Wir wollen der Einfachheit wegen annehmen, dass alle Schichten dies in gleichem Maasse thun. Ist d die Dicke der strahlenden Schicht, s das specifische Gewicht des strahlenden Körpers, so ist das Gewicht der unter der Flächeneinheit gelegenen strahlenden Schicht: $\gamma = sd$. Für d setze ich entsprechend den Zahlen von Hrn. Wien¹⁾ den angenäherten Werth $d = 10^{-5}$ cm, ferner ist für Platin $s = 21,5$, dann ist das Gewicht der strahlenden Schicht bei Platin $21,5 \cdot 10^{-4}$ g. Es sendet also 1 g Platin in einer Secunde eine Energiemenge aus: $2,2 \cdot 10^4$.

Das gesammte Emissionsvermögen eines Grammes Platin von der hier benutzten Temperatur (ca. 1000^0) ist also:

$$S = 2,2 \cdot 10^4 \text{ g Calorien pro Secunde.}$$

Ferner ist aber das absolute Gewicht eines einzelnen Atoms Wasserstoff nach Berechnungen, wie sie an die Entwicklungen von Van der Waals²⁾ u. A. anknüpfen, $7,5 \cdot 10^{-23}$ g, das Atomgewicht des Platins 194, also ist das Gewicht eines Atoms Platin rund $15 \cdot 10^{-21}$ g. Es sendet also ein Atom Platin im festen Zustande bei der Temperatur des unseren Berechnungen zu Grunde gelegten Platindrahtes bei 1000^0 ca. $2,2 \cdot 10^4 \cdot 15 \cdot 10^{-21} = 3,3 \cdot 10^{-16}$ g Calorien in der Secunde aus.

Wir wollen ferner bestimmen, welches Verhältniss zwischen der bei 1000^0 ausgesandten Wärmemenge und der Wärmemenge besteht, die wir brauchen, um die betreffende Menge Platin von 0 bis 1000^0 zu erhitzen.

Die mittlere specifische Wärme des Platins zwischen Null und t^0 ist nach J. Violle³⁾:

$$c_0^t = 0,0317 + 0,006 t,$$

also zwischen 0 und 1000^0 :

$$c_0^{1000} = 0,038.$$

1) W. Wien, Wied. Ann. **35**, p. 57. 1888.

2) Vgl. z. B. R. Rühlmann, Mech. Wärmetheorie **2**, p. 247. 1885.

3) J. Violle, Compt. rend. **85**, p. 543. 1877. Beibl. **1**, p. 657. 1877.

Um ein Gramm von 0° bis 1000° zu erhitzen, brauchen wir also $1000 \cdot 0,038 = 38$ Calorien und um die oberflächliche Schicht zu erhitzen:

$$2 \cdot 10^{-4} \cdot 38 \text{ Cal.} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ Cal.}$$

Es ist also die in einer Secunde bei 1000° ausgestrahlte Energiemenge etwa 600 mal grösser, als die durch Erwärmung von 0° bis 1000° zugeführte.

Haben wir ferner einen Platindraht von r cm Radius und 1 cm Länge, so ist die bei 1000° in der Secunde durch Strahlung verlorene Energiemenge M und die durch die Erwärmung von 0 bis 1000° ihm zugeführte W gegeben durch:

$$M = 2\pi r \cdot 4,7, \quad W = \pi r^2 \cdot 21,5 \cdot 38,$$

also:

$$W/M = 87 \cdot r.$$

Wir können daraus ersehen, dass bei einem etwa $\frac{1}{42}$ cm dicken Draht die in der Secunde ausgestrahlte und ihm bei Erhitzen von 0° C. an zugeführte Energie nahe gleich sind. Bei dünneren Drähten nimmt die letztere sehr schnell im Verhältniss zur ersteren ab.

Ganz analoge Betrachtungen gelten natürlich bei glühenden und strahlenden Platinblechen etc.

22) Die zur Bestimmung der Ausstrahlung verwandte Methode liefert zunächst dieselbe der Grössenordnung nach. Die eben aufgeführten Zahlen zeigen ja, wie ausserordentlich gross die Ausstrahlung ist. Es muss sich daher die oberflächlichste Schicht stark abkühlen. Der in jedem Moment erfolgende Energieverlust wird durch Leitung aus den inneren heissen Theilen und durch die Stromarbeit ersetzt. Da die äussere Schicht jedenfalls kälter, als die inneren ist, so ist auch ihr Widerstand kleiner, als der der inneren. Der gemessene Widerstand ist aber ein Mittel aus den Widerständen der verschiedenen concentrischen Schichten. Daher ist es auch zunächst ohne eine eingehende Discussion der Wärmeleitungsverhältnisse etc. nicht möglich, aus den beobachteten Widerständen einen sicheren Rückschluss auf die genaue Temperatur der strahlenden Oberfläche zu machen.¹⁾

¹⁾ Vgl. u. A. auch die Arbeit von G. Basso, *Natura* 3. p. 225. 304.

Der Einfluss dieser störenden Umstände lässt sich in der Weise bestimmen, dass man zuerst einen Platindrath in einem Luftbade auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und die Intensität des von ihm ausgestrahlten Lichtes an einer bestimmten Stelle des Spectrums ermittelt und zugleich seinen Widerstand bestimmte. Darauf bringt man den Draht durch einen Strom auf dieselbe Helligkeit und bestimmt von neuem die Widerstände. Aus der Differenz der in beiden Fällen beobachteten Widerstände lässt sich den eben erörterten Complicationen Rechnung tragen. Die Versuche müssen mit verschieden dicken Drähten ausgeführt werden.

Vergleichung von Amylacetatlampe und glühendem Platin.

23) Nach diesen Bestimmungen wenden wir uns zur definitiven Auswerthung der Helligkeit der Amylacetatlampe in absolutem Maasse.

Hierbei müssen wir berücksichtigen, dass der Platindrath linear, die Amylacetatflamme dagegen flächenförmig erscheint, d. h. dass die von ersterem ausgehenden, den Spalt durchsetzenden Strahlen nur einen Theil des Objectives, die von der letzteren ausgehenden aber dasselbe ganz erfüllen, sobald die Flamme, wie bei unseren Versuchen, hinlänglich nahe dem Spalt steht.

Wie diesen Umständen in ihrem Einfluss auf die Helligkeit Rechnung zu tragen ist, ist in dem Folgenden ausgeführt.

a) Zunächst berechnen wir die auf die Längeneinheit des Spaltes von dem Platindrath aus gelangende Energiemenge.

Es sei h der Durchmesser des Diaphragmas im Collimatorfernrohr, welches das aus ihm austretende Strahlenbündel begrenzt, e sei sein Abstand von dem Spalt. r sei der Abstand des Drahtes von dem Spalt. Ferner sei die Dicke des Drahtes δ . Das von dem Diaphragma aus durch einen Punkt des Spaltes gezogene Strahlenbündel schneidet aus der Oberfläche des Drahtes eine Fläche aus, die projicirt auf die zur

Collimatoraxe senkrechte Meridianebene die Breite δ hat und eine Höhe γ , die sich aus der Proportion berechnet:

$$\gamma : \eta = h : e, \quad \gamma = \frac{\eta h}{e}.$$

Die hier auftretende Grösse h/e wurde in folgender Weise ermittelt.

In dem Abstände a von 35 cm vom Spalt wurde eine Scala senkrecht zur Axe des Collimatorfernrohres und der Längsrichtung des Spaltes aufgestellt und längs derselben ein Licht verschoben. Ein Beobachter sah vom Objectiv des Collimators aus nach dem Spalt und gab an, wann er bei seitlicher Stellung des Auges das Licht links und rechts nicht mehr sah. Der Abstand l dieser beiden Punkte war 2,2 cm, dann ist:

$$h/e = l/a = \frac{2,2}{35,0} = 0,063.$$

Nehmen wir in erster Annäherung das Cosinusetz¹⁾ als gültig für die Ausstrahlung an, so können wir die wirklich auf jeden Punkt des Spaltes strahlende halbcylindrische Oberfläche des Drahtes ersetzen durch das Rechteck $\gamma\delta = f$.

Es sei die von 1 qcm ausgestrahlte Energiemenge E , dann liefert die Fläche f insgesamt eine Energiemenge Ef .

Ist die Breite des Spaltes s , so fällt auf die Längeneinheit desselben ein Theil, der sich zu der Gesamtstrahlung verhält wie die der Längeneinheit entsprechende Spaltfläche

---

1) Die Gültigkeit des Cosinusetzes kann aus theoretischen Gründen wohl berechtigten Zweifeln unterworfen werden. Man leitet dasselbe bekanntlich in der Weise ab, dass man als strahlende Menge die in einem Parallelepiped enthaltene ansieht, dessen Basis die strahlende Fläche ist und dessen eine Kante das Stück der Verlängerung der untersuchten Strahlen bildet, welches gleich der Tiefe ist, aus der überhaupt noch Strahlen herauskommen. Die in diesem Parallelepiped gelegenen Theilchen sind es nun aber gar nicht, welche die in der betreffenden Richtung austretenden Strahlen liefern, da bei der Einführung derselben die Brechung aus Metall in Luft vernachlässigt worden ist, auf deren Existenz schon vor dem directen Nachweise durch Hrn. A. Kundt (Wied. Ann. 36. p. 825. 1889) die starke Polarisation des austretenden Lichtes hinwies. Weitere experimentelle Untersuchungen müssen den hieraus resultirenden Widerspruch zwischen Theorie und den das Cosinusetz bestätigenden Beobachtungen von Hrn. Möller (Wied. Ann. 26. p. 266. 1883) aufklären.

s . 1 zu der halben Oberfläche einer mit dem Radius η beschriebenen Kugel. (In die experimentell bestimmte Grösse E tritt nur die nach aussen und nicht die nach dem Inneren des Drahtes gestrahlte Energiemenge.) Dieser Bruchtheil ist $s/2\pi\eta^2$.

Es strahlt also auf die Längeneinheit des Spaltes von der Fläche f des glühenden Platindrahtes eine Energiemenge:

$$A = \frac{s}{2\pi\eta^2} Ef = \frac{\eta h}{e} \delta \frac{s}{2\pi\eta^2} E = \left(\frac{h}{e}\right) \frac{\delta \cdot s}{2\pi\eta} \cdot E.$$

Bei unseren Versuchen war:

$$h/e = 0,063, \quad \delta = 0,026 \text{ cm}, \quad \eta = 4,4 \text{ cm},$$

also:

$$A = 0,063 \cdot \frac{0,026}{2\pi \cdot 4,4} s \cdot E = 0,046 s \cdot E.$$

b) Wir berechnen jetzt einen analogen Ausdruck für die auf den Spalt gesandte Energie bei einer flächenförmig ausgedehnten Lichtquelle, wie der Amylacetatlampe oder der mit Natrium gefärbten Flamme des Bunsenbrenners, welche so nahe an dem Spalt steht, dass der durch das Diaphragma des Collimators und einen Punktes des Spaltes gelegte Kegel in seiner Verlängerung bis zur Flamme ganz von leuchtenden Theilchen erfüllt ist.

Der von dem Diaphragma ausgehende, durch einen Punkt des Spaltes gehende Kegel schneidet die Flamme in einem Kreise; befindet sich die Flamme im Abstände η' vom Spalt und ist δ' der Durchmesser des Kreises, so ist die strahlende Fläche:

$$\frac{\pi}{4} \delta'^2 = \frac{\pi}{4} \left(\frac{h}{e}\right)^2 \eta'^2.$$

Sendet ein Quadratcentimeter eine Energiemenge E' aus, so liefert unsere Fläche eine Energiemenge:

$$\frac{\pi}{4} \left(\frac{h}{e}\right)^2 \eta'^2 E'.$$

Von dieser gelangt wieder auf die Längeneinheit des Spaltes ein Bruchtheil $s/4\pi\eta'^2$. Wir müssen hier durch die ganze Kugeloberfläche dividiren, da die Natriumflamme für ihre eigenen Strahlen durchlässig ist. Es ist also die wirklich auf den Spalt fallende Energiemenge:

$$A' = \frac{s}{4\pi\eta'^2} \cdot \frac{\pi}{4} \left(\frac{h}{e}\right)^2 \eta'^2 E' = \frac{s}{16} \left(\frac{h}{e}\right)^2 E' = 0,0325 s E'.$$

Der Abstand η' fällt also aus dem Endresultat heraus, da die strahlenden Flächen wie die Quadrate der Abstände wachsen. Wir können sagen, dass die Grösse A' der von der gesammten Energie durch das Diaphragma gelangende Bruchtheil ist. Streng genommen müsste noch dem Umstände Rechnung getragen werden, dass die Flamme nicht ein von zwei parallelen, sehr grossen Flächen begrenzter Raum ist, sondern einen Cylinder darstellt. Indess sind die dadurch bedingten Vernachlässigungen gegenüber den sonst eintretenden Fehlerquellen verschwindend klein. Ferner ist vernachlässigt worden, dass der Spalt nicht ein Stück der Kugel ist, sondern auf einer Tangentialfläche liegt.

c) Für das Verhältniss der Energien, die von einer ausgedehnten Lichtquelle und einer linienförmigen schmalen auf den Spalt gelangen, erhalten wir demnach:

$$\frac{A'}{A} = 16 \left(\frac{h}{e} \right) \frac{2\pi\eta}{\delta} \frac{E'}{E} \quad \text{oder} \quad \frac{E'}{E} = 16 \left(\frac{e}{h} \right) \frac{\delta}{2\pi\eta} \frac{A'}{A}.$$

Bei den Dimensionen unseres Apparates wird im speciellen:

$$\frac{E'}{E} = 0,24 \frac{A'}{A}, \quad \text{also:} \quad E' = 0,24 \frac{A'}{A} \cdot E.$$

Das Verhältniss der Energie einer Lichtquelle mit continuirlichem Spectrum und der des Platindrahtes an einer bestimmten Stelle des Spectrums erhalten wir ohne weiteres aus den Ablesungen am Photometer. Wir haben oben gesehen, dass die Helligkeit des Platins 1,827 mal grösser ist, als die der Amylacetalampe für das Gelb in der Nähe der *D*-Linie. Also ist:

$$\begin{aligned} A/A' &= 1,827, \\ A'/A &= 0,547, \end{aligned}$$

und wir erhalten für die Energie der Flächeneinheit der Amylacetalampe, ausgedrückt in der des glühenden Platins für das Gelb:

$$E' = 0,24 \cdot 0,547 E = 0,13 E.$$

Vergleichung von Natriumflamme und glühendem Platin.

24) Nach dieser Bestimmung können wir weiter die Helligkeit der Amylacetalampe für das Gelb mit der einer

nach der Methode von Hrn. Ebert¹⁾ durch Natrium gefärbten Gasflamme und somit letztere auch mit der Helligkeit des Gelb des glühenden Platins vergleichen.

Wollen wir sodann das Verhältniss der allein den gelben Natriumlinien entsprechenden Strahlung der Natriumflamme und der Gesamtenergie der Strahlung des glühenden Platindrahtes ermitteln, so müssen wir zunächst das Verhältniss der letzteren zu der nur auf einen bestimmten Theil des Gelb kommenden Strahlung desselben ableiten.

Wir bedienen uns hierzu der Resultate von Mouton²⁾, indem wir, wohl mit Recht, annehmen, dass die Temperatur des Platindrahtes bei unseren absoluten Messungen der des Platindrahtes des Hrn. Mouton in der Bourbouzelampe nahe gleich war.

Wenn dies nicht genau der Fall ist und damit auch die Endwerthe nicht ganz richtig werden, so wird doch die Grössenordnung derselben hierdurch in keinem Falle geändert.

Um den Theil der ausgestrahlten Energie zu erhalten, der auf einen bestimmten, in der Nähe der *D*-Linie gelegenen Spectralbezirk kommt, wurde folgendermassen verfahren. Auf Papier wurde nach den Zahlen von Mouton die Curve gezeichnet, welche die Vertheilung der Energie als Function der Wellenlänge darstellt. Die Wellenlängen waren gemessen in 1μ , die Energien in einer beliebigen Einheit. Durch Division des Gewichtes g eines Stückes des Curvenpapiers

1) H. Ebert, Wied. Ann. **32**. p. 345. 1887.

2) Mouton, Compt. Rend. **89**. p. 295. 1879; Beibl. **3**. p. 868. 1879. Die folgende Berechnung geht selbstverständlich von der Annahme aus, dass wir in dem Bolometer oder der Thermosäule die gesamte ausgestrahlte Energiemenge erhalten oder dass die Bolometersubstanz auch noch die äussersten infrarothten Strahlen absorhirt. Es liesse sich das experimentell prüfen, wenn man die bolometrisch bestimmte Energiecurve vergliche mit der gesammten, durch Widerstand und Intensität gemessenen Energieausgabe. Ich hätte gern für den von mir zu Grunde gelegten Draht selbst die Energievertheilung bestimmt; bei den sehr ungünstigen Verhältnissen des Erlanger Instituts war dies leider bis jetzt nicht möglich; dasselbe ist so ausnehmend feucht, dass die Aufstellung von Steinsalzprismen u. dgl. zum Zwecke längerer Versuchsreihen unmöglich ist.

von bekannter Oberfläche durch das Gewicht G des von der Curve und der Abscissenaxe begrenzten Stückes ergab sich für den Bruchtheil der gesammten Energie, welcher der Flächeneinheit entspricht:

$$\alpha = \frac{g}{G}.$$

In unserem Falle war:

$$\alpha = 0,083.$$

Machen wir den Spalt so weit, dass er von homogenem Licht von der Wellenlänge λ beleuchtet im Spectrum eine der Wellenlängendifferenz Δ an dieser Stelle entsprechende Breite besitzt, und lassen wir ihn nun von weissem Licht bestrahlen, so erhält jeder Punkt an derselben Stelle Strahlen zwischen den Wellenlängen λ und $\lambda + \Delta$.

Ist die der Wellenlänge λ zukommende Ordinate in der Energiecurve y , die $\lambda + \Delta$ zukommende y_1 , so ist, da Δ stets klein ist, die von den Ordinaten y und y_1 , der Curve und der Abscissenaxe eingeschlossene Fläche den Inhalt:

$$F = \frac{y + y_1}{2} \cdot \Delta$$

und die ihr entsprechende Energie ist:

$$\alpha \cdot \frac{y + y_1}{2} \cdot \Delta.$$

Die Breite Δ des von der Natriumflamme beleuchteten Spaltes betrug bei unseren Versuchen 0,22 des Abstandes der Natrium- und Lithiumlinie im Spectrum; die Wellenlänge der Natriumlinie ist 0,59, die der Lithiumlinie 0,67. Auf jeden Punkt des Spectralbildes fallen dann Strahlen zwischen den Wellenlängen $\lambda = 0,59$ und $\lambda + \Delta = 0,59 + (0,67 - 0,59) \cdot 0,22 = 0,6076$. Ferner entsprechen den Abscissen 0,59 und 0,6076 die Ordinaten $y = 11,35$ und $y_1 = 13,33$, die oben erwähnte Fläche ist also:

$$F = \frac{11,35 + 13,33}{2} \cdot 0,0176 = \frac{24,68}{2} \cdot 0,0176.$$

Dieser Fläche entspricht aber ein Bruchtheil ξ der Gesamtenergie von:

$$\xi = 0,083 \cdot \frac{24,68}{2} \times 0,0176 = 0,00180 = \frac{1}{556}.$$

Haben wir also aus Messungen in unserem Apparat die dieser bestimmten Spaltbreite entsprechende Energie ermittelt, so ist es für die Natriumflamme die gesammte, für den Platindraht nur $\frac{1}{556}$ der gesammten ausgestrahlten Energie.

A' und A sind die gemessenen Helligkeiten der Natriumflamme und des Platindrahtes, bezogen auf die Amylacetatlampe; sie sind proportional den Quadraten der Cotangenten der Ablesungen am Photometer:

$$A' = \text{Const. ctg}^2 \alpha', \quad A = \text{Const. ctg}^2 \alpha,$$

wo die Constante bei A' und A denselben Werth hat. Daraus folgt:

$$\frac{A'}{A} = \frac{\text{ctg}^2 \alpha'}{\text{ctg}^2 \alpha},$$

also ist:
$$E' = 0,24 \frac{\text{ctg}^2 \alpha'}{\text{ctg}^2 \alpha} \cdot \xi \cdot E.$$

In unserem Falle war:

$$\alpha = 36^\circ 30', \quad E = 4,7 \quad \text{und} \quad \xi = \frac{1}{556}, \quad \text{so dass:}$$

$$E' = 0,24 \cdot \frac{4,7}{556} \frac{\text{ctg}^2 \alpha'}{\text{ctg}^2 36\frac{1}{2}} = 0,00203 \frac{\text{ctg}^2 \alpha'}{\text{ctg}^2 36\frac{1}{2}} \text{ cm g sec Cal.}$$

Gesamtemmissionsvermögen von 1 g Natrium in absolutem Maasse.

25) Um zunächst die Abhängigkeit der Lichtemission von der in der Volumeinheit enthaltenen Menge Natriumchlorid zu prüfen, wurden zwei Natriumchloridlösungen in der von Hrn. Ebert angegebenen Weise in einer Flamme in ganz gleicher Weise zerstäubt. Dieselben enthielten in 1 ccm, resp.

a) $M = 0,0304$ g Natrium, b) $M_1 = 0,0132$ g Natrium. Ihre Dichtigkeit ist fast Eins.

Dem Spalt gegenüber wurde eine Stelle der Flamme gebracht, wo sie im ganzen Querschnitt gleichförmig erscheint. Ihr Durchmesser ist daselbst 2 cm.

Die Ablesungen α' am Photometer und die entsprechenden $\text{ctg}^2 \alpha'$ waren bei

$$\begin{aligned} \text{a) } \alpha' &= 31^\circ, & \text{ctg}^2 \alpha' &= 2,770, \\ \text{b) } \alpha'_1 &= 42^\circ, & \text{ctg}^2 \alpha'_1 &= 1,233. \end{aligned}$$

Es verhält sich also sehr nahe:

$$M : M_1 = \text{ctg}^2 \alpha' : \text{ctg}^2 \alpha'_1,$$

nämlich: $0,0304 : 0,0132 = 2,770 : 1,233$.

Die Helligkeit wächst also nahe proportional dem Salzgehalt, wie das auch Hr. Gouy¹⁾ gefunden hatte.

Für Lösungen von Natriumcarbonat, die in der Volumeneinheit gleiche Mengen Natrium enthielten, wie die obigen Natriumchloridlösungen, fanden sich gleiche Helligkeiten.

26) Wir berechnen jetzt die Quantität Natrium, die bei der ersten dieser Lösungen die beobachtete Helligkeit und die entsprechende Energiemenge liefert.

Durch den Brenner gehen in einer Minute²⁾ 2100 ccm Gasmisch. Die Geschwindigkeit an dieser Stelle ist daher:

$$\frac{2100}{3,14 \cdot 1^2} = 670 \text{ cm.},$$

d. h. in jeder Minute geht eine Gassäule von 670 cm Länge am Spalt vorbei. In 30 Minuten wurden 1,025 g zerstäubt, also in einer Minute 0,034 g. In einer Säule von der Höhe von 1 cm und 2 cm Durchmesser sind also enthalten:

$$\frac{0,034}{670} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ g.},$$

und in 1 ccm: $\frac{5 \cdot 10^{-5}}{3,14} = 1,59 \cdot 10^{-5} \text{ g Flüssigkeitsstaub.}$

Entsprechend der gewählten Concentration enthält 1 ccm der Flamme:

$$4,8 \cdot 10^{-7} \text{ g Natrium.}$$

Wir berechnen nun die Natriummenge in einem Parallelepiped von der Höhe und Breite 1, also der Einheit der strahlenden Fläche, und der Flammendicke 2 cm als Tiefe, d. h. von 2 ccm; in ihm sind enthalten rund:

$$9,6 \cdot 10^{-7} \text{ g Natrium.}$$

Diese Menge von $9,6 \cdot 10^{-7} \text{ g Natrium}$ strahlt also die Energiemenge:

$$E' = 0,00203 \frac{\text{ctg}^2 31}{\text{ctg}^2 36\frac{1}{2}} = 0,00308 \text{ cm g sec Calorien}$$

in der Secunde aus.

1) Gouy, Ann. de Chim. et de Phys. (5) 18. p. 5. 1879.

2) Vgl. hierzu H. Ebert, Wied. Ann. 34. p. 83. 1888.

Das gesammte Emissionsvermögen des Natriums d. h. die von 1 g Natrium in den beiden gelben Linien in der Bunsen'schen Flamme ausgestrahlte Energiemenge beträgt demnach:

3210 g Calorien pro Secunde,
von denen bei der freilich nicht ganz richtigen Annahme gleicher Helligkeit der beiden Linien auf jede rund 1600 g Calorien pro Secunde kommen.

Ein Atom Natrium, das $1,7 \cdot 10^{-21}$ g wiegt, sendet in der Secunde aus:

$5,5 \cdot 10^{-18}$ g Calorien.

27) Wir fanden früher, dass 1 g Platin insgesamt $2,2 \cdot 10^4$ g Calorien in der Secunde ausstrahlt, jetzt finden wir, dass bei dem Natrium für die beiden isolirten Spectrallinien allein derselbe Werth $3,2 \cdot 10^3$ beträgt, also gar nicht so sehr viel weniger. Es ist gleichsam die ausgesandte Energie, die bei dem Platin über das gesammte Spectrum vertheilt ist, bei dem Natrium in den beiden Linien zusammengedrängt. Zu der Energie der gelben Strahlen kommen beim Natrium übrigens noch diejenigen der nach den Versuchen von Hrn. Ed. Becquerel¹⁾ vorhandenen infrarothern Strahlen, sodass das gesammte Emissionsvermögen des Natriums für alle Strahlengattungen zusammen grösser ist, als $3,2 \cdot 10^3$.

Wahres Emissionsvermögen von 1 g Natrium, Vergleichung mit dem des Platins. Anwendung des Kirchhoff'schen Satzes.

28) Aus den Daten für das gesammte Emissionsvermögen des Natriums und den Breiten der Natriumlinien können wir das wahre Emissionsvermögen für die Einheit der Breite im Spectrum (vgl. p. 193) erhalten für 1 g Natrium.

Wir brauchen dazu nur die ausgesandte Energie zu dividiren durch die Breite einer Natriumlinie; diese ist nach Versuchen mit einem Gitter (siehe unter 32 p. 218) $\frac{1}{4}$ des Abstandes der Mitten der beiden Natriumlinien, also $0,15 \mu\mu$. Das wahre Emissionsvermögen ist also, wenn wir für die Wellenlänge als Einheit $1 \mu\mu$ zu Grunde legen:

$$s_{\text{Na}} = \frac{1600}{0,15} = 10700,$$

1) Ed. Becquerel, Compt. rend. 99. p. 374. 1884; Beibl. 8. p. 819. 1884.

d. h. 1 g Natrium würde in einem Spectralbezirk von der Breite von $1 \mu\mu$ in 1 Secunde 10700 g Cal. oder rund $1,1 \cdot 10^4$ aussenden, wenn auf diesem ganzen Bereich die Helligkeit die gleiche wäre.

29. Wir können ferner das wahre Emissionsvermögen des Natriumdampfes mit dem des festen Platins vergleichen. Wie oben p. 210 ergibt sich, da die Ordinate der Energiecurve des Platins an der der Natriumlinie entsprechenden Stelle 11,35 ist, die innerhalb des Spectralbereiches von der Breite $1 \mu\mu$ vom Platin ausgestrahlte Energie E :

$$\xi E = 0,083 \cdot 11,35 \cdot 0,001 \cdot E = 9,4 \cdot 10^{-5} E.$$

Also sendet (vgl. p. 203) 1 g Platin in diesem Bereich aus $9,4 \cdot 10^{-5} \times 2,2 \times 10^4 = 2,1$ Cal. Das Verhältniss der wahren Emissionsvermögen von Natrium s_{Na} und Platin s_{Pt} ist also pro Gramm:

$$\frac{s_{Na}}{s_{Pt}} = \frac{1,1 \cdot 10^4}{2,1} = 5 \cdot 10^3.$$

Das des Natriums ist also weit grösser als das des Platins.

30) Eine Platinschicht von 1 qcm Oberfläche und 10^{-5} cm Dicke, die $2 \cdot 10^{-4}$ g Platin enthält, ist fast undurchsichtig.

Nach dem Kirchhoff'schen Gesetz müsste demnach eine Schicht von Natriumdampf, die bei gleicher Oberfläche entsprechend dem grösseren Emissionsvermögen für ihre eigenen Strahlen weniger Substanz enthielte, ebenfalls undurchsichtig sein, d. h. eine Schicht, die pro Quadratcentimeter enthält:

$$\frac{2 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^3} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ g Na.}$$

In der von uns untersuchten Natriumflamme sind in einer Schicht von 1 qcm Oberfläche vorhanden $6,9 \cdot 10^{-7}$ g, also etwa zwanzigmal so viel, als zur Erzeugung einer eben-solchen Undurchsichtigkeit wie bei dem Platin erforderlich sein müsste. Es müsste also, falls das Kirchhoff'sche Gesetz hier anwendbar wäre, die Flamme für die gelben Strahlen ganz undurchlässig sein. Wirklich zeigt sich bei einer solchen Flamme eine Umkehrung, d. h. in der Mitte

jeder der hellen Natriumlinien tritt eine dunkle auf, wenn ein weisser Lichtstrahl dieselbe durchsetzt, indess ist doch die Absorption wohl nicht so gross, als man nach dem Kirchhoff'schen Satze erwarten sollte, da die dunkle Linie auf die Mitte allein beschränkt ist. Demnach würden in der Natriumflamme Luminescenzphänomene neben den gewöhnlichen Leuchtphänomenen auftreten. In der That spielen sich ja auch äusserst verwickelte chemische Processe in einer solchen Flamme ab, weitere Versuche sollen dies genauer aufklären.

Directe Vergleichung des gesammten und wahren Emissionsvermögens von Platin und Natrium.

31) Hieran anschliessend, wurde noch eine Versuchsanordnung benutzt, die bei späteren Untersuchungen mehrfach Anwendung finden soll.

Es wurde in ein und derselben Flamme Natrium zerstäubt, und ein Platindraht zum Glühen erhitzt und die Helligkeit beider mit derjenigen der Amylacetatlampe verglichen.

Dazu diente folgender Apparat Fig. 3. In dem Inneren eines Ebert'schen Brenners¹⁾ *B* war bei *a* ein dünner, 0,26 mm dicker Platindraht befestigt; er hat also dieselbe Dicke, wie der früher untersuchte, der durch den Strom erhitzt wurde; an seinem oberen Ende war er an einem kleinen Haken befestigt, welcher an dem einen Arm eines um dessen hoch- und niederzustellende horizontale Axe *e* drehbaren Hebels *cd* angehängt war. Derselbe wurde auf der anderen Seite durch das Gewicht *f* belastet, um den Draht beim Glühen zu strecken.

Zunächst wurde nur Wasser zerstäubt, die Flamme war farblos und man mass die Helligkeit des Platindrahtes. Sollte dann das Natrium untersucht werden, so wurde der Draht durch eine kleine Drehung am Statif aus dem Gesichtsfeld herausgedreht, die Natriumlösung zerstäubt und für diese die Messungen angestellt.

Dieselben ergaben, dass das Verhältniss der Helligkeit des Platindrahtes zu der der Natriumflamme fast das gleiche

---

1) H. Ebert, Wied. Ann. 32. p. 345. 1887.

war, wie bei den früheren Versuchen, bei denen der Draht durch den Strom zum Glühen erhitzt wurde. Eine Mittheilung der Einzelwerthe hat hier zunächst keine Bedeutung.

In ganz derselben Art wurden Versuche mit Lösungen von Strontiumchlorid, das ein Bandenspectrum liefert, angestellt, und zwar wurden den obigen Natriumchloridlösungen äquivalente zerstäubt. Dabei ergab sich die gesammte Helligkeit von derselben Ordnung wie die der Natriumflamme, was sich schon aus der sehr starken Färbung der Flamme schliessen lässt.

Hier vertheilt sich also nahe dieselbe gesammte ausgestrahlte Energie auf eine Reihe von Banden.

32) Wir wollen nun noch das Verhältniss des wahren Emissionsvermögens zweier Lichtquellen bestimmen. Dazu stellen wir folgende Betrachtungen an.

Haben wir eine schmale Spectrallinie, deren Grenzwellenlängen λ_1 und λ_2 sind, und untersuchen dieselbe zunächst mit einem Spectralphotometer von *geringer* Dispersion, so erscheint sie im Spectrum so breit wie der Spalt. Die Dispersion sei so gewählt, dass den beiden Rändern des Spaltes im Spectrum Stellen entsprechen λ und $\lambda + \Delta$. Vergleichen wir dann mittelst dieses Spectralphotometers die Helligkeit der Spectrallinie λ und eines continuirlichen Spectrums, so fallen auf jede Stelle in dem Bilde des Spaltes, welches dem Linienspectrum entspricht, Strahlen zwischen λ_1 und λ_2 , in dem Bilde des Spaltes, welches das continuirliche Spectrum hervorruft, Strahlen, die zwischen λ und $\lambda + \Delta$ gelegen sind. Sind die der Wellenlänge λ entsprechenden ausgesandten Intensitäten in beiden Fällen bez. i' und i'' , so sind die Gesammtintensitäten J_1 und J_2 im ersten und im zweiten Bild:

$$J_1 = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i' d\lambda \quad \text{und} \quad J_2 = \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta} i'' d\lambda.$$

Die Grössen i' und i'' sind proportional dem wahren Emissionsvermögen; das Verhältniss der Intensitäten ist daher:

$$V = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i' d\lambda : \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta} i'' d\lambda.$$

Im einfachsten Fall können wir annehmen, dass i' und i'' constant sind, d. h. dass die Spectrallinie zwischen λ_1 und λ_2 , ebenso wie das continuirliche Spectrum zwischen λ und $\lambda + \Delta$ überall die gleiche Helligkeit besitzen, dann ist:

$$V = \frac{i'}{i''} \cdot \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\Delta}.$$

Das beobachtete Intensitätsverhältniss ist also proportional dem Verhältniss der wahren Emissionsvermögen, multiplicirt mit $(\lambda_2 - \lambda_1)/\Delta$.

Wir können i'/i'' direct bestimmen, wenn wir mit einem Spectralphotometer beobachten, welches eine *so grosse* Dispersion besitzt, dass auch die Linie als continuirliches Band auftritt, denn dann erscheint von homogenem Licht beleuchtet der Spalt in einer Breite, die beträchtlich kleiner ist als das Spectralbild der Linie, sie verhält sich wie ein Stück eines continuirlichen Spectrums; an Stelle von $\lambda_2 - \lambda_1$ tritt Δ und zwar um so genauer, je grösser die Dispersion ist und das im Apparat gemessene Helligkeitsverhältniss ist i'/i'' selbst.

Um nun für eine Natriumflamme und die Amylacetatlampe das Verhältniss von i'/i'' zu finden, wurde folgende Anordnung getroffen. Der Spectralapparat bestand aus zwei, Hrn. Ebert gehörenden, Fernrohren und einem ebenen Rowland'schen Gitter. Das Collimatorfernrohr war mit einer symmetrisch zu verengenden Spaltvorrichtung versehen, hatte eine Oeffnung von 65 mm und eine Focallänge von 1 m, das Beobachtungsfernrohr eine Oeffnung von 75 mm und eine Focallänge von 1 m. Das Gitter hat eine getheilte Fläche von 46×36 mm und zeichnet sich durch sehr grosse Definition aus. Der Spalt wurde sehr eng gemacht.

Zu den Helligkeitsbestimmungen wurde vor die eine Hälfte des Spaltes ein totalreflectirendes Prisma gestellt; auf die unbedeckte Spectralhälfte fiel das von einer Bogenlichtlampe kommende Licht, nachdem es zwei gegeneinander verstellbare Nicol'sche Prismen durchsetzt hatte. Durch das totalreflectirende Prisma gelangte das von einer Natriumflamme, bez. einer Amylacetatlampe ausgesandte Licht in den Apparat. Man brachte zunächst die Natriumflamme vor dasselbe, stellte auf die stark verbreiterten Natriumlinien des vierten Gitterspectrums durch Drehen des Gitters

ein und schwächte das Spectrum der Bogenlichtlampe so lange durch Drehen des einen Nicols, bis dasselbe an der Stelle der Natriumlinie gerade so hell erschien wie diese selbst.

Dann ersetzte man die Natriumflamme durch die Amylacetatlampe und stellte auf das Gelb des ersten Beugungsspectrums ein. Da das Licht der electrischen Lampe hierbei sehr viel heller als das der Amylacetatlampe erschien, so wurde ersteres durch Rauchgläser von bekanntem Schwächungscoefficienten weiter geschwächt, bis die Helligkeit in beiden Spectren gleich gross war. Eine directe Vergleichung des Amylacetatlampenlichtes mit dem Licht der Natriumlampe im vierten Spectrum war deshalb nicht möglich, weil die Helligkeit des ersteren im vierten Spectrum bis gerade an die Sichtbarkeitsschwelle erniedrigt war. Da aber für alle continuirlichen Lichtquellen der Grad der Schwächung beim Uebergang von einem Spectrum zu einem andern der gleiche ist, und alle continuirlichen Spectren in gleichem Maasse verbreitert werden, so muss das Helligkeitsverhältniss von Amylacetat zu Bogenlicht in den Spectren verschiedener Ordnung dasselbe sein. Ein einfacher Versuch bestätigte dies auch. War im ersten Spectrum durch Einschalten der Rauchgläser eine gleiche Helligkeit des Bogen- und Amylacetatlichtes erzeugt, so blieb dieselbe auch bestehen, wenn man zum zweiten und dritten überging.

Die Vergleichung der Helligkeiten von Bogenlicht- und Amylacetatlampe fand übrigens an einer ein wenig vom Gelb nach dem Grün zu liegenden Stelle statt, um nicht durch das im Flammenbogen enthaltene Natriumlicht gestört zu werden.

Die Versuchsergebnisse sind die folgenden:

Die Breite einer jeden der Natriumlinien ergab sich zu $\frac{1}{4}$ des Abstandes der Mitten derselben. Die Helligkeit fällt von der Mitte zunächst schnell ab, dann aber sehr langsam und am Rande wieder schneller. Die Messungen wurden etwa in einem Abstände von dem Rande gleich $\frac{1}{4}$ der Breite angestellt.

Nachdem die Helligkeit der Bogenlampe zunächst durch Drehen der Nicols gleich der der Natriumflamme gemacht worden ist, musste diese noch auf $\frac{1}{34}$ abgeschwächt werden, damit sie so hell wie die Amylacetatlampe erscheint. Die

Helligkeit unserer Natriumlampe ist also für Strahlen, die etwa um $\frac{1}{4}$ der Breite der Natriumlinie von ihrem Rande entfernt sind, 34 mal grösser, als die der Amylacetatlampe an der entsprechenden Stelle.

Wir können jetzt aber auch die obige Gleichung auf die Versuche von p. 212 anwenden, bei denen die Helligkeit der Amylacetatlampe mit der der Natriumflamme verglichen wurde. Wir beziehen i' auf das Natrium, i'' auf die Amylacetatlampe.

Bei den Natriumdoppellinien ist die Breite einer jeden $\frac{1}{4}$ des Abstandes der Mitten von beiden, also die Gesamtbreite beider zusammen $\frac{1}{2}$ dieses Abstandes, der Abstand der Mitten ist bekanntlich $0,0006 \mu$, demnach ist die Grösse $\lambda_2 - \lambda_1 = 0,0003 \mu$, ferner ergab sich $V = 2,7$, als $d = 0,0176 \mu$ (p. 210) war, es ist also:

$$\frac{i'}{i''} = 2,77 \times \frac{0,0176}{0,0003} = 162.$$

Die directe Bestimmung ergab für eine Stelle etwa $\frac{1}{4}$ von dem Rande der schwächsten Linie $i'/i'' = 34$.

Aus dem Unterschied der beiden Zahlen, die der Grössenordnung nach zusammenfallen, ergibt sich, dass die obige Annahme über die Vertheilung der Helligkeit nicht streng richtig ist, sondern dass die Helligkeit in der Natriumlinie nach der Mitte sehr schnell ansteigt, was auch durch den directen Augenschein bestätigt wird. Darauf weist ferner die Möglichkeit hin, dass trotz der Breite der Spectrallinien Interferenzen mit Gangunterschieden bis zu mehr als 100 000 Wellenlängen auftreten können, wie sie von verschiedenen Seiten beobachtet sind etc.

Allgemeine Betrachtungen über wahres und gesamtes Emissionsvermögen von Spectrallinien.

33) Anknüpfend an diese Untersuchungen möchte ich, ehe ich zur Besprechung der Berechnung des Leuchtenergieinhaltes übergehe, noch auf einige Fragen aufmerksam machen, bei denen der Unterschied zwischen dem gesammten und wahren Emissionsvermögen oder den ihnen entsprechenden Helligkeiten im sichtbaren Spectrum in Betracht kommt.

Besonders deutlich tritt der Unterschied zwischen wahrer

und gesammter Helligkeit hervor bei einer Vergleichung von Bandenspectren, wie sie etwa die Halogenverbindungen der Erdalkalimetalle, und den Linienspectren, wie sie die Alkalimetalle selbst zeigen. Die gesammte Emission in den Banden- und Linienspectren ist, wie oben erwähnt, nahezu dieselbe, die wahre der Linienspectren aber eine sehr viel grössere als die der Bandenspectren, denn bei einer Dispersion, die die Banden bereits zu continuirlichen, relativ lichtschwachen Streifen auszieht, sind die Linien noch scharf und hell. Hat man weiter in demselben Spectrum helle und weniger helle Linien, so brauchen letztere noch durchaus nicht einer kleineren wahren Emission zu entsprechen, wenn nicht die helleren auch die schmäleren sind. Diese beiden Umstände kommen z. B. bei der Umkehrung von Linien sehr in Frage, da die Absorption der wahren Emission entspricht.

Eine Vergleichung der Helligkeiten von Linien in Spectren, bei denen die Dispersion nicht bis zur Verbreiterung derselben fortgeführt ist, kann uns ferner über die wahren Emissionsvermögen und die damit zusammenhängenden Bewegungsprocesse nur sehr wenig lehren, höchstens so viel, dass an der einen Stelle des Spectrums im ganzen eine grössere Bewegungsenergie vorhanden ist, als an einer anderen. Dies gilt z. B. für die Untersuchungen von Hrn. Lagarde¹⁾ über die gesammte Helligkeit der Wasserstofflinien. Die Steigerung der Helligkeit in den einzelnen Linien bei stärkeren Entladungen kann ebensowohl durch eine Verbreiterung der Linien, also durch ein Hinzutreten neuer Schwingungen zu den ursprünglichen, wie durch eine Steigerung der wahren Helligkeit, also durch eine Vermehrung der Energie der vorhandenen Schwingungen, hervorgerufen werden.

Ermittelung des Leuchtenergieinhaltes.

34) Aus den gefundenen Werthen für die Energien in absolutem Maasse wollen wir versuchen, den Leuchtenergieinhalt L zu bestimmen, der die Leuchtbewegungen bedingt. Nach p. 192 ist $L = E_0/b$, wo E_0 die in der Zeiteinheit ausgesandte Energie bezeichnet (dort steht statt E_0 i_0), falls der Zu-

1) H. Lagarde, Ann. de chim. et de phys. (6) 4. p. 248. 1885.

stand des Körpers während derselben der gleiche bleibt, wie am Anfang. E_0 ist bereits durch die im obigen mitgetheilten Messungen ermittelt. Wir müssen ferner die Grösse b kennen, welche die Schnelligkeit des Abklingens eines den licht-erregenden Ursachen entzogenen Körpers bedingt.

Die Grösse b erhalten wir offenbar, wenn wir die Intensitäten J_t und J_0 , denen die ausgesandten Energien proportional sind, zu einer Zeit Null und einer Zeit t kennen, nach der Gleichung:

$$J_t = J_0 e^{-bt} \quad \text{oder} \quad b = \log(J_0/J_t)/(t \log e).$$

Zu dieser Berechnung sind natürlich solche Erscheinungen nicht zu verwenden, bei denen wohl eine allmählich verminderte Lichtemission statthat, aber die Abnahme der Helligkeit nicht allein durch die Abnahme der Leuchtbewegungen bedingt ist, sondern die ausgestrahlte Leuchtenergie zum Theil wieder durch andere Prozesse ersetzt wird.

Dies findet statt bei einem infolge einer Temperaturerhöhung glühenden Körper, der sich durch Strahlung allmählich abkühlt. Denn bei seiner Abkühlung verlieren zwar zunächst die Molecüle durch Strahlung einen Theil der Energie ihrer schwingenden Bewegungen, sinkt aber die Energie der Leuchtbewegung unter den der betreffenden Temperatur entsprechenden Betrag, so wird bei den Zusammenstössen ein Theil derselben aus der Energie der translatorischen Bewegung wieder ersetzt.

Absorbirt ferner der Körper viel Licht, und ist die benutzte Schicht so dick, dass nicht seine sämtlichen Molecüle nach aussen Strahlen aussenden können, so wird durch Leitung ein Theil der Energie der inneren heisseren, nicht strahlenden Schichten den äusseren, kälteren, durch Strahlung sich abkühlenden zugeführt. In diesen Fällen geht also nicht nur die in Form von Leuchtbewegungen enthaltene Energie verloren, sondern die gesamte Wärmemenge, die dem Körper durch Erwärmen von der Temperatur der Umgebung zu einer anderen höheren zugeführt worden war. Messungen der Abkühlungszeiten, die sich z. B. bei einer Glühlichtlampe von heller Weissgluth bis zur Dunkelheit zu 1,2 Secunden, bei einem weissglühenden 0,3 mm dicken Platindraht zu circa

8 Secunden ergaben, können wir daher nicht ohne weiteres zur Bestimmung unserer Grösse b verwenden.

Untersuchung der Balmain'schen Leuchtfarbe.

35) Processe, bei denen man eine Aussendung infolge der vorhandenen Leuchtbewegung allein, ohne solche secundäre Umstände, vermuthen könnte, sind die Phosphorescenzerscheinungen. Ich habe daher zunächst untersucht, wie weit diese Annahme bei den gewöhnlichen phosphorescirenden Körpern, z. B. den Schwefelcalciumverbindungen, mit den Versuchsergebnissen über das Abklingen der Helligkeit übereinstimmt. Gleichzeitig wurde ermittelt, wie viel von der eingestrahnten Energie wieder als Licht ausgesandt wird.

Als phosphorescirende Substanz diente Balmain'sche Leuchtfarbe, welche dadurch in Plattenform gebracht wurde, dass man ihr Pulver mit wässriger Gelatine anrührte und die Mischung auf Glasplatten, die mit einem Papierrand versehen waren, eintrocknen liess. Man erhielt so sehr schöne homogene, dünne Blättchen, die ausgezeichnet phosphorescirten.

Zu den Versuchen wurde folgende Anordnung getroffen. Die von einer Schuckert'schen Bogenlichtlampe L (Fig. 4) kommenden Strahlen fielen auf den Spalt S eines Spectralapparates, die Collimatorlinse C machte sie parallel, dann durchsetzten sie ein Prisma P und eine achromatische Linse A von 1 m Brennweite, welche auf einem zweiten Spalt S_1 ein reelles Spectrum entwarf (das Beobachtungsfernrohr war zur Seite gedreht). Aus diesem Spectrum wurde durch S_1 der besonders stark erregende Theil im Ultraviolett ausgeblendet. Die ihm entsprechenden Strahlen fielen dann auf eine unter 45° gegen den Gang der Strahlen geneigte Platte B von Balmain'scher Leuchtfarbe, die selbst auf einer Glasplatte G befestigt war. Aus dem nach allen Seiten ausgehenden Phosphorescenzzichte wurde durch eine kleine Oeffnung ω in einer Blende Q , die den durch S_1 einfallenden Strahlen parallel stand, ein Strahlenkegel ausgeschnitten, den eine Linse L_1 parallel machte. Das Objectiv O eines Zöllner'schen Astrophotometers erzeugte ein scharfes Bild der kleinen Blende, falls diese belichtet wurde. Hat man die Leuchtfarbe zum Phosphoresciren gebracht, so erscheint in dem

Gesichtsfelde des Photometers neben den in ihm erzeugten Vergleichssterne ein scharfes Bild der Blende. Letzteres wird mit ersteren durch das Colorimeter zunächst auf gleiche Farbe und dann bei den Messungen auf gleiche Helligkeit gebracht.

Nach Einstellung der übrigen Theile des Apparates wurde die Platte von Balmain'scher Leuchtfarbe, die lange Zeit im Dunkeln gelegen hatte und selbst im ganz dunklen Zimmer keine Spur von Leuchten mehr zeigte, bei dem Scheine einer nicht merklich erregenden kleinen Ableselampe an ihre Stelle gebracht. Das Licht der electrischen Lampe war durch einen unmittelbar vor die Sammellinse derselben gesetzten Schirm vollkommen abgeblendet. Während dann nach dem Schlag eines Secundenpendels ein Beobachter während einer bestimmten Zeit den Schirm von der Lampe fortnahm und dadurch auf die Leuchtfarbe eine bestimmte Lichtmenge fallen liess, sass der andere vor dem Photometer mit geschlossenen Augen. Sobald der Schirm wieder vorgeschoben war, stellte der letztere möglichst schnell das Photometer so ein, dass die Vergleichsterne und die Leuchtfarbe gleich hell erschienen. Die Zeit, zu der diese Einstellung vollendet war, wurde an einem Chronoskop abgelesen. Diese Einstellungen wurden zu Beginn der Versuche, wo die Helligkeit sich schnell änderte, in kleinen, später, wenn die Aenderungen in der Helligkeit langsam erfolgten, in grösseren Intervallen wiederholt. Um auch in den ersten Secunden nach dem Absperren des erregenden Lichtes die Helligkeit des Phosphoreszenzlichtes möglichst genau ermitteln zu können, wurde die entsprechende Stellung des Nicols am Photometer durch Vorversuche angenähert aufgesucht und dann bei den definitiven Messungen nur die letzte feinste Einstellung schnell vorgenommen. Die Intensitäten i sind infolge der Wahl des Nullpunktes am Photometer (die Vergleichssterne sind für $\alpha=0$ dunkel) proportional mit $\sin^2 \alpha$; wir setzen $i = 10^3 \sin^2 \alpha$.

Es wurde zunächst 1 Secunde belichtet; dann ergaben sich zu den Zeiten z folgende Winkelablesungen α an dem mit dem drehbaren Nicol verbundenen Kreise des Zöllner'schen Photometers:

Reihe I.

t	4''	20''	40''	1' 3''	1' 30''	3'	4'
α^0	9,6	5,0	3,7	3,2	2,5	1,8	1,8
i_1	27,8	7,6	4,2	3,1	1,9	1,0	1,0

Darauf wurde 3 Minuten belichtet. Es war:

Reihe II.

t	3''	15''	25''	40''	55''	1' 10''	1' 40''	2'	3'	4'	5'
α^0	24,8	17,1	12,2	8,2	7,3	6,4	5,4	4,7	4,1	3,6	3,6
i_2	17,5	86,5	44,7	20,5	16,1	12,4	8,9	6,7	5,1	3,9	3,9

Diese Zahlen, sowie zahlreiche andere und eine graphische Darstellung der Intensitäten als Function der Zeit zeigen, dass der Abfall von einer bestimmten Helligkeit ab bei einem Blättchen von der Dauer der vorhergehenden Belichtung abhängt. Ist diese nur sehr kurz, etwa 1 Sec. gewesen, so ist der Abfall sehr viel schneller, als wenn die Belichtung längere Zeit angehalten hat, oder sehr intensiv gewesen ist. Bei der Reihe I mit kurzer Belichtung sinkt z. B. die Helligkeit von 27,8 bis 7,6 in 16 Secunden, bei der Reihe II mit langer Belichtung sinkt die Helligkeit von 20,5 bis 8,9 in 60 Secunden etc.

Bei einem *unveränderlichen* Körper, der zum Glühen erhitzt ist, etwa einem glühenden Platindraht, muss die Aenderung der Helligkeit, die von irgend einer Helligkeit J an beobachtet wird, unabhängig sein von der maximalen Helligkeit, die z. B. der Körper hatte, ehe er bei der Abkühlung durch die Helligkeit J hindurchgeht. Die Erscheinungen bei der Leuchtfarbe entsprechen also nicht einer einfachen Aussendung der vorhandenen Leuchtbewegung des Körpers. Wir können also Versuche an Balmain'scher Leuchtfarbe oder an analogen Körpern nicht zur Bestimmung der Grösse b verwenden.

Versuchen wir, diese Erscheinungen zu erklären, so können wir folgende Annahme machen.

Das auffallende Licht ruft chemische Modificationen in den phosphorescirenden Körpern hervor, die nachher wieder im umgekehrten Sinne durchlaufen werden und dabei eine Lichtentwicklung hervorrufen. Die zunächst an der Oberfläche chemisch veränderte Substanz würde diejenigen Strahlen, welche von der ursprünglichen Modification absorbiert werden, hindurch-

lassen und so immer tiefere Schichten der Wirkung derselben zugänglich machen, gerade ebenso wie z. B. bei dem Quecksilberjodid die gelbe Modification für andere Strahlen durchlässig ist, als die rothe und umgekehrt. Analoge Fälle finden sich bei den verschiedenen Modificationen des Phosphors und Selens etc.

In Bezug auf die chemischen Veränderungen dürfte die Anschauung wahrscheinlich sein, dass das Schwefelcalcium etc. in zwei Modificationen, einer stabilen und einer labilen *A* und *B*, bestehen kann¹⁾. Die Modification *A* wird durch Absorption gewisser Strahlen in die Modification *B* verwandelt, welche allmählich unter Lichtentwicklung sich in *A* zurückverwandelt; je mehr Molecüle *B* in der Volumeneinheit vorhanden sind, um so mehr verwandeln sich auch in der Zeiteinheit in *A*. Da mit stärkerer oder länger dauernder Belichtung die Helligkeit des Phosphorescenzlichtes steigt, so müssen dabei mehr Molecüle *A* in die Modification *B* übergeführt worden sein und nachher entsprechend mehr Molecüle *B* sich unter Lichtentwicklung zurückbilden. Der Abfall der Helligkeit muss also bei derselben Versuchsreihe zuerst schnell und dann immer langsamer erfolgen, indem die Zahl der noch vorhandenen Molecüle *B* immer kleiner und kleiner wird.

Da die Substanzen schon während der Belichtung phosphoresciren, so muss die Rückbildung auch während derselben vor sich gehen.

Bei andauernder constanter Belichtung bildet sich ein Grenzzustand aus, bei dem die Zahl der Molecüle der Modification *B*, die sich in *A* zurückverwandeln, gleich wird derjenigen, die neu aus *A* entstehen. So lange die Dauer der Belichtung kürzer ist als diejenige, bei der ein Grenzzustand erreicht ist, ruft eine Steigerung der Dauer eine Vermehrung der umgelagerten Molecüle hervor. Die durch die Umwandlung der Molecüle *B* in die Molecüle *A* bedingte Lichtentwicklung wird daher auch entsprechend länger anhalten.

---

1) Es ist nicht ausgeschlossen, ja wahrscheinlich, dass die Balmain'sche Leuchtfarbe aus einem Gemisch von Körpern besteht, denen je zwei Modificationen entsprechen. Die Betrachtungen bleiben dann dieselben.

Wir haben also einen ganz analogen Fall wie bei der Dissociation unter dem Einfluss der Wärme, die bei einem bestimmten Gleichgewichtszustand ein Ende zu erreichen *scheint*, das dadurch bedingt ist, dass die Zahl der zersetzten Moleküle gleich der Zahl der sich bildenden ist. Wie bei den phosphorescirenden Körpern eine zunehmende und abnehmende Lichtzufuhr wirkt, so wirkt in diesem Falle eine Temperaturerhöhung und eine Abkühlung. Wir können also die bei den Dissociationserscheinungen gültigen Schlüsse auf unsere Vorgänge übertragen.

Mit diesen theoretischen Erörterungen stimmen die Versuchsergebnisse überein und zwar zunächst der Verlauf der bei den Messungen erhaltenen Zahlen.

Ist etwa x die Menge der Modification B in der Volumeneinheit, so gilt die Gleichung:

$$-i = c \frac{dx}{dt} = -acx,$$

wo i die Helligkeit, a und c Constanten sind; c gibt an, eine wie grosse Helligkeit sich entwickelt, wenn in der Zeiteinheit die Menge 1 sich umwandelt, während a caeteris paribus die Schnelligkeit der Umwandlung bestimmt.

Durch Integration erhalten wir $x = Ce^{-at}$, wo C eine Integrationsconstante ist, welche der Anfangsintensität proportional ist. Sie selbst hängt davon ab, wie viel Moleküle A in B zur Zeit $t = 0$ überhaupt umgewandelt sind; dann wird:

$$-i = c \frac{dx}{dt} = -acCe^{-at},$$

die Helligkeit muss sich also nach einer Exponentialfunction ändern, was auch angenähert der Fall ist.

Die Grösse acC bedeutet die zur Zeit $t = 0$ vorhandene Helligkeit. Für zwei verschiedene Versuchsreihen ändert sich nur die Constante C , und nimmt etwa die Werthe C_1 und C_2 an. Das Verhältniss der Intensitäten i_1 und i_2 zu beliebigen gleichen Zeiten t ist also:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{C_1}{C_2} \frac{ac}{ac},$$

folglich gleich demjenigen zur Zeit Null, also constant.

Beobachten wir zu irgend einer Zeit bei zwei Versuchsreihen Helligkeiten, die sich wie $p:1$ verhalten, so verwandeln sich im ersteren Falle p -mal so viel Molecüle B in A , als im zweiten Falle. Dasselbe muss nach den obigen zu allen folgenden gleichen Zeiten der Fall sein. Die in zwei Versuchsreihen zu gleichen Zeiten beobachteten Helligkeiten i_1 und i_2 müssen also in der That stets in demselben Verhältnisse zu einander stehen.

Interpoliren wir aus den oben gegebenen Daten für die Zeiten t die Helligkeiten i_1 und i_2 in den Versuchsreihen I und II , so ergeben sich die in der folgenden Tabelle angegebenen Werthe von i_2/i_1 .

t	4''	15''	25''	40''	1'
i_1	27,8	13,3	6,2	4,2	3,2
i_2	168	86,5	44,7	20,5	14,8
i_2/i_1	6,0	6,5	7,2	5,0	4,7

Das Verhältniss i_2/i_1 ist so constant, wie dies bei den immerhin schwierigen Beobachtungen zu erwarten ist. Während die Helligkeit auf $1/9$ des ursprünglichen Werthes sinkt, schwankt das Verhältniss i_2/i_1 zwischen 6,0, 7,2 und 4,7 hin und her. Wird die Helligkeit klein, so häufen sich die Schwierigkeiten der Beobachtung und damit die Unsicherheiten der Bestimmung.

Aus dieser Anschauung, dass die Umwandlung einer Modification B in eine andere A die Phosphorescenz liefert, erklärt sich auch, wie durch einige Strahlen des Spectrums zunächst die Phosphorescenz zwar lebhafter gemacht, aber ihre Dauer abgekürzt wird. Es sind offenbar die von der Modification B absorbirten Strahlen, welche dadurch, dass sie eben die Molecüle von B erregen, die Umwandlung derselben unter lebhafterer Lichtentwicklung beschleunigen.

Hierin liegt die Erklärung für folgende Erscheinung. Hr. H. Becquerel¹⁾ bestimmte einerseits die Wellenlängen $\lambda_1 \lambda_2 \dots$ derjenigen Strahlen im Violett, welche bei verschiedenen Schwefelverbindungen der Erdalkalimetalle, die ja analog zusammengesetzt sind, die Phosphorescenz erregen, und dann die Wellenlängen $\lambda' \lambda'_1 \lambda'_2 \dots$ im Infraroth der-

1) H. Becquerel, Compt. rend. 96. p. 1853. 1883. Beibl. 7. p. 702.

jenigen, welche dieselbe verstärkten; dann war die Reihenfolge der λ und der λ' dieselbe, nur dass den Körpern, denen im Violett ein grösseres λ entsprach, ein kleineres λ' im Infraroth zukam. Die Modificationen $B_1 \dots B_n$ werden jedenfalls bei den verschiedenen Körpern zu einander ähnliche Bezeichnungen haben wie die, aus denen sie entstanden sind $A_1 \dots A_n$. Die Wellenlängen der Absorptionsstreifen der aus verschiedenen analogen Verbindungen sich bildenden Modificationen zeigen aber dieselbe Reihenfolge wie die Wellenlängen der Absorptionsstreifen der Ausgangssubstanzen. Daher müssen auch die Absorptionsstreifen der Modificationen A im Violett dieselbe Reihenfolge zeigen, wie die der Modificationen B im Infraroth.

Die Wirkung sehr kleiner Zusätze von Chromoxyd etc. auf die Helligkeit des Phosphorescenzlichtes kann man daraus erklären, dass diese gleichsam als Sensibilisatoren wirken. Sie nehmen die Strahlen auf, welche die Umwandlung der Modificationen bewirken und übertragen sie auf die mit ihnen zusammengelagerten Molecüle.

Auch andere Phosphorescenzerscheinungen dürften mit solchen molecularen Umlagerungen zusammenhängen, so die Triboluminescenz bei den von Hrn. Prof. Kraftt¹⁾ dargestellten kohlenstoffreichen Ketonen, z. B. Pentadecylparatolylketon etc., die der Entdecker so gütig war, mir zur Untersuchung zu überlassen. Zerbricht oder reibt man diese Körper, so tritt eine ausnehmend starke Lichtentwicklung ein.

Bei der Triboluminescenz dieser Körper hat man es zunächst mit einer Phosphorescenz d. h. mit einem ziemlich langen Nachleuchten zu thun. Zerbricht man ein Stückchen derselben im Dunkeln und bewegt dasselbe schnell durch die Luft, so sieht man eine helle Lichtlinie von ziemlicher Länge. Die Ketone zeigen auch bei der Untersuchung im Phosphoroscop ein sehr helles Leuchten. Sie können ferner in zwei Modificationen auftreten, einer bei höheren Temperaturen und einer bei niederen stabilen. Unter dem Einfluss der Wärme, die durch Reibung erzeugt wird, resp. unter dem

---

1) Kraft, Chem. Ber. 21. p. 2265. 1888. Beibl. 13. p. 19.

Einfluss des Lichtes, bildet sich eine kleine Quantität der bei niederen Temperaturen labilen, bei höheren aber stabilen Modification, die sich dann, nachdem die modificirenden Einflüsse zu wirken aufgehört haben wieder in die stabile unter Lichtentwicklung umwandelt. Bringt aber eine solche Umwandlung das Leuchten hervor, so ist in diesen Körpern die Triboluminescenz eine Chemiluminescenz und ebenso die bei ihnen sich zeigende Phosphorescenz.

Interessant ist das Auftreten des Leuchtens hier, weil dabei ein wohl definirter Körper phosphorescirt und nicht ein Gemisch, wie bei den Schwefelcalciumverbindungen.

36. Anschliessend an diese Messungen habe ich das Verhältniss der im Phosphorescenzlicht der Balmain'schen Leuchtfarbe ausgestrahlten Energie zu der eingestrahnten, das Phosphorescenzlicht erregenden Energie zu bestimmen versucht. Beide Energien lassen sich durch die entsprechenden Helligkeiten messen, wenn man der verschiedenen physiologischen Wirkung der Farben Rechnung trägt. Bei der Leuchtfarbe konnte infolge der sehr ähnlichen Farbeneindrücke des erregenden und des erregten Lichtes eine Vergleichung beider mit dem auf ein und dieselbe Weise blau gefärbten Vergleichssterne des Zöllner'schen Photometers vorgenommen werden.

Die Messung, welche mit der § 35 beschriebenen Anordnung durchgeführt wurde, zerfiel in zwei Theile 1) Messung der eingestrahnten Energie und 2) Messung der ausgestrahlten Energie.

1) Die Helligkeit des einfallenden Lichtes ergab sich aus derjenigen des Bruchtheiles desselben, welcher nach Reflexion an einer ebenen Glasplatte G unter 45° , nachdem er durch eingeschaltete Rauchgläser hinlänglich und messbar geschwächt war, in das Photometer gelangte.

Von einer ebenen Glasplatte, die so dick ist, dass nur die Reflexion an der Vorderfläche in Betracht kommt, wird ein Bruchtheil x reflectirt, der sich nach der Fresnel'schen Formel (i ist der Einfallswinkel, r der Brechungswinkel) berechnet:

$$x = \frac{1}{2} \frac{\sin^2(i - r)}{\sin^2(i + r)} + \frac{1}{2} \frac{\operatorname{tg}^2(i - r)}{\operatorname{tg}^2(i + r)}$$

Den Brechungsindex der Glasplatte n setzen wir gleich 1,5, den Einfallswinkel i gleich 45° , dann ist $x = \frac{1}{20}$, sodass von dem gesammten einfallenden Licht $\frac{1}{20}$ in das Beobachtungsfernrohr gelangen würde. Die Schwächung durch die angewandten Rauchgläser belief sich auf $\frac{1}{15\,000}$. In das Beobachtungsfernrohr kommt also nur $\frac{1}{300\,000}$ der gesammten auf die Glasplatte fallenden Intensität. Ferner ist die physiologische Empfindlichkeit für den Spectralbezirk des Phosphoreszenzlichtes etwa viermal grösser als für den des erregenden, weiter nach dem Violett gelegenen Lichtes.¹⁾ Die Helligkeit des Letzteren ist also in absoluter Energie viermal grösser als die des Phosphoreszenzlichtes bei demselben Helligkeitseindrucke.

Die Ablesung an dem Photometer ergab für das erregende Licht $\alpha = 6,12^\circ$, die Helligkeit ist proportional $\sin^2 6,12^\circ = 0,011$.

Die Helligkeit, also auch die Energie der erregenden Strahlen bezogen auf die Vergleichslampe in passender Färbung ist also proportional mit:

$$0,011 \times 300\,000 \times 4 = 13200.$$

Durch den Factor 4 wird der physiologischen Empfindlichkeit für beide Farbeindrücke Rechnung getragen.

2) Nachdem ein Blättchen, das genau an Stelle der Oberfläche der Glasplatte gelegt war, eine Secunde belichtet war, erhielt man folgende Ablesungen für α' zu den Zeiten t , woraus sich die mit $10^3 \sin^2 \alpha'$ proportionalen Helligkeiten berechnen. Bei $0,3^\circ$ lag der Schwellenwerth der Wahrnehmbarkeit.

t	6''	20''	46''	1' 10''	2'	3'	4'	7'	9'	11'
α'	4,6	2,4	1,7	1,4	1,1	0,8	0,6	0,6	0,5	0,4
$10^3 \sin^2 \alpha'$	6,43	1,75	0,88	0,60	0,37	0,19	0,11	0,11	0,08	0,05

Um die gesammte ausgesandte und auf das Photometer fallende Helligkeit zu finden wurde eine Curve gezeichnet mit den Zeiten als Abscissen und den beobachteten Helligkeitwerthen $10^3 \sin^2 \alpha'$ als Ordinaten. Die während der Belichtungszeit von einer Secunde ausgesandte Energie konnte vernachlässigt werden. Die von der Curve, der Anfangs-

1) Vgl. H. Ebert, Wied. Ann. 33. p. 154. 1888.

coordinate und der Abscissenaxe umschlossene Fläche, dividirt durch 10^3 , gab die gesammte ausgestrahlte Helligkeit.

Auf diese Weise ergab sich, dass, wenn die gesammte Lichtentwicklung auf 1 Secunde zusammengedrängt wäre und während derselben constant anhielte, dieselbe in Bezug auf die Vergleichslampe 1,7 betragen würde.

Es handelt sich nun darum, aus der beobachteten Helligkeit, welche der Energie der Strahlen, die in einer bestimmten Richtung, nämlich nach dem Fernrohr hin, ausgesandt werden, entspricht, die gesammte erregte Helligkeit zu ermitteln, die ja der Energie der nach allen Richtungen ausgesandten Strahlen entspricht.

In der Fig. 5 sei s der Spalt, durch welchen das Licht auf die Platte aus Balmain'scher Leuchtfarbe B einfällt, ω die Oeffnung der öfters erwähnten Blende, O die Oeffnung des Objectivs, e die Entfernung desselben von ω , ϵ die Entfernung der Platte B von ω . Der Abstand von B und ω , sowie die Breite des Spaltes waren so gewählt, dass sicher nach allen Punkten des Objectivs O Strahlen von der phosphorescirenden Fläche gelangten. Um dies nachzuweisen, verschob man einen schmalen Spiegelglasstreifen σ , der um 45° gegen e geneigt war, vor dem Objectiv O und überzeugte sich, dass das von demselben in der Richtung des Pfeiles reflectirte Bild des Diaphragmas ebenso hell erschien, mochte der Streifen in der Mitte oder am Rande des Objectives stehen.

Bei der Einstellung der Balmain'schen Platte auf 45° compensirt sich die Verminderung der Erregung jeder einzelnen Stelle derselben infolge ihrer Neigung gegen die erregenden Strahlen durch die vermehrte Grösse der ausstrahlenden Fläche infolge der gleichgrossen Neigung gegen die zum Objectiv gehenden Strahlen, falls wir voraussetzen, dass die strahlende Substanz für das Phosphoreszenzlicht vollkommen durchlässig ist.

Der durch einen Punkt der Oeffnung des Diaphragmas ω als Spitze und das Objectiv O als Basis gelegte Kegel schneidet aus der Oberfläche der Balmain'schen Leuchtfarbe ein Stück β und aus der Projection derselben auf die zur Axe des Kegels senkrechte Ebene ein Stück $\mu = O \epsilon^2 / e^2$ aus, welches an Stelle der in das Objectiv ihre Strahlen sendenden Fläche β zu setzen ist.

In unserem speciellen Falle ist der Radius des Objectivs $O = 19$ mm, $e = 180$ mm, $\epsilon = 6$ mm, also ist:

$$\mu = \frac{6^2 \cdot \pi \cdot (19)^2}{(180)^2} = 1,26 \text{ qmm.}$$

Der Radius der Oeffnung der Blende ω ist 0,15 mm, also der Querschnitt derselben $\omega = \pi \cdot (0,15)^2 = 0,0706$ qmm.

Wäre die Fläche B eine einfach spiegelnde, wie bei den Versuchen ad 1, so würde, da die Strahlen von s aus parallel einfallen, nur ein paralleles Strahlenbündel vom Querschnitt ω in der Richtung der Axe in das Objectiv gelangen. Da aber die Fläche B selbst leuchtend ist, so kommen nun durch ω auf das Objectiv Strahlen von der ganzen Fläche β ; somit ist das Verhältniss der in beiden Fällen strahlenden Flächen (statt β ist nach dem Obigen die Projection μ in Rechnung zu setzen) μ/ω .

Von den von jedem Punkt der Fläche B nach allen Richtungen gehenden Strahlen gelangen nur die durch die Oeffnung ω gehenden auf das Objectiv. Die beobachtete Helligkeit ist also:

$$\frac{\omega}{4\pi\epsilon^2} = \frac{1}{6400} \text{ der Gesamtstrahlung,}$$

d. h. sie verhält sich zu derselben wie der Querschnitt ω zu der Oberfläche der Kugel mit dem Radius ϵ .

Die beobachtete Helligkeit des Phosphoreszenzlichts war 1,7, also ist die gesammte:

$$T = 1,7 \cdot 6400 = 10880.$$

Würde von der ganzen Fläche β Licht auch im Fall der spiegelnden Reflexion in das Objectiv gelangen, so würde die Helligkeit μ/ω mal grösser sein, und eine dieser letzteren Helligkeit entsprechende Lichtmenge erregt auch das Phosphoreszenzlicht.

Wir hatten eine Helligkeit des erregenden Lichtes von 13200 Einheiten beobachtet; die Lichtmenge R , welche wirklich die Fläche β erregt hat, ist aber:

$$R = (1,26/0,0706) \cdot 13200 = 235000.$$

Von den einfallenden Energien R waren also in ausgestrahlte verwandelt worden:

$$T/R = 10880/235000 = 0,046,$$

oder rund $\frac{1}{22}$ der gesammten auffallenden Energie ist in ausgesandtes Licht verwandelt.

Dabei ist aber erstens vorausgesetzt, dass die phosphorescirende Substanz für die von ihr ausgehende Strahlung durchlässig ist, und dass ferner das gesammte auffallende Licht in dieselbe eindringt, während doch ein Theil diffus reflectirt wird. Dadurch wird das Verhältniss T/R grösser.

Ein ziemlich grosser Theil der Energie des auffallenden, Phosphoreszenz erregenden Lichtes ist also in Energie des ausgesandten Lichtes umgesetzt, der übrige ist entweder in Form von Wärme absorbirt worden oder in den bei der Umlagerung auftretenden Bewegungen nicht wieder als Licht zum Vorschein gekommen.

Eine Durchführung der Rechnung unter Ersetzung der bei der Ableitung auftretenden Ebenen durch Kugeloberflächen etc., wäre bei den sonstigen Fehlerquellen zwecklos.

Methoden zur Bestimmung der Grösse b .

37) Während die Phosphoreszenzerscheinungen an Balmain'scher Leuchtfarbe bei der Bestimmung von b zu keinem Resultate führen können, so gibt eine Reihe von anderen Erscheinungen ein Urtheil über die Grösse von b unter verschiedenen Bedingungen. Die dabei zunächst zu erlangenden Resultate sind im Folgenden aufgeführt. Der stets am Ende jeder Betrachtung stehende Werth von b ist abgerundet, da es sich doch nur um die Grössenordnung desselben handeln kann. Wir benutzen die Gleichung (p. 221):

$$b = \log \left(\frac{J_0}{J_t} \right) / (t \log e).$$

a) Aus den Beobachtungen über die Interferenzstreifen bei hohen Gangunterschieden von Michelson und Morley¹⁾ sind beim Natrium noch nach 200 000 Wellenlängen Gangunterschied Streifen sichtbar, wir können also schliessen, dass nach der Zeit, die der Ausführung von 200 000 Schwingungen für das Natriumlicht entspricht, die Energie noch nicht in den schwingenden Moleculen auf $\frac{1}{2}$ gesunken ist; denn sonst wäre der Intensitätsunterschied in den beiden interferirenden

1) Michelson u. Ed. Morley, Sill. Journ. (3) **34**, p. 421. 1887; Beibl. **12**, p. 477. 1888.

Strahlenbündeln, die am Anfang und am Ende dieser Zeit ausgesandt sind, zu gross, als dass noch deutliche Interferenzen zu Stande kommen könnten. Dass eine grosse Anzahl von Schwingungen ungestört und ohne grosse Intensitätsabnahme stattfindet, beweist auch das Auftreten scharfer Spectrallinien, indem die dieselben erregenden Schwingungen nur auf den freien Wegstrecken zwischen zwei Zusammenstössen stattfinden können, denn solange die schwingenden Molecüle sich in ihren gegenseitigen Wirkungssphären befinden, werden unregelmässige Schwingungen erzeugt. Aus den Versuchen von Hrn. Ebert¹⁾ folgt ja, dass auf die Verbreiterung der Linien fast allein die Zunahme der Zahl leuchtender Theilchen in der Volumeneinheit von Einfluss ist, ein deutliches Zeichen dafür, dass durch die Zusammenstösse gleichartiger Theilchen die Schwingungsformen complicirter werden.

Setzen wir dann die Wellenlänge des Natriums gleich 0,036 mm, die Schwingungsdauer zu $1/(5 \cdot 10^{14})$ Secunden, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$J_t = \frac{1}{2} J_0 = J_0 e^{-\frac{200\,000}{5 \cdot 10^{14}} t} = J_0 e^{-4 \cdot 10^{-10} b}, \quad \text{also: } b = 1,74 \cdot 10^9.$$

Der wirkliche Werth ist aber jedenfalls kleiner, indem wohl mehr als 200 000 Schwingungen ungestört erfolgen.

b) Hr. Feddersen²⁾ hat im rotirenden Spiegel oscillatorische Entladungen beobachtet, die durch ganz dunkle Zwischenräume getrennt waren. Die Dauer der Oscillationen betrug $100 \cdot 10^{-7}$ Sec. Der dunkle Zwischenraum, welcher dem Abfall von einer hohen Intensität bis zu sehr kleiner Intensität, sagen wir etwa bis $1/10000$ des Anfangswerthes entsprach, betrug etwa $1/10$ der Oscillationsdauer, also 10^{-6} Sec.

Demnach ist:

$$J_t = \frac{J_0}{10000} = J_0 e^{-b \cdot 10^{-6}}, \quad b = 10^7;$$

es ist aber wahrscheinlich grösser.

c) Electriche Entladungen in Geissler'schen Röhren erscheinen im rotirenden Spiegel oft so nahe aneinander, dass sie sich in $1/10000$ Secunde folgen, und sind doch von absolut dunklen Zwischenräumen getrennt. Wir werden hier

1) H. Ebert, Wied. Ann. **34**. p. 85. 1888.

2) W. Feddersen, Pogg. Ann. **116**. p. 132. 1862.

etwa annehmen können, dass während $\frac{1}{100\,000}$ Secunde die Helligkeit auf mindestens $\frac{1}{10}$ gesunken ist und erhalten dann:

$$J_t = \frac{J_0}{10} = J_0 e^{-b \cdot 10^{-5}}, \quad b = 2,3 \times 10^5.$$

d) Im Phosphoroskop leuchten fluorescirende Flüssigkeiten schon nach $\frac{1}{4000}$ Sec. nicht mehr. Wir werden hier also etwa setzen können:

$$J_t = \frac{J_0}{100} = J_0 e^{-b \cdot 10^{-4}} \quad \text{oder} \quad b = 5 \cdot 10^4.$$

b ist aber sicher grösser. Genauer lässt sich b hierbei noch nicht ermitteln, da wir noch keine phosphorescirenden Flüssigkeiten kennen, also für t nur einen oberen Grenzwert einsetzen können. Indess lässt sich die Grösse b jedenfalls auch für reine Lösungen fluorescirender Körper etc. in folgender Weise bestimmen. Man ermittelt dieselbe für Lösungen irgend einer fluoresirenden Substanz, Eosin, in fester Gelatine, und dann für solche, die immer grössere Quantitäten Glycerin oder Wasser enthalten, die ja, wie ich nachgewiesen, deutlich nachleuchten. Durch eine Extrapolation ergibt sich der Werth für eine Eosinlösung in Glycerin ohne Gelatinezusatz. Da im Winter auf die Räume des hiesigen Instituts kaum Sonnenstrahlen fallen, wie es zu diesen Messungen erforderlich ist, kann ich über numerische Ergebnisse erst später bei der Fortsetzung der Untersuchungen über Fluorescenz und Phosphorescenz berichten.

Die bei fluorescirenden Körpern beobachteten Interferenzen mit grossen Gangunterschieden lassen sich nicht wie die analoge Erscheinung bei den Gasen zur Bestimmung von b heranziehen. Bei den Gasen wird bei jedem Zusammenstoss die Leuchtbewegung erregt und klingt auf der freien Weglänge ab, bei den dauernd belichteten Körpern wird aber stets ein Theil der ausgestrahlten Leuchtenergie durch die auffallenden Lichtschwingungen wieder ersetzt.

e) Aus Bestimmungen an festen phosphorescirenden Körpern, wie Urannitrat, ergibt sich b zu ca. 10^3 . Wir werden dies in Abschnitt 41 ausführlicher behandeln. Werthe von derselben Grössenordnung folgen auch aus Beobachtungen an anderen phosphorescirenden Körpern, bei denen keine chemischen Umsetzungen anzunehmen sind.

f) Aus der Zeit, die nöthig war, damit ein hellweiss glühender Platindraht von 0,26 mm Dicke bis zur Dunkelheit abklang, von 8 Sec., würde sich etwa:

$$b = 100 \text{ berechnen.}$$

Die der Berechnung von b zu Grunde gelegte Zeit ist sicher zu gross, da ein Theil der ausgestrahlten Leuchtenergie stets wieder durch die translatorischen Bewegungen ersetzt wird. Der Werth von b ist also jedenfalls grösser.

Auswerthung des Leuchtenergieinhaltes.

38) Für den Leuchtenergieinhalt L ergeben sich nun folgende Werthe in Grammcalthorien nach der Gleichung $L = E_0/b$, wobei sich E_0 auf die Gewichtseinheit bezieht.

Wir hatten (Nr. 26 und 21) gefunden für:

$$\text{Natrium} \quad E_0 = 3,2 \cdot 10^3$$

$$\text{Platin} \quad E_0 = 2,2 \cdot 10^4$$

Setzen wir zunächst bei beiden Substanzen:

$$b = 10^8,$$

dann ist der Leuchtenergieinhalt bei:

$$\text{Natrium} \quad L = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ Grammcalthorien}$$

$$\text{Platin} \quad L = 2,2 \cdot 10^{-4} \quad ,,$$

Setzen wir bei Platin $b = 10^3$, was der Wahrheit näher kommen dürfte, da wir es hier mit einem festen Körper zu thun haben, so ist der Leuchtenergieinhalt bei letzteren:

$$L = 22 \text{ Grammcalthorien.}$$

Diese Zahlen stellen also in calorischem Maasse, wie oben näher ausgeführt, die wirkliche kinetische Energie der intramolecularen, die Lichtemission veranlassenden Bewegungen unter den obwaltenden Bedingungen des Leuchtens dar; wir erhalten so zum ersten Male einen sicheren Einblick in die Grössenordnung der Energien dieser Bewegungen und werden dadurch in den Stand gesetzt, auch über diese selbst bestimmtere Vorstellungen zu gewinnen.

Nachweis, dass die materiellen Molecüle Träger des Leuchtenergieinhaltes sind. Anwendung auf die Spectra.

39) Wir untersuchen jetzt, ob die Aetherhüllen der Molecüle oder deren materielle Theile die Bewegungen ausführen, die den Leuchtenergieinhalt bestimmen.

Der Leuchtenergieinhalt wird im Laufe der Zeit als Licht ausgesandt. Er ist schon ursprünglich in Form von Schwingungen vorhanden, deren maximale lebendige Kraft gerade gleich diesem Energieinhalt ist. Die Annahme, dass er zunächst als potentielle Energie vorhanden ist, bedingt durch Umlagerungen in den Atomen und Molecülen, dürfte besonders bei den einatomigen Gasen auf sehr grosse Schwierigkeiten stossen.

Bezeichnen wir mit v die Geschwindigkeit, mit der die schwingenden Theilchen durch die Gleichgewichtslage gehen, mit a die Amplitude, mit T die Schwingungsdauer, so ergibt sich bekanntlich v aus dem Maximalwerth von:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d}{dt} \left(a \sin 2\pi \frac{t}{T} \right) = \frac{2\pi a}{T} \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

d. h. es ist $v = \frac{2\pi a}{T}.$

Ist m die Masse des schwingenden Theilchens, so ist $\frac{1}{2}mv^2$ der Leuchtenergieinhalt derselben. Wir müssen den Maximalwerth von v in die Gleichung einführen und nicht etwa, wie dies zur Berechnung der Intensität geschieht, den Mittelwerth während einer Schwingung, gerade ebenso wie die durch die Schwingungen eines Pendels bedingte Energie bestimmt ist durch $\frac{1}{2}mv^2$, wo wieder v den Werth der Geschwindigkeit bedeutet, wenn das Pendel durch die Gleichgewichtslage geht. Es wird die gesammte durch die schwingende Bewegung bestimmte Energie allmählich ausgestrahlt, ganz unabhängig davon, dass dieselbe zu anderen Zeiten als derjenigen, wo das Theilchen durch die Ruhelage geht, sich aus potentieller und kinetischer zusammensetzt.

Ist ferner G das Gewicht der schwingenden Masse, die in einem Gramm des leuchtenden Körpers enthalten ist, γ die beschleunigende Kraft der Schwere, 430 das mechanische Aequivalent der Wärme, so muss sein:

$$430 \cdot \frac{E_0}{b} = \frac{1}{2} \cdot \frac{Gv^2}{\gamma} = \frac{1}{2} \cdot \frac{G}{\gamma} \cdot \frac{2^2 \pi^2 a^2}{T^2}.$$

Wir setzen $\gamma = 10$ Meter, $T = 1/(\alpha \cdot 10^{14})$, wo $\alpha \cdot 10^{14}$ die Schwingungszahl des Aethers für den betreffenden Lichtstrahl bedeutet, dann wird:

$$\alpha^2 = \frac{2 \cdot 10 \cdot 430}{2^2 \cdot \pi^2 \cdot 10^{28}} \frac{E_0}{a^2 G b} = \frac{1}{4,6 \cdot 10^{25}} \frac{E_0}{a^2 G b} \text{ (Meter)}^2.$$

In Bezug auf das Gewicht G der schwingenden Theilchen können wir zwei extreme Annahmen machen:

1) Wir nehmen an, es seien die materiellen Theilchen selbst, welche schwingen und dadurch die Lichtemission hervorgerufen, dann wird $G = 1$.

2) Wir nehmen an, es oscillire der um die Molecüle befindliche Lichtäther. Das Gewicht des schwingenden Lichtäthers finden wir folgendermassen. Das Gewicht eines Wasserstoffmolecüles¹⁾ ist nach der kinetischen Gastheorie $15 \cdot 10^{-23}$ g, das Volumen eines Wasserstoffmolecüles $4 \cdot 10^{-25}$ ccm. Nun ist die Dichte des Lichtäthers in Bezug auf Wasser 10^{-17} , das Gewicht des in dem Volumen eines Wasserstoffmolecüles enthaltenen Aethers ist also von der Grössenordnung:

$$4 \cdot 10^{-25} 10^{-17} = 4 \cdot 10^{-42} \text{ Gramm};$$

es ist also das Gewicht desselben gleich $4 \cdot 10^{-42} / (15 \cdot 10^{-23})$, gleich $2,6 \cdot 10^{-20}$ von dem des Wasserstoffmolecüles. Es ist also in diesem Falle $G = 2,6 \cdot 10^{-20}$ g.

Dabei machen wir die für die Rechnung einfachsten Annahmen, dass der Lichtäther den ganzen von dem materiellen Molecül eingenommenen Raum erfüllt, und weiter, dass er in den Körpern dieselbe Dichte, wie im Vacuum besitzt. Würden wir die Dichte des Aethers entsprechend den Brechungsexponenten sich ändern oder nur eine die Körpermolecüle umhüllende Schicht bilden lassen, so würde dadurch die Grössenordnung der erhaltenen Werthe nicht verändert.

1) Schwingen die materiellen Theile, so ist:

$$a_K^2 = \frac{1}{4,6 \cdot 10^{25}} \frac{E_0}{a^2 b} \text{ (Meter)}^2,$$

2) Schwingen die Aethertheilchen, so ist:

$$a_A^2 = \frac{1}{4,6 \cdot 10^{25}} \frac{E_0}{a^2 b} \frac{1}{2,6 \cdot 10^{-20}} \text{ (Meter)}^2 = \frac{1}{1,3 \cdot 10^5} \frac{E_0}{a^2 b} \text{ (Meter)}^2.$$

Wir wollen nun die Grössen a_K und a_A für das Natrium und das Platin berechnen.

Für das *Natrium* ist:

$$E_0 = 3,2 \cdot 10^3 \text{ g Cal.}, \quad b = 10^3, \quad a = 5,$$

daraus folgt, wenn wir jetzt statt Meter Millimeter setzen:

1) In Bezug auf die Dimensionen, Gewichte etc. der Molecüle vrgl. R. Rühlmann, Mechanische Wärmetheorie 2. p. 245. 1885.

$$\begin{aligned}a_K &= 1,7 \cdot 10^{-13} \text{ mm}, \\ a_A &= 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mm}.\end{aligned}$$

Für das *Platin* erhalten wir, wenn wir etwa für b den Werth, wie er sich bei phosphorescirenden festen Körpern ergibt, zu Grunde legen, ferner annehmen, dass das Platin seine ganze Energie in Strahlen aussendet, die im Infraroth gelegen sind (bekanntlich fällt der grösste Theil der Strahlung dorthin), also setzen $E_0 = 2,2 \cdot 10^4$, $b = 10^3$, $\alpha = 2$:

$$\begin{aligned}a_K &= 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ mm}, \\ a_A &= 2,1 \text{ mm}.\end{aligned}$$

Würden wir auch hier $b = 10^8$ setzen, so würde sein:

$$\begin{aligned}a_K &= 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ mm}, \\ a_A &= 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mm}.\end{aligned}$$

Vergleichen wir jetzt die für die Amplituden a_K und a_A erhaltenen Werthe mit dem Durchmesser der Molecüle, für welche aus den Daten der kinetischen Gastheorie Grössen von der Ordnung 10^{-7} mm folgen, so ergibt sich folgendes:

Würde beim Platin der Leuchtenergieinhalt von Schwingungen des Lichtäthers herrühren, so müssten die Amplituden des Lichtäthers $\frac{1}{100}$ mm und mehr betragen, was ganz undenkbar ist, also muss der Leuchtenergieinhalt von Schwingungen der Körpermolecüle selbst herrühren.

Dasselbe gilt auch für das Natrium, denn auch hier müssten die Amplituden der Schwingungen der Aethertheilchen Grössen erreichen, die tausendmal grösser sind, als die Dimensionen der Molecüle.

Nehmen wir dagegen die Bewegungen des materiellen Molecüls als die Ursache des Lichtenergieinhaltes an, so würden die Verrückungen desselben in beiden Fällen nur kleine Bruchtheile des Durchmessers des Molecüls erreichen, was ungleich wahrscheinlicher ist.

Gewissermassen zur Controlle stellen wir die Frage, welchen Werth müsste b haben, damit bei Schwingungen der Aetheratmosphäre bei glühendem Platin die Amplitude gleich dem Durchmesser des Molecüls 10^{-10} Meter oder 10^{-7} Millimeter wäre.

Es ergibt sich aus der obigen Gleichung für a_A^2 , wenn wir $a_A = 10^{-10}$ setzen, bei Platin:

$$\frac{1}{b} = \frac{(10^{-10})^2 \cdot 1,3 \cdot 10^6 \cdot 2^2}{2,2 \cdot 10^4} = 2,4 \cdot 10^{-18}.$$

Ist wieder zur Zeit $t = 0$ die Intensität i_0 , so ist:

$$i_t = i_0 e^{-bt}, \quad \log \frac{i_t}{i_0} = -bt.$$

Ist:

$$i_t = \frac{1}{10} i_0, \quad \text{so wird:} \quad bt = 1, \\ t = \frac{1}{b} = 2,4 \cdot 10^{-18} \text{ Sekunden,}$$

also ist zur Zeit $t = 2,4 \cdot 10^{-18}$ Sec. die Anfangsintensität auf $\frac{1}{10}$ gesunken.

Die Dauer der untersuchten Schwingungen war $\frac{1}{2} 10^{-14}$. Es würden also hier, während das Licht auf $\frac{1}{10}$ der Anfangsintensität gesunken ist, $2,4 \cdot 10^{-18} / \frac{1}{2} 10^{-14}$ Schwingungen, d. h. nur etwa $\frac{5}{10000}$ Schwingungen ausgeführt worden sein, was ganz ungereimt ist.

Nacheiner analogen Rechnung für Natrium würde für dieses:

$$\frac{1}{b} = \frac{(10^{-10})^2 \cdot 1,3 \cdot 10^6 \cdot 5^2}{3,2 \cdot 10^3} = 9 \cdot 10^{-17}.$$

Die Helligkeit $\frac{1}{10}$ würde zu einer Zeit $9 \cdot 10^{-17}$ Sekunden erreicht sein. Die Dauer einer Schwingung ist beim Natrium $\frac{1}{2} 10^{-14}$ Sekunden, also würde eine Abnahme der Helligkeit auf $\frac{1}{10}$ stattgefunden haben nach $9 \cdot 10^{-17} / \frac{1}{2} 10^{-14}$ Schwingungen oder nach $4,5/100$ tel Schwingungen.

Sowohl für das Natrium wie für das Platin ergeben sich also nach der obigen Annahme ganz widersinnige Resultate.

Die beiden Betrachtungsweisen führen also zu demselben Resultat: *Der Leuchtenergieinhalt ist durch Schwingungen der materiellen Molecüle bedingt und nicht durch solche des Lichtäthers.*

Die Verschiedenartigkeit der Spectren bei verschiedenen Substanzen beruht also auf dem verschiedenen Bau der Körpermolecüle und nicht auf dem der sie umgebenden Aetherhüllen.

Bei den sich frei durch den Raum bewegend leuchtenden Atomen, die Linienspectren liefern, können diese Schwingungen nur in gegenseitigen Lagenänderungen der ein materielles Atom zusammensetzenden Theile bestehen, welches somit kein absolut starres Gebilde sein kann; sie sind also ganz analog den Schwingungen einer deformirten Kugel. Durch

diesen Nachweis erhalten diejenigen theoretischen Betrachtungen einen sichereren Boden, welche die für jeden Körper besonderen Schwingungsbewegungen aus den für elastische Körper geltenden Gleichungen abzuleiten suchen.

Bei den unzersetzt leuchtenden *Verbindungen* (die selbst bei der grössten Dispersion nicht in Linien auflösbare Banden liefern, p. 220), sind es die Verrückungen der einzelnen ganzen Atome, die ein Molecül bilden, gegeneinander, die das Leuchten hervorrufen. Da die Amplituden so sehr klein gegen die Moleculardurchmesser sind, so können solche Schwingungen sehr wohl vorhanden sein, ohne dass die einzelnen Atome aus ihrem gegenseitigen Wirkungsreich kommen, ohne dass also eine Zersetzung eintritt.

Aus dem eben entwickelten ergibt sich auch ohne weiteres, dass bei der ganz verschiedenen Art der die Schwingungen bedingenden Kräfte, welche bei den freien Atomen in Kräften von der Art der elastischen bestehen, bei den Molecülen in den zwischen den einzelnen Atomen vorhandenen Kräften die Spectren so durchaus verschiedene sein müssen.

Leuchtenergieinhalt und specifische Wärme einatomiger Gase.

40) Die Bestimmung des Leuchtenergieinhalts gibt uns auch ein Mittel an die Hand, eine sonst ganz räthselhafte Thatsache zu erklären. Aus den Versuchen der Herren Kundt und Warburg¹⁾ folgt, dass der Quecksilberdampf in Bezug auf seine specifische Wärme sich wie ein einatomiges Gas verhält, d. h. dass bei der Erwärmung die translatorische Geschwindigkeit der Molecüle allein gesteigert, aber keine innere Energie in jedem Atom erzeugt wird. Mit diesem Resultat steht in Widerspruch, dass das Quecksilber ein sehr schönes, helles Linienspectrum zeigt, welches doch jedenfalls von intramolecularen Bewegungen herrühren muss.

Da wir die Data zur Berechnung des Leuchtenergieinhaltes beim Quecksilber noch nicht kennen, so benutzen wir die Resultate für Natrium, um die Ursache dieses scheinbaren Widerspruches aufzufinden. Der Natriumdampf muss sich, wie

---

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 154. p. 353. 1875.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXVII.

das Linienspectrum ¹⁾ mit Sicherheit zeigt, bei der Temperatur der Flamme ebenfalls wie ein einatomiges Gas verhalten.

Setzen wir die Atomwärme des Natriumdampfes gleich der des Quecksilbers im dampfförmigen Zustande zu 3,0; so ist die specifische Wärme 0,13. Der Gesamtwärmeinhalt W , der einem Gramm Natriumdampf durch Erwärmen von der absoluten Nulltemperatur bis zu 1000° zugeführt wird, beträgt daher 0,13.1273

$$W = 165,5 \text{ Cal.}$$

der Leuchtenergieinhalt L ist aber nur:

$$L = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ Cal.},$$

d. i.:

$$\frac{L}{W} = \text{ca. } 2 \cdot 10^{-7}.$$

Der Leuchtenergieinhalt ist also ein ganz unverhältnissmässig kleiner Bruchtheil der gesammten Energie und kann bei den Beobachtungen der specifischen Wärme gar nicht in Frage kommen. Dies würde auch noch der Fall sein, wenn, wie es der Fall ist, auch im Infraroth vereinzelte Natriumlinien existiren.

Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn wir die Grössen W und L bei dem glühenden Platin vergleichen.

Setzen wir die mittlere specifische Wärme des Platins zwischen -273° C. und 1000° etwas kleiner als die zwischen 0° und 1000° (s. oben) zu 0,037 so ist:

$$W = 1273 \cdot 0,037 = 47,1,$$

Für L hatten wir bei Platin zwei Werthe gefunden, $L = 2,3 \cdot 10^{-4}$ und 23, daraus folgen die beiden Werthe:

$$\frac{L}{W} = 4,88 \cdot 10^{-6} \quad \text{und} \quad \frac{L}{W} = 4,88 \cdot 10^{-1}.$$

Die Leuchtenergie bildet auch hier im ersten Falle nur einen kleinen Bruchtheil der gesammten, im zweiten einen weit grösseren. Es ist ja auch nicht unmöglich, dass bei den festen Körpern die translatorischen Bewegungen der Schwerpunkte, die hier in Schwingungen um die Gleichgewichtslagen der Molecüle bestehen, zur Erzeugung von Lichtschwingungen Veranlassung geben. Dass die Schwerpunkte nicht sehr weit aus einer mittleren Gleichgewichts-

1) Vgl. H. v. Helmholtz in einer Arbeit von Moser, Pogg. Ann. 160. p. 182. 1877 u. E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 501. 1878.

lage sich verrücken können, folgt aus dem Auftreten von Interferenzen mit grossen Gangunterschieden bei den festen Körpern.¹⁾

Leuchtenergieinhalt photoluminescirender Körper.

41) Schon unter 37e ist auf die Möglichkeit einer exacteren Bestimmung der Grösse b für gewisse Fälle, z. B. beim Urannitrat, hingewiesen. Eine solche ist in der That an den photophosphorescirenden Körpern möglich.

Hier etwa diejenige Intensität als Anfangsintensität den Rechnungen zu Grunde zu legen, die der phosphorescirende Körper zu einer beliebigen Zeit besitzt, dürfte kaum rationell erscheinen, selbst wenn die Bedingungen für die Erregung genau bestimmt sind, da dieselbe von der Construction des gerade benutzten Phosphoroskopes, der Grösse der Oeffnungen, derjenigen der dunklen Zwischenräume etc. abhängt. Man muss vielmehr die Helligkeit bestimmen, welche der betreffende Körper bei dauernder Belichtung besitzen würde, ganz entsprechend der Helligkeit, die das gewöhnlich Fluorescenzlicht genannte Licht zeigt. Diese Helligkeit ist allein abhängig von der Fähigkeit des Körpers, einfallende Lichtschwingungen zur Erzeugung von Leuchtenergie zu benutzen und der Schnelligkeit des Abklingen.

Wir haben gesehen, dass die Helligkeit des Lichtes bei dauernder Belichtung den Werth:

$$i_f = \frac{AJ}{b},$$

annimmt, wo J die Helligkeit des einfallenden Lichtes, A eine von der Natur des Körpers abhängige Constante ist.

Die an einem Phosphoroskop von der früheren Construction²⁾ wahrgenommene Helligkeit ist:

$$i_b = \frac{AJ}{b} (1 - e^{-b\mu}) \frac{1 - e^{-b\tau}}{1 - e^{-\frac{b}{\mu}\tau}} e^{-b\delta}.$$

τ ist die Zeit, während deren der Körper belichtet ist,

1) E. Wiedemann, Verhandlungen der Physikal.-med. Societät in Erlangen. Juli 1887.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 34. p. 458. 1888.

τ' ist die Zeit, während deren er unbelichtet ist, δ die Zeit zwischen dem Aufhören der Belichtung und dem Beginn der Beobachtung, μ die Zeit, während deren der Körper beobachtet wird. Bei dem von mir benutzten Apparat war:

$$\tau = \delta, \quad \tau' = 3\delta, \quad \tau + \tau' = 4\delta, \quad \mu = \delta,$$

dann ist:

$$i_{\delta} = \frac{AJ}{b} \cdot \frac{(1 - e^{-b\delta})^2}{1 - e^{-4b\delta}} \cdot e^{-b\delta} = \frac{AJ}{b} f,$$

wo:

$$f = \frac{(1 - e^{-b\delta})^2}{(1 - e^{-4b\delta})} e^{-b\delta}$$

die von der Umdrehungsgeschwindigkeit abhängige Grösse darstellt.

Auf die Eigenschaften der Function f , die ein Maximum zeigt etc. werde ich später genauer eingehen. Der Verlauf derselben lässt ohne weiteres erkennen, wie mit abnehmender Umlaufgeschwindigkeit, also mit zunehmenden δ , die Function f erst wächst, für einen Werth von $b\delta = 1,5$ etwa ein Maximum erreicht, um hierauf erst schnell und dann immer langsamer zu fallen. Je kleiner b ist, bei um so grösseren δ tritt das Maximum ein. Ist b sehr klein, d. h. findet das Abklingen sehr langsam statt, so erscheint die Helligkeit selbst bei grossen Aenderungen der Umdrehungsgeschwindigkeit kaum verändert. Auf die Existenz eines solchen Helligkeitsmaximum wird man auch durch eine einfache Ueberlegung über die Art der Lichterregung und der Lichtausgabe geführt.

Um zunächst b zu finden, ermittelt man bei einer Reihe verschiedener Umdrehungsgeschwindigkeiten, d. h. für verschiedene Werthe von δ , die Intensitäten i_{δ} . Aus den bei je zwei Messungen erhaltenen Werthen berechnet man b und daraus für einen bestimmten Werth von δ den Factor f . Durch Division dieses Werthes von f in den zugehörigen Werth von i_{δ} erhält man den Werth der Intensität des Fluoreszenzlichts F : $i_f = AJ/b$.¹⁾

1) Durch Beobachtungen des Phosphoreszenzlichtes bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten und eine Betrachtung, wie die eben durchgeführte, ist es überhaupt erst möglich, die Helligkeit des Fluoreszenzlichtes von Krystallen etc. zu bestimmen. Während bei Flüssigkeiten

Die nachstehenden Versuche haben zunächst nur den Zweck, die Grössenordnung der auftretenden Grössen b klar zu legen. Weitere Resultate werde ich in der Fortsetzung der Untersuchung über Phosphorescenz und Fluorescenz mittheilen.

Die von dem phosphorescirenden Körper, der mit einer von einem kleinen Loche a durchbohrten Blende bedeckt ist (Fig. 6), divergent ausgehenden Strahlen macht die Linse L parallel, sie fallen dann auf das Prisma P und werden durch das Objectiv O eines Zöllner'schen Astrophotometers zu einem reellen Spectrum vereint.

Zu den Versuchen wurde ein 0,1 mm dickes Blättchen von Urannitrat verwendet, das durch die von einer Schuckert'schen Bogenlichtlampe kommenden, durch eine Linse concentrirten Strahlen belichtet wurde.

Für das spezifische Gewicht der benutzten Urannitratkrystalle ergab sich aus einer Bestimmung in Benzol 2,5.

Aus den Versuchen am Phosphoroskop bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten, bei denen δ zwischen 0,0004 und 0,008 Secunden lag, ergab sich unter Zugrundelegung der obigen Formel:

$$b = 2 \cdot 10^3,$$

eine Zahl, die der Grössenordnung nach mit dem von Becquerel gefundenen Werthe übereinstimmt.

Das Spectrum des Phosphorescenzlichtes fand ich übereinstimmend mit den Angaben anderer Forscher als aus einer Reihe von hellen Banden bestehend, die durch dunkle Zwischenräume getrennt waren. Der Vergleichssterne wurde grün

und bei Glasarten es wenigstens in einem sehr hohen Grade möglich ist, das erregende Licht durch Herstellung ebener Flächen nach solchen Richtungen zu reflectiren, dass es nicht in das Auge, resp. Photometer gelangt und nicht die Helligkeitsbestimmungen an dem meist nur schwachen Fluorescenzlicht erschwert, so ist dies bei kleinen Krystallen oder gar bei Pulvern nicht möglich. Dagegen liefern zwei Bestimmungen der Helligkeit bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten, wie gezeigt, ein vorzügliches Mittel, um wenigstens sehr angenähert die gesuchte Helligkeit zu finden. Das Ueberwiegen des diffus reflectirten Lichtes ist ja auch der Grund, warum viele Körper im Phosphoroskop sehr hell leuchten, während sie sonst nur bei sehr genauer Untersuchung eine Lichtemission erkennen lassen.

gefärbt und für die drei grünen Banden im Phosphoreszenzlicht die Helligkeit bestimmt, als die Scheibe des Phosphoroskopes in einer Secunde 124 Umdrehungen machte. Für die Ablesungen α an dem Nicol des Zöllner'schen Photometers, wobei die Helligkeiten proportional $\sin^2 \alpha$ sind, ergab sich für das grüne Band am Photometer $\alpha_1 = 19^\circ$, für das gelbgrüne $\alpha_2 = 16^\circ$, für das blaugrüne $\alpha_3 = 14^\circ$. Das rothe und blaue waren nur schwach und in ihrer Farbe zu sehr von dem Vergleichssterne verschieden, als dass eine Vergleichung möglich gewesen wäre.

Hierauf wurde das Urannitrat entfernt und vor das kleine Diaphragma die Amylacetatlampe gesetzt. Am Photometer wurde für die nämliche Stelle des Spectrums im Gelbgrün 45° abgelesen und zwar nachdem noch ein Blendglas eingeschaltet war, welches die Helligkeit auf $\frac{1}{34}$ schwächte.

Nun sehen wir aber die Vergleichslampe dauernd, das Phosphoreszenzlicht dagegen nur während $\frac{1}{4}$ der Umdrehung. Die wirkliche Helligkeit des letzteren ist also viermal so gross als die beobachtete scheinbare. Für das gelbgrüne Band ist die Helligkeit F des Fluoreszenzlichtes nach der früheren Ausführung, wenn f der oben erwähnte Factor ist und const. eine dem Photometer eigenthümliche Constante bedeutet:

$$F = \frac{4 \cdot \sin^2 16 \cdot \text{const.}}{f}.$$

Da die Scheibe in der Secunde 124 Umdrehungen machte und $\frac{1}{16}$ des Kreises von jeder Oeffnung bedeckt war, so ist $\delta = 1/2000$, ferner ist $b = 2 \cdot 10^3$, daraus folgt $f = 0,15$, sodass:

$$F = 2 \cdot 0 \text{ const.}$$

Die Helligkeit der Amylacetatlampe Y ist:

$$Y = 34 \cdot \sin^2 45 \text{ const.} = 17 \text{ const.}$$

Es ist demnach im Gelbgrün die Helligkeit des Fluoreszenzlichtes der vorliegenden Urannitratplatte unter den herrschenden Belichtungsverhältnissen:

$$\frac{F}{Y} = \frac{\text{const. } 2}{\text{const. } 17} = 0,12$$

mal so gross als das der Amylacetatlampe.

Im Spectrum des Phosphoreszenzlichtes liegen die Streifen so vertheilt, dass sie etwa $\frac{1}{4}$ des gesammten Spectrums zwischen den Fraunhofer'schen Linien *C* und *F* bedecken. Sie sind aber nicht gleich hell. Trägt man der verschiedenen Helligkeit derselben Rechnung, so kann man mit ziemlich grosser Annäherung annehmen, dass sie $\frac{1}{8}$ eines Spectrums bedecken würden, das überall eine der grünen Linie entsprechende Helligkeit haben würde.

Demnach ist in dem Phosphoreszenzlicht zwischen den Linien *C* und *F* $\frac{1}{8} \cdot 0,12 = 0,015$ von der Energie des Amylacetatlampe Lichtes enthalten.

Wir können weiter mit hinlänglicher Genauigkeit für unsere Betrachtungen annehmen, dass die Helligkeitsvertheilung in dem benutzten Theile des Spectrums der Amylacetatlampe und des glühenden Platindrahtes dieselbe ist. Für letzteren ergibt sich aus Berechnungen, die den früher § 24 angestellten ganz analog sind, die Energiemenge zwischen *C* und *F* zu 0,016 der gesammten Energie.

Die Energie der Amylacetatlampe für einen Spectralbereich ist im sichtbaren Spectrum (p. 208):

$$E' = 0,13 E,$$

wo *E* die von der Flächeneinheit (1 qcm) Platin ausgesandte Energie bedeutete. In dem Bereich zwischen *C* und *F* wird von dem Platin eine Energiemenge $0,016 \cdot 4,7$ g Cal. per Secunde ausgestrahlt, also ist in diesem Bereich:

$$E' = 0,13 \cdot 0,016 \cdot 4,7 = 0,0098 \text{ g Cal. per Sec.}$$

In dem Fluoreszenzlicht, wie es von einem Urannitratblättchen, dessen Oberfläche gleich 1 qcm ist, nach allen Seiten ausgesandt werden würde, finden wir eine Energie:

$$F = 0,015 E' = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ g Cal. per Sec.}$$

Die Dicke des untersuchten Blättchens war 0,1 mm, sein specifisches Gewicht 2,5; die leuchtende Masse ist also pro Quadratcentimeter Oberfläche:

$$\frac{2,5}{100} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ g.}$$

Also ist die von 1 g in einer Secunde ausgesandte Energiemenge:

$$J_0 = \frac{1,47 \cdot 10^{-4}}{2,5 \cdot 10^{-2}} = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ g Calorien.}$$

Für die Grösse b hatten wir oben gefunden $2 \cdot 10^3$, so dass der Leuchtenergieinhalt pro Gramm unter den obwaltenden Verhältnissen wird, wenn wir als Anfangsintensität die in Energien gemessene $F = i_j$ nehmen:

$$L = \frac{J_0}{b} = \frac{5,9 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^3} = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ g Calorien.}$$

Der Grössenordnung nach stimmt dieser Energieinhalt einer reinen Lumineszenzbewegung mit dem überein, welcher dem Natrium zukommt (p. 236), das in einer Bunsenflamme zum Leuchten gebracht ist.

Durch eine Erwärmung von der absoluten Nulltemperatur bis zu 0°C. würde 1 g Urannitrat, wenn wir seine specifische Wärme zu 0,5 annehmen, einen Wärmehalt von 137 g Calorien erhalten; dem gegenüber verschwindet der Leuchtenergieinhalt vollkommen.

Die weitere Discussion dieser und anderer Zahlen zeigt, dass die Lumineszenztemperatur des untersuchten Urannitrats sehr hoch ist. Diese Betrachtungen, sowie eine genauere Feststellung der einzelnen Zahlenwerthe sollen späteren Mittheilungen vorbehalten bleiben.

Hrn. Dr. Ebert, der mich bei den eben mitgetheilten Untersuchungen sowohl bei den Messungen als auch den Berechnungen auf das liebenswürdigste unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle den besten Dank.

Erlangen, im December 1888.

E. Wiedemann Fig. 1-6. Wolf Fig. 7-9.