

**2. Über die  
lichtelektrische und aktinodielektrische Wirkung  
bei den Erdalkaliphosphoren;  
von P. Lenard und Sem Saeland.**

---

Es wurde früher darauf hingewiesen, daß die lichtelektrische Wirkung, als die einzige bekannte Wirkung des Lichtes auf Metall oder Metallsulfid, bei dem zu konstruierenden Mechanismus der Erregung der Phosphore wohl in erster Linie in Betracht käme.<sup>1)</sup>

Es möge jetzt über damals bereits begonnene diesbezügliche Untersuchungen berichtet werden.

Wir finden in der Tat, daß Phosphoreszenzerregung und lichtelektrische Wirkung bei den Erdalkaliphosphoren aufs engste zusammenhängen. Es ergeben sich dabei auch andere Ermittlungen, welche für den bereits von mehreren Forschern in Angriff genommenen Aufbau einer Theorie der Phosphoreszenz von Belang sein dürften.

Die Untersuchung begegnete nicht geringen Schwierigkeiten, deren Art und Überwindung man im folgenden ebenfalls auseinandergesetzt findet. Die Schwierigkeiten erklären es wohl auch, daß jene Verknüpfung, so naheliegend sie nach der ersten Feststellung starker lichtelektrischer Wirkung bei Phosphoren durch die Herren Elster und Geitel<sup>2)</sup> bereits erscheinen durfte, und so wichtig sie, wenn wirklich bestehend, für die Theorie der Phosphoreszenzerscheinungen sein muß, doch noch nicht als festgestellt gelten kann. Die einzige größere vorliegende Veröffentlichung über den Gegenstand<sup>3)</sup> kommt zum entgegengesetzten Resultat. Es dürfte dies zum

---

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. p. 671. 1904. Über die lichtelektr. Wirkung bei Metallsulfiden liegen jetzt auch die neueren Beobachtungen von Hrn. O. Rohde vor, Ann. d. Phys. 19. p. 952. 1906.

2) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 44. p. 722. 1891.

3) G. C. Schmidt, Wied. Ann. 64. p. 708. 1898.

Teil aber auch an nicht genügender Phosphoreszenzfähigkeit der dort benutzten Präparate liegen.<sup>1)</sup>

Wir haben durchweg die früher schon bekannt gegebenen reinen, wohldefinierten Phosphore von großer Lichtintensität benutzt und haben überall so viel lichtelektrische Wirkung gefunden, als nach den vorhandenen Nebenumständen nur zu erwarten war, während die nicht oder nur wenig phosphoreszenzfähigen Bestandteile der Phosphore diese Wirkung nicht bzw. nur wenig zeigten. Das Hauptgewicht des Nachweises der Verknüpfung von Phosphoreszenzerregung und lichtelektrischer Wirkung sehen wir aber darin, daß wir bei einer Anzahl von Phosphoren ausschließlich dieselben Wellenlängen lichtelektrisch erregend gefunden haben, welche auch deren Phosphoreszenzbanden erregen, wobei wir absichtlich solche Phosphore gewählt hatten, bei welchen möglichst extrem verschieden gelegene Spektralbezirke erregend wirken.

Die Anfangsgeschwindigkeiten der lichtelektrischen Quanten finden wir von gleicher, geringer Größenordnung wie bei den Metallen. Eine Nachwirkung nach Abschneidung des erregenden Lichtes fand nicht statt; das Nachleuchten der Phosphore finden wir mit keiner nachweisbaren anderen Ausstrahlung verknüpft, als nur der des Phosphoreszenzlichtes selbst.

Außer der lichtelektrischen Wirkung haben wir noch eine zweite, andere elektrische Wirkung des Lichtes auf Phosphore gefunden. Während die lichtelektrische Wirkung durch die phosphoreszenzerregenden Strahlen ausgeübt wird, kommt diese neue Wirkung hauptsächlich den roten (auslöschenden) Strahlen zu. Sie besteht in einer dielektrischen Verschiebung mit Rückstandsbildung bzw. in kurzdauernd verstärktem Leitvermögen im Phosphor, wenn derselbe gleichzeitig einem elektrischen Felde und rotem Lichte ausgesetzt ist. Wir bezeichnen diese Wirkung als „*aktino-dielektrisch*“.

1. *Lichtelektrische Wirkung; Polarisation der Zentren.* — Die Schwierigkeit der Messung der lichtelektrischen Wirkung bei den Phosphoren besteht, wie schon die Herren Elster und Geitel erkannt haben, in deren geringem Leitvermögen. Viele

---

1) Es wird z. B. in der Tabelle, l. c. p. 721, „CaS + BiS“ aufgeführt, was ohne Zusatz ein schlechter Phosphor sein muß.

Phosphore sind in der Tat Isolatoren fast von der Güte des Quarzes, nur mit besonderer Neigung zur Rückstandsbildung (vgl. 17.) und sie werden daher, sobald der lichtelektrische Effekt eintritt, positive Oberflächenladung annehmen, welche das äußere beschleunigende Feld aufhebt und dadurch die weitere lichtelektrische Ausstrahlung wieder zum Rückgang bringt, so daß sie der elektrometrischen Beobachtung entzogen wird. Bei gut isolierenden Phosphoren kann in der Tat nach anfänglich guter Wirkung sogar bald Stillstand im Elektrometer eintreten.

Wir haben jedoch gefunden, daß dieser Stillstand nicht durch eine positive Ladung der gesamten Oberfläche des Phosphors zu erklären ist, denn er tritt oft schon ein, ehe auch nur  $\frac{1}{10}$  derjenigen negativen Elektrizitätsmenge vom Phosphor entwichen ist, welche, nach Kapazität und Spannung des Systems Phosphor-Gegenplatte gerechnet, zur Vernichtung des angelegten, beschleunigenden Kraftfeldes von ihm fortgenommen werden müßte, während also noch 90 Proz. des angelegten beschleunigenden Feldes tatsächlich vorhanden sind.

Dies erklärt sich, wenn man annimmt, daß die lichtelektrische Wirkung nicht auf den ganzen Phosphor, also auch nicht auf die ganze Phosphoroberfläche ausgeübt wird, sondern nur auf jene Molekülgruppen in ihm, welche wir Zentren genannt haben, bestehend aus Atomen des wirksamen Metalles, des Erdalkalimetalles und des Schwefels<sup>1)</sup>, und welche auch die Zentren der Absorption des wirksamen Lichtes sind (vgl. auch 12.). Diese Zentren mit ihren Metallatomen werden also die positive Ladung annehmen und lokale, rüktreibende Felder um sich herstellen, welche das äußere beschleunigende Feld lokal überwiegen und wodurch der Stillstand der Wirkung schon so frühe eintritt. Wir nennen dies die „*elektrische Polarisation der Zentren*“.

Diese Polarisation der Zentren muß nach unseren Resultaten unvermeidlich mit der Phosphoreszenzerregung zusammenhängen und auch im Innern des Phosphors stattfinden. Die lichtelektrische Wirkung, das Mittel, um den Vorgang zu studieren, ist nur ein an der Oberfläche des Phosphors statt-

---

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. p. 669. 1904.

habendes Symptom des Vorganges, welches notwendigerweise zeitlich abnehmend sein muß, wenn der Phosphor nicht genügend leitfähig ist.

2. Um die Wirkung trotz der zeitlichen Abnahme vergleichend studieren zu können, haben wir verschiedene Mittel angewandt (Regenerationsmethoden vgl. 8. 10.). Bei einer Anzahl von Phosphoren war aber auch die vorhandene Leitfähigkeit von selber genügend, eine dauernde lichtelektrische Wirkung von gut meßbarer Größe zu ermöglichen.

Da aber in jedem Fall die den Zentren zukommende lichtelektrische Wirkung zusammen mit der Leitfähigkeit die beobachtbare Wirkung bestimmt, und da die Leitfähigkeit von inkonstanter Größe ist (17.), schien uns ein quantitativer Vergleich der lichtelektrischen Wirkung verschiedener Phosphore von wenig Wert.<sup>1)</sup> Eben deshalb haben wir das Hauptgewicht auf das Studium des Zusammenhanges von lichtelektrischer Wirkung und Phosphoreszenz bei einzelnen Phosphoren und auf das der allgemeinen lichtelektrischen Eigenschaften der Phosphore überhaupt gelegt.

Die aktino-dielektrische Wirkung betreffend bemerken wir noch vorweg einerseits, daß sie an dem schnellen Herabsinken der lichtelektrischen Wirkung im Anfang einer Belichtung im allgemeinen ebenfalls ihren Teil hat, und andererseits, daß wir — um die lichtelektrische Wirkung rein zu beobachten — die Dauerwirkung des Lichtes (nach Ablauf mindestens der ersten Minute einer Belichtung) in Betracht ziehen mußten, was im folgenden, wo es darauf ankommt, überall geschehen ist.

---

1) Dazu kommt noch der sehr starke Einfluß der Oberflächenschichten auf die lichtelektrische Wirkung (vgl. 8.). Aus diesen Gründen glauben wir überhaupt, daß Zusammenstellungen über die lichtelektrische und Phosphoreszenz- oder Fluoreszenzwirkung vieler aber nicht eingehend untersuchter Substanzen (so auch, soeben, nach Vollendung vorliegender Untersuchung erschienen: J. Stark u. W. Steubing, *Physik. Zeitschr.* 9. p. 481. 1908) nicht so sehr überzeugend sein können. So finden wir z. B. (vgl. 8.), daß ein lichtelektrisch sehr wirksamer Phosphor durch bloßes Hinzukommen einer optisch unmerklichen Oberflächenschicht völlig unwirksam wird. Umgekehrt hat Hr. O. Rohde gezeigt (*Ann. d. Phys.* 19. p. 935. 1906), daß die nach A. Stoletow besonders von Hrn. C. G. Schmidt (l. c.) untersuchten Fuchsin- und Methylviolettlösungen nur deshalb und auch nur dann lichtelektrisch so stark wirksam sind, weil und wenn sie feste Oberflächenschichten ausbilden.

3. *Apparat* (Fig. 1). — Der zu untersuchende Phosphor befindet sich in der kleinen Al-Schale *AB*, die in einer Metallgabel ruht und durch einen isoliert eingebetteten Leitungsdraht mit dem Elektrometer in Verbindung steht. Um diese Schale befindet sich ein Schutzzylinder aus Messing; durch die äußere Elektrode *C* kann diesem eine beliebige Spannung gegeben werden. Über dem Phosphor ist der Zylinder mit einer durch Platinnetz geschützten Öffnung für das Licht versehen. Der Apparat ist evakuierbar.

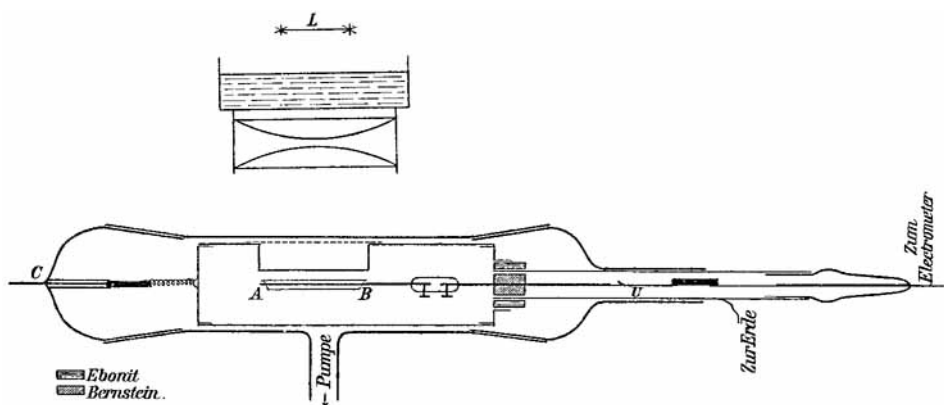


Fig. 1.

Als Lichtquelle *L* diente eine Nernstlampe mit horizontalem Glühfaden, deren Lichtstärke durch Regulierung des Stromes mittels Amperemeter und Vorschaltwiderstandes konstant gehalten wurde. Das Licht passierte zuerst eine Glasschale mit Wasser, um die Wärmestrahlen zu absorbieren, und wurde danach durch eine geeignete Kombination von Glaslinsen auf den Phosphor konzentriert (Kondensor). Mittels einer Schirmvorrichtung zwischen Kondensor und Röhre konnte man bequem das Licht von dem zu untersuchenden Phosphor abschirmen oder zu ihm zulassen.

Die Erdung des Elektrometers und Phosphors geschah durch den Unterbrecher *U*, ein kleines Eisenstück mit Platinspitze, die mittels eines Magnets nach Belieben zum geerdeten Schutzrohr angezogen und davon wieder losgelassen werden konnte.

Am Schutzzylinder wurde im allgemeinen eine konstante äußere Spannung von ungefähr + 300 Volt angelegt.

4. *Größe der lichtelektrischen Wirkung.* — Die Größe der lichtelektrischen Wirkung, gemessen im Vakuum, ist bei den verschiedenen Phosphoren unter sich sehr verschieden. Am besten wirken die Kalkphosphore, bedeutend kleiner ist die Wirkung bei den entsprechenden Sr-Phosphoren und noch kleiner bei den Ba-Phosphoren.

In allen drei Gruppen scheinen die Bi-Phosphore die wirksamsten zu sein, und diese haben wir auch im folgenden am genauesten untersucht.

So ist z. B. die Wirkung für weißes Licht von CaBi (mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaFl}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  als Zusatz) fünfmal so groß als die Wirkung von CaNi (mit  $\text{CaFl}_2$ ) oder CaPb (mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und ungefähr 15 mal so groß als die Wirkung von CaMn mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaFl}_2$ .<sup>1)</sup>

Es sei noch hinzugefügt, daß die Wirkung durch unseren Glaskondensor bei guten CaBi-Phosphoren beinahe ebenso groß war, wie die Wirkung von frisch abgeschmirgeltem Magnesiummetall.

5. *Art der Wirkung.* — Wie bereits in der Einleitung hervorgehoben, ist die lichtelektrische Wirkung bei den Phosphoren zeitlich im allgemeinen inkonstant. Ist die positive Spannung an den Schutzzylinder gelegt, das Elektrometer in Ruhe, und öffnet man alsdann den Lichtschieber, so tritt sofort die Bewegung am Elektrometer ein, entsprechend Verlust negativer Elektrizität vom Phosphor. Diese Bewegung verlangsamt sich alsbald. Wir haben den Stand des Elektrometers im allgemeinen alle 10 Sek. abgelesen und die Wirkung innerhalb jedes Intervalles auf 1 Min. umgerechnet. So erhaltene Angaben sind beispielsweise in Fig. 2 für einen CaBiNa-Phosphor eingetragen. Die Zeiten, während welchen belichtet wurde, sind durch Verstärkung der Abszissenlinie gekennzeichnet. Man vergleiche z. B. für einen besonders starken ersten Abfall

---

1) Wir bezeichnen, wie bereits früher, die Phosphore kurz durch Nebeneinandersetzen des Erdalkalimetalles, des wirksamen Metalles und des Zusatzes. Von letzterem genügt es oft nur den wesentlichen Bestandteil zu nennen, z. B. CaPbNa statt CaPb mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (vgl. P. Lenard u. V. Klatt, l. c. p. 243).

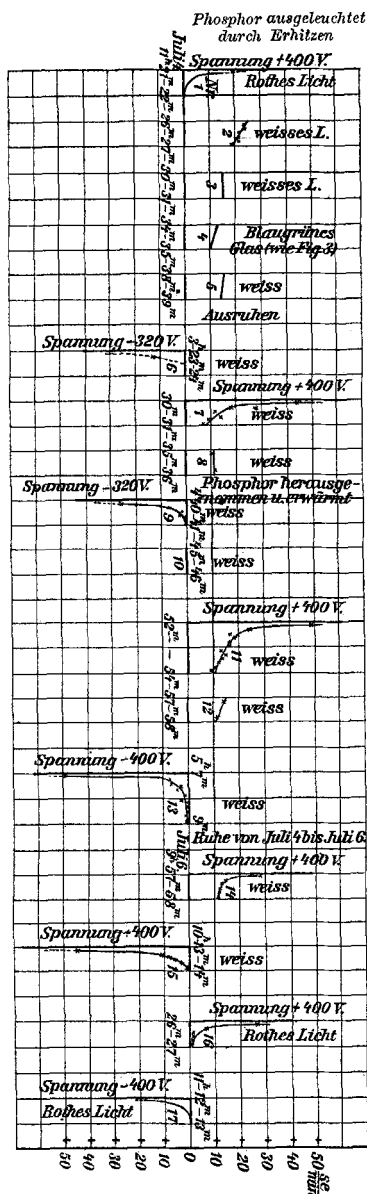
der Wirkung die Kurven Nr. 7, 11, 14. Durchaus nicht alle Phosphore, ja nicht einmal alle CaBiNa-Phosphore, zeigen

indessen solchen starken Abfall (vgl. 16.). Bei weiterer Fortsetzung der Belichtung tritt konstant werdender, nur mehr kleiner weiterer Abfall der Wirkung ein.

6. *Abhängigkeit von Spannung, Lichtintensität; Anfangsgeschwindigkeiten.* — Wir führen zunächst einige Resultate bei Phosphoren von nahe konstant bleibender lichtelektrischer Wirkung an, welche über die Abhängigkeit dieser Wirkung von den äußeren Faktoren Aufschluß geben.

Da im stationären Zustand die in der Zeiteinheit aus den Zentren der Oberfläche des belichteten Phosphors entweichende negative Elektrizitätsmenge durch die Substanz des Phosphors hindurch von der metallischen Unterlage her diesen Zentren gleichzeitig wieder zugeführt werden muß, wird die Größe der beobachteten lichtelektrischen Wirkung stets von dessen Leitvermögen, von der Dicke der Schicht des Phosphors und von der angewandten Spannung abhängig sein müssen und zwar von letzterer in

Fig. 2. Empfindlichkeit des Elektrometers: 1 Volt = 135 Skalenteile. —  $\text{CaBi} + (\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ .



anderer Weise als bei den Metallen, wo das Leitvermögen nicht mitspielt. Während nämlich bei Metallen steigende beschleunigende Spannung ohne Einfluß auf die bereits voll gewordene lichtelektrische Wirkung bleibt, nimmt sie bei Phosphoren im Vakuum auch bei beschleunigenden Spannungen von 100 Volt aufwärts immer noch weiter zu (Tab. I u. II).

Tabelle I.

Äußere Spannung	(verzögernd)	(beschleunigend)			
	- 2 Volt	0	+ 2	+ 100	+ 200 Volt
Elektrometergang in 100 sec bei SrBiNa }	0,0 Skt.	0,53	1,27	2,8	3,5 Skt.

Tabelle II.

Äußere Spannung (beschleunigend)	+ 100	200	300	400	500 Volt
Elektrometergang (Relativzahlen) bei CaBiNa }	0,5	0,7	0,85	0,9	1,0 Skt.

Die Anfangsgeschwindigkeit der lichtelektrischen Wirkung betreffend, zeigt sich aus dieser Zusammenstellung (Tab. I), daß sie auch bei den Phosphoren, wie bei Metallen, von sehr geringer, hier 2 Volt nicht erreichender Größe ist.

Ebenfalls übereinstimmend mit der Begrenzung der lichtelektrischen Wirkung durch die Leitfähigkeit des Phosphors ist es, daß die Abhängigkeit der lichtelektrischen Wirkung von der Lichtintensität bei den Phosphoren eine andere ist, als bei den Metallen. Es findet nämlich auch nicht angenähert Proportionalität statt, sondern die Wirkung steigt langsamer als die Lichtintensität. So verhielten sich bei einem SrBiNa-Phosphor im Vakuum die Wirkungen wie 1 : 5, wenn die photometrisch gemessenen Intensitäten blauen Lichtes wie 1 : 10 waren, hergestellt durch eine Auerlampe bzw. eine Bogenlampe in geeigneten Abständen vom Phosphor mit Zwischenschaltung von Kobaltglas ohne Kondensor.

7. *Versuche in verdünnter Luft.* — Es war von Interesse und für das weitere notwendig, Mittel zu suchen, wodurch die bei manchen Phosphoren sehr schnell zur Unmeßbarkeit herabsinkende Wirkung verstärkt bzw. wieder hergestellt werden kann.



Ein Verstärkungsmittel der elektrometrischen Anzeige, das wir mit Erfolg benutzten, ist geringe Luftfüllung des Apparates. Man weiß, daß alsdann zur ursprünglichen lichtelektrischen Wirkung noch die durch diese erregte Leitfähigkeit der Luft hinzukommt, wodurch die Gesamtwirkung am Elektrometer sehr gesteigert werden kann.<sup>1)</sup> So gab in der Tat z. B. ein SrBiNa-Phosphor bei weißem Licht im Vakuum nur 3 Skt. pro Minute, in Luft von ca. 1 mm Druck dagegen 9 Skt. pro Minute, und es fehlte auch die im Vakuum so schnelle Abnahme beim Einsetzen einer ersten Belichtung. Wir haben bei Verwendung von Luft deren Druck natürlich konstant gehalten, was durch eine hinzugeschaltete besondere Entladungsröhre kontrolliert wird. In dieser Weise haben wir die lichtelektrische Wirkung studiert bei CaPbNa, SrCuNa, SrBiNa, BaBiK (vgl. 14.).

8. *Regenerationsmittel; Oberflächenschichten.* — Nach der eingangs entwickelten Vorstellung über die Polarisierung der Zentren als Ursache des Rückganges der Wirkung gleich zu Beginn einer ersten Belichtung erwarteten wir, daß alles, was die positive Ladung jener Zentren durch Zufuhr von neuer negativer Elektrizität aufheben würde, auch die lichtelektrische Wirkung des Phosphors wieder erhöhen, ihn regenerieren müsse; dies bestätigte sich auch. Statt den Phosphor mehrere Stunden ruhen zu lassen, damit sein geringes Leitvermögen Zeit habe zu wirken, kann man ihn aus dem Apparat nehmen und erhitzen, wobei er aufleuchtet<sup>2)</sup> und gegen die obere Temperaturgrenze seiner Phosphoreszenz<sup>3)</sup> hin, also noch weit unter Rotglut, elektrisch leitend wird (vgl. 17.). Läßt man im Dunkeln erkalten, setzt wieder ein, evakuiert, so findet man bei der ersten Belichtung die Wirkung wieder fast so hoch gestiegen, als wie nach Herstellung völlig frischer Oberfläche durch Zerschlagen des Phosphors. Daß die regenerierende Wirkung des Erhitzens bei öfterer Wiederholung sich allmählich immer

---

1) Vgl. z. B. P. Lenard, Wien. Ber. 108. Tab. II p. 1655. 1899, Steigerung auf mehr als das Doppelte bei Zulassung von 0,03 mm Luftdruck.

2) Die eingehende Untersuchung dieser Erscheinung vgl. P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. p. 455. 1905.

3) Vgl. P. Lenard u. V. Klatt, l. c. p. 452.

mehr abschwächt, dürfte von Zersetzung (Schwefelverlust) der äußersten Oberflächenschicht kommen. Glüht man nämlich einen Phosphor, selbst in bedecktem Tiegel, so kann er dadurch seine lichtelektrische Wirksamkeit sogar völlig verlieren, ohne sein Leuchten eingebüßt zu haben. Ja frisch präparierte Phosphore von ausgezeichnetem Leuchtvermögen können sich, wohl aus demselben Grunde, als lichtelektrisch unwirksam erweisen, wie wir dies z. B. bei einem SrBiNa-Phosphor beobachtet haben. Versah man diese selbe Phosphorprobe durch Zerdrücken mit frischer, der Luft noch nicht ausgesetzt gewesener Oberfläche, so zeigte sie sofort die starke lichtelektrische Wirkung.

Es ist auch verständlich, daß eine sehr dünne Oberflächenschicht, an welcher die Zentren und damit die Phosphoreszenzfähigkeit und die lichtelektrische Wirkung zerstört sind, die lichtelektrische Wirkung aus der noch unversehrten Tiefe völlig verhindern muß. Denn es handelt sich dabei um Kathodenstrahlung von sehr geringer Geschwindigkeit (vgl. 6.), welche schon in dünnen, festen Schichten absorbiert wird. Dieselben dünnen Schichten, welche so die lichtelektrische Wirkung völlig aufheben, können für das hineingehende erregende Licht sowohl, wie auch für das heraustretende Phosphoreszenzlicht so gut wie völlig durchlässig und also für die optische Phosphoreszenzbeobachtung völlig irrelevant sein. Eine Abnahme der Phosphoreszenzfähigkeit unserer, häufigen lichtelektrischen Versuchen unterworfenen Phosphorproben haben wir dabei in der Tat auch nie beobachtet.

Die von Ca zu Sr zu Ba gesteigerte chemische Zersetzlichkeit, sehr bemerklich durch gesteigerte Geschwindigkeit des Verderbens schließlich auch der optischen Wirkung an der Luft, dürfte auch einer der Gründe sein, warum die lichtelektrische Wirkung der Sr- und besonders der Ba-Phosphore im allgemeinen viel geringer ausfiel, als die der Ca-Phosphore.

9. *Über die Schwellengeschwindigkeit bei Erregung von Phosphoren durch Kathodenstrahlen.* — Es sei hier einschaltend bemerkt, daß der soeben erörterte Einfluß dünner, nicht phosphoreszierender Oberflächenschichten auch die eigentümliche Tatsache erklärt, daß bei Erregung von Phosphoren durch Kathodenstrahlen eine gewisse Mindestgeschwindigkeit (Schwellen-

geschwindigkeit) dieser Strahlen nötig ist, unterhalb welcher sie nicht, oder doch nur mit einer gewissen Verzögerung erregen.<sup>1)</sup> Jene Oberflächenschichten wirken nämlich absorbierend auf die erregenden Kathodenstrahlen, und zwar um so stärker absorbierend, je langsamer diese Strahlen sind.<sup>2)</sup> Zu jeder Schichtdicke gibt es eine gewisse Geschwindigkeit, welche die Strahlen mindestens haben müssen, um noch merklich durchzudringen. Es hängt nämlich das Durchdringen der Kathodenstrahlen sehr viel mehr von ihrer Geschwindigkeit ab, als von ihrer Intensität.<sup>3)</sup> So kommt es, daß durch eine gegebene Oberflächenschicht erregende Kathodenstrahlen unter einer gewissen Geschwindigkeit — eben der „Schwellengeschwindigkeit“ — überhaupt nicht merklich durchdringen, also auch nicht merklich erregend wirken können auf die darunter befindlichen Zentren, wenn nicht etwa die Intensität der Strahlen eine ganz außerordentlich hohe ist (wie z. B. in den Versuchen von Hrn. Wehnelt).<sup>4)</sup> Hiernach ist zu sagen: 1. daß die Schwellengeschwindigkeit als eine schwache Funktion der Strahldichte (Intensität) erscheinen muß, wie dies die Versuche von Hrn. Wehnelt wirklich zeigen, indem er die Schwellengeschwindigkeit etwa auf den zehnten Teil der von mir angegebenen Werte herabgesunken findet, wenn er die Strahldichte auf das 10 millionenfache steigert (l. c.); 2. daß die Schwellengeschwindigkeit auch gar keine Konstante des betreffenden Phosphors sein kann, sondern nur eine Konstante seiner Oberflächenbeschaffenheit, welche sich mit zunehmender Verwitterung seiner Oberfläche ändert.<sup>5)</sup> Letzteres haben wir in der Tat bestätigt gefunden. Die erregenden Strahlen wurden teils lichtelektrisch, teils in der von Hrn. Wehnelt

---

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 466. 1903.

2) l. c. p. 714.

3) Eine Abnahme der *Intensität* der Strahlen um 2 Proz. erniedrigt z. B., die durchgegangene Menge um 2 Proz., eine gleiche Abnahme der *Geschwindigkeit* aber erniedrigt sie um 10 Proz. (l. c. p. 714).

4) A. Wehnelt, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 5. p. 423. 1903.

5) Zu bemerken ist, daß die am früheren Orte (P. Lenard, l. c. p. 449 ff.) geschehene Benutzung der Schwellengeschwindigkeit als einer Konstanten auch jetzt noch einwandfrei erscheint, denn es war dort die Schwellengeschwindigkeit unmittelbar an den benutzten Phosphorpräparaten selbst gemessen worden.

angegebenen Weise an glühenden Oxydkathoden erzeugt. Als Beispiel führen wir an: BaPbNa, durch Licht sehr wohl erregbar, blieb in Kathodenstrahlen bis zu 3000 Volt Geschwindigkeit dunkel; derselbe Phosphor frisch zerkleinert, wobei seine Erregbarkeit durch Licht nicht merklich stieg, leuchtete nun schon in Kathodenstrahlen von nur 60 Volt Geschwindigkeit. Auch bei Strontiumphosphoren zeigte sich solcher, wenn auch geringerer Einfluß der Oberflächenschichten. Bei Calciumphosphoren, welche der Verwitterung am wenigsten unterliegen, war die Schwellengeschwindigkeit auch bei ziemlich alten Oberflächen fast dieselbe wie bei frischen.

Die Erklärung, welche Hr. Wehnelt von der Schwellengeschwindigkeit gibt (l. c.), daß es sich nämlich vielmehr um eine Schwellenenergie handle, ist unvereinbar mit unseren bereits älteren Beobachtungen<sup>1)</sup>, wonach innerhalb nicht enger Grenzen die Phosphoreszenzhelligkeit  $H$  völlig darstellbar sich zeigte durch die Gleichung ( $Q$  Strahldichte,  $v$  Strahlgeschwindigkeit,  $1/C$  Intensitätskonstante,  $v_0$  Schwellengeschwindigkeit):

$$H = \frac{1}{C} Q (v - v_0),$$

in welcher nicht eine konstante Energie (etwa  $Q_0 v_0$ ), sondern die konstante Geschwindigkeit  $v_0$  als Subtrahend erscheint.

10. *Regenerierung durch feuchte und leitende Luft; lichtelektrische Wirkung in freier Luft.* — Läßt man zu einem Phosphor, dessen lichtelektrische Wirkung man im Vakuum untersucht hat, Luft bis zum vollen Atmosphärendruck zu, so findet man manchmal die Wirkung sogar verbessert gegen die im Vakuum (beobachtet bei CaBiNa), was aber nur von sehr kurzer Dauer ist. Schnell sinkt die Wirkung herab zu Werten, die meist sehr klein sind im Vergleich zu den im Vakuum statthabenden. Es scheinen sich, wie auch bei den Metallen<sup>2)</sup>, Doppelschichten mit verzögernden Feldern auch bei den Phosphoren in der Luft auszubilden. Dennoch konnten wir die lichtelektrische Wirkung in freier Luft sehr gut beobachten (in abnehmender Reihenfolge der Stärke) bei CaBiNa, CaCuNa,

1) P. Lenard, l. c. p. 462 ff.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. p. 196. 1902.

CaMnNa, BaCuFl, SrCuFl. Es wurde hierbei Sonnenlicht benutzt.

Feuchte Luft begünstigt die Wirkung, solange der Phosphor nicht verdirbt, was wohl dadurch erklärlich ist, daß man in feuchter Luft die Phosphore sehr merklich elektrisch leitend findet. Dem entspricht auch, daß ein Phosphor, dessen lichtelektrische Wirkung im Vakuum sehr abgenommen hatte, durch bloßes Einlassen von Luft und Wiederevakuieren in gewissem Maße regeneriert werden konnte. Besser war diese Regeneration dann, wenn elektrisch leitend gemachte, z. B. aus der Nähe des Nernstbrenners genommene Luft über den Phosphor gesaugt wurde. (Vgl. auch 7., wo die lichtelektrisch leitend gewordene Luft den Abfall der Wirkung verhinderte.)

11. *Zuhilfenahme fremder Kathodenstrahlung.* — Bei BaCuLi und BaPbNa, wo die lichtelektrische Wirkung auch in verdünnter Luft nur im ersten Moment der Belichtung als Ruck am Elektrometer merklich wurde, um dann alsbald still zu stehen, haben wir zur Verbesserung der Wirkung versucht, diesen außerordentlich schlechtleitenden Phosphoren durch Kathodenstrahlen erst einen Vorrat von negativer Ladung beizubringen, wonach in der Tat die Wirkung gut meßbar wurde. Es wurde zuerst ein geeigneter geringer Luftdruck hergestellt, alsdann der negative Pol eines Induktoriums an den Schutzzyylinder gelegt und das Induktorium ungefähr 1 Min. im Betrieb gehalten. Durch die in dieser Weise erzeugten Kathodenstrahlen wurde der Phosphor negativ geladen und gab bei nachheriger Belichtung bei der sonst gebrauchten Anordnung eine ziemlich kräftige lichtelektrische Wirkung, die in den ersten Sekunden schnell abfiel, später noch fortwährend rasch, aber ziemlich gleichmäßig abnahm. Es wurde in dieser Weise möglich, durch die verschiedenen Farbgläser die Wirkung zu messen, und die später (14.) hierüber angeführten Data für BaCuLi sind so gewonnen.

Auch durch die Strahlung eines neben den Phosphor gelegten Radiumpräparates haben wir versucht, dem Phosphor Leitfähigkeit beizubringen<sup>1)</sup>, in der Tat mit dem Erfolg einer Vermehrung seiner lichtelektrischen Wirkung. Wegen zu großer

---

1) Vgl. A. Becker, Ann. d. Phys. 12. p. 124. 1903.

Schwäche des uns gegenwärtig zur Verfügung stehenden Präparates haben wir jedoch auf dessen weitere Benutzung verzichtet.

12. *Die lichtelektrische Wirkung wird auf die Zentren ausgeübt.* — Um zu sehen, ob die beobachtete lichtelektrische Wirkung der Phosphore eine mit ihrer Phosphoreszenzfähigkeit selbst zusammenhängende Eigenschaft ist, oder aber nur eine Eigenschaft der einzelnen chemischen Bestandteile der Phosphore, haben wir folgende Präparate vergleichsweise untersucht: 1. das reine Erdalkalisulfid; 2. dasselbe mit Zusatz; 3. dasselbe mit Metall ohne Zusatz und 4. Sulfid, Zusatz und Metall (den Phosphor selbst). Wir nahmen dabei als Sulfid das des Calciums, als Metall Wismut und als Zusatz  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Es zeigten sich die Präparate 1 und 3 nur äußerst schwach lichtelektrisch wirksam, ganz entsprechend ihrer nur phosphoroskopischen Phosphoreszenzfähigkeit, welche, wie bekannt<sup>1)</sup>, daher rührt, daß die Metall- bzw. Zusatzfreiheit nur in Annäherung erreichbar ist. Präparat 2, welches in Wirklichkeit ein sehr schwacher Kupferphosphor war<sup>2)</sup> mit etwas grünlichem Nachleuchten, zeigte mehr lichtelektrische Wirkung und sogar ein wenig aktinodielektrische Wirkung, alles dieses aber in nur sehr viel geringerem Grade als der wohlausgebildete Phosphor 4. Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß die lichtelektrische Wirkung in der Tat an die Phosphoreszenzfähigkeit gebunden ist, daß sie also eine Eigenschaft derjenigen aus dem Sulfid und Metall unter dem Einfluß der Zusätze gebildeten Atomgruppierungen ist, welche wir Zentren genannt haben (vgl. auch 1.).

13. *Spektrale Verteilung der Phosphoreszenzerregung und der lichtelektrischen Wirkung.* — Zu demselben Resultate führen auch die folgenden Untersuchungen, welche die Identität der Phosphoreszenz erregenden und der lichtelektrisch wirksamen Strahlen zeigen.

Wir haben zur Untersuchung der verschiedenen Spektralgebiete Farbgeläser benutzt und sind beim Vergleich der lichtelektrischen und der phosphoreszenzerregenden Wirkungen in zweierlei Weise verfahren. Einmal konnten wir für die phos-

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. p. 639 ff. 1904.

2) Vgl. l. c. p. 641.

phoreszenzerregende Wirkung die in der bereits veröffentlichten Untersuchung gegebenen Erregungsverteilungen der Phosphoreszenzbanden benutzen<sup>1)</sup> und damit die spektrale Verteilung der lichtelektrischen Wirkung vergleichen. Zweitens aber stand auch der direktere Weg offen, durch dieselben Farbgläser sowohl die lichtelektrische Wirkung als auch die Phosphoreszenzerregung zu beobachten. Der letztere Weg bedarf jedoch großer Vorsicht wegen der Mitwirkung auslöschender Strahlen, speziell des roten Lichtes. Wir gehen daher zunächst auf die Wirkung des roten Lichtes ein, wo unsere Beobachtungen das folgende zeigten: Keiner der Phosphore wird durch rotes Licht erregt, bei keinem auch zeigte sich Rot lichtelektrisch wirksam (was die aktinodielektrische Wirkung anlangt, welche besonders dem Rot zukommt, vgl. weiter unten 16.). Nicht phosphoreszenzerregendes Licht ist also auch lichtelektrisch unwirksam.

Ist Rot additiv neben einer anderen, phosphoreszenzerregenden Farbe vorhanden, so hat dies auf die Größe der lichtelektrischen Wirkung keinen Einfluß. Wir haben die lichtelektrische Wirkung durch Farbgläser immer nur kleiner gefunden als bei weißem Lichte, niemals größer, wenn auch die Farbengläser beträchtlich absorbierend waren für auslöschende Strahlen. Die erregte Phosphoreszenzhelligkeit ist dagegen bei weißem Lichte viel geringer, als wenn es durch solche Farbengläser filtriert ist, eben wegen Mitwirkung der auslöschenden Strahlen bei weißem Lichte. Die größte lichtelektrische Wirkung, welche wir durch ein Farbensglas überhaupt beobachtet haben, war 93 Proz. von der des unfiltrierten weißen Lichtes. Es war dies der Fall bei CaBiNa und hellem Kobaltglas, welches fast nichts von dem erregenden Lichte, aber viel auslöschendes grünes und gelbes Licht absorbierte. Der Verlust von 7 Proz. tritt auch bei farblosem Glase ein, entsprechend der Reflexion und geringer Absorption vorhandenen ultravioletten Lichtes. Ein anderer Fall, den wir verfolgt haben, ist die lichtelektrische Wirkung auf BaBiK durch die beiden in Fig. 3 aufgeführten Medien, gelbgrünes Glas und Gelbfilter, von welchen das erste nur erregendes Grün, das andere außerdem alles Gelb bis Rot durchläßt, welche Farben

---

1) l. c. Taf. III.

auf diesen Phosphor auslöschend wirken. Die lichtelektrische Wirkung wurde durch beide Medien gemessen und von gleicher Größe gefunden.

Es kommt also den auslöschenden Strahlen nicht nur keine lichtelektrische Wirkung an sich zu, sondern sie haben auch gar keinen Einfluß auf die lichtelektrische Wirkung anderer Strahlen. Weiter folgt daraus, daß die lichtelektrische Wirkung durchaus nicht mit der gleichzeitig vorhandenen Phosphoreszenzhelligkeit zusammenhängt, sondern: was wir nachweisen, ist der Zusammenhang zwischen Phosphoreszenzerregung und lichtelektrischer Wirkung.

Bei der Vergleichung der lichtelektrischen und der erregenden Wirkung beliebiger Farben mußten wir nach dem Vorhergehenden solche Farbengläser wählen, welche ausschließ-lich erregende Lichter, keine auslöschenden durchlassen. Dies ergab wegen der großen Schwierigkeit, alles Rot vom Blau abzufiltrieren, und wegen der auslöschenden Wirkung auch solcher Strahlen, welche dicht außerhalb der Erregungsverteilung nach der Seite der längeren Wellen hin liegen, große Beschränktheit in den möglichen Variationen der Farbengläser. Wir haben daher diesen Weg in der Hauptsache nur bei CaBiNa und CaPbNa verfolgt, und wir fanden dabei größere Phosphoreszenzhelligkeit stets mit größerer lichtelektrischer Wirkung zusammentreffend.

14. Weit ausgiebiger war der oben (13.) zuerst genannte Weg der Vergleichung von lichtelektrischer Wirkung mit den bereits veröffentlichten Erregungsverteilungen der betreffenden Banden. Wir haben diese Vergleichung eingehend durchgeführt bei den in der folgenden Tab. III verzeichneten Phosphoren.

Tabelle III.

Phosphor (Bande)	Blau-ultrav.	Blau-grün	Blaugrün + Bl. Uv.	Fluoresc. Gelat.	Gelb-filter	Rotes Glas
BaCuLi <sub>3</sub> BO <sub>4</sub> ( $\alpha_1$ )	35	60		22	15	0
BaBiK <sub>4</sub> B <sub>6</sub> O <sub>10</sub> ( $\alpha$ )	42	60	30	18	7	0
SrBiNa ( $\alpha_3$ )	35	45		8	0	0
CaBiNa ( $\alpha$ )	70	83		0	0	0
CaPbNa ( $\alpha$ )	60	45	19	0		0
Desgl. mit Quarz-kondensor	55	15				



Die benutzten farbigen Medien sind mit ihren gleichfalls dargestellten Durchlässigkeiten in Fig. 3 angegeben. Die Fluorescingelatine wurde in manchen Beobachtungen mit gleichem Resultate durch ein gleich durchlassendes Gelbglass, und das Gelatine-Gelbfilter durch das in Fig. 3 ebenfalls an-

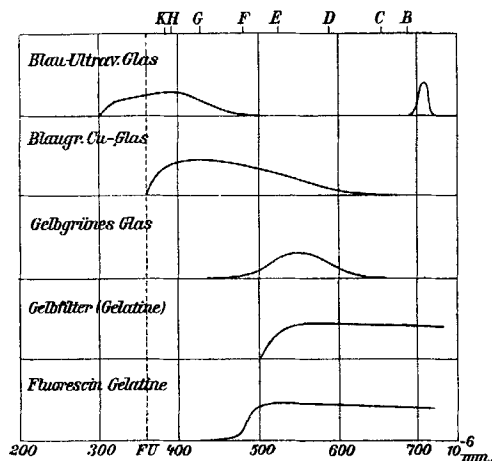


Fig. 3.

gegebene gelbgrüne Glas ersetzt. Als rotes Glas wurde sehr monochromatisches Kupferübergangsglas benutzt. Die Medien wurden zwischen Wassertrog und Kondensor eingeschoben (Fig. 1) und jedesmal die lichtelektrische Wirkung mit und ohne Medium, d. h. mit farbigem und mit weißem Licht abwechselnd gemessen und daraus die Wirkung des farbigen Lichtes in Prozenten des weißen berechnet. Die so berechneten Zahlen finden sich in der Tabelle eingetragen; sie beziehen sich natürlich nur auf die lichtelektrische Dauerwirkung, so daß die aktinodielektrische Wirkung außer Spiel ist. Beim BaCu-Phosphor wurde Kathodenstrahlenbehandlung zu Hilfe genommen, wie oben (11.) angegeben; bei BaBi, SrBi und CaPb war ca.  $\frac{1}{2}$  mm Luftdruck im Rohr (vgl. 7.); beim CaBi wurde im Vakuum beobachtet.

Vergleicht man nun den Inhalt der Tabelle mit den in der früheren Veröffentlichung<sup>1)</sup> graphisch dargestellten Er-

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. Taf. III. 1904.

regungsverteilungen der in Betracht kommenden Banden — es sind die dort mit  $\alpha$  bzw.  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  bezeichneten Banden, welche mit den hier benutzten Zusätzen stark entwickelt sind —, so findet man, daß die Stärke der beobachteten lichtelektrischen Wirkungen jedesmal sich nach der vom betreffenden Farben-  
glas durchgelassenen Menge des phosphoreszenzerregenden Lichtes richtet. Die benutzten Phosphore waren in der Tat nach ihren Erregungsverteilungen ausgewählt.  $\text{BaCu } \alpha_1$  und  $\text{BaBi } \alpha$  sind die Phosphoreszenzbanden, deren Erregungsverteilung unter allen bekannten am weitesten ins sichtbare Gebiet hineingehen, nämlich bis zu Fraunhofers  $E$ ; sie zeigten dementsprechend auch durch das GelbfILTER und in nahe gleicher Stärke auch durch das gelbgrüne Glas lichtelektrische Wirkung (Kol. 6). Bei  $\text{SrBi } \alpha_2$  geht die Erregungsverteilung nur bis  $F$ ; dementsprechend auch keine lichtelektrische Wirkung mehr durch die vorgenannten beiden Medien, jedoch noch durch die Fluoresceingelatine (Kol. 5). Bei  $\text{CaBi } \alpha$  geht die Erregungsverteilung nur bis etwa  $G \frac{1}{3} F$ ; daher durch alle drei genannten Medien keine lichtelektrische Wirkung mehr, sondern nur durch die blaudurchlässigen Medien.  $\text{CaPb } \alpha$  nahmen wir dazu, um auch eine Bande zu haben, deren Erregungsverteilung kaum ins sichtbare Gebiet geht, nämlich schon kurz vor  $H$  und  $K$  endet. Dieser Phosphor wird dementsprechend auch als einziger in der Tabelle durch das blauultraviolette Glas stärker lichtelektrisch erregt, als durch das blaugrüne Glas. Bemerkenswert ist ebenso, daß die Abschneidung des Ultraviolett ohne Beeinträchtigung des Blau durch Hinzufügen des blaugrünen Glases zum blau-ultravioletten beim  $\text{CaPb}$ -Phosphor die lichtelektrische Wirkung außerordentlich viel stärker herabsetzt als bei  $\text{BaBiNa}$  (vgl. die Kolumne 4 und 2 der Tab. III).

15. *Versuche mit Quarzkondensor.* — Da unser Glaskondensor (Fig. 1) von großer Dicke war, gelangte in den bisherigen Versuchen überhaupt nur wenig Ultraviolett bis zum Phosphor, nämlich nur etwa bis zu  $\lambda = 340 \cdot 10^{-8}$  mm hin, wie wir uns durch besondere Spektralbeobachtungen auf Fluoreszenzschirmen überzeugten. Wir haben deshalb in einigen Versuchen den Glaskondensor durch einen Quarzkondensor ersetzt, wobei auch die Wasserschale (Fig. 1) mit besonders dünnem Boden genommen wurde, so daß nur diese und die

ebenfalls geringe Glasdicke des Vakuumrohres übrig blieb. In diesem Fall kommt wirksames Licht bis zu etwa  $\lambda = 310$  hin in Betracht. Es entsprach nun ganz der vorwiegend ultravioletten Erregungsverteilung des CaPb-Phosphors, daß dieser mit dem Quarzkondensor (ohne Farbengläser) — obgleich dessen Lichtstärke (relative Öffnung) nur  $\frac{1}{12}$  von der des Glaskondensors betrug — eine stärkere lichtelektrische Wirkung zeigte als mit dem Glaskondensor, ebenso daß Hinzufügung des blaugrünen Glases beim Quarzkondensor die Wirkung so sehr stark herabsetzte (letzte Zeile der Tab. III). Bei BaBi und SrBi war die lichtelektrische Wirkung (ohne Farbglass) durch den Quarzkondensor, entsprechend seiner geringeren Lichtstärke und der vorwiegenden Wirkung des sichtbaren Lichtes, schwächer als durch den Glaskondensor.

Wir glauben, daß durch alle diese Beobachtungen nicht nur das Statthaben der lichtelektrischen Wirkung bei sämtlichen Phosphoren, sondern auch deren Parallelität und also der innere Zusammenhang mit der Phosphoreszenzerregung genügend außer Zweifel gestellt ist.

16. *Aktinodielektrische Wirkung.* — Über die lichtelektrische Wirkung gelagert und verschieden von ihr haben wir, wie schon eingangs bemerkt, noch eine zweite elektrische Wirkung von Licht auf Phosphore beobachtet. Die Wirkung zeigte sich durch Auftreten eines kurz dauernden Elektrometerganges beim Einsetzen roter Beleuchtung des Phosphors in unserem Apparat. Der Gang war stets im Sinne des angelegten elektrischen Feldes gerichtet; er trat auf (zum Unterschied von der lichtelektrischen Wirkung), ob der Phosphor negativ oder positiv geladen war. Violette Licht bringt solchen Gang bei positiver Ladung des Phosphors nicht hervor. Weißes Licht wirkte wie rotes, offerbar also nur durch seine roten Bestandteile.

Man sieht, daß diese Wirkung, welche wir als aktinodielektrisch bezeichneten, nicht so mit der Phosphoreszenzerregung verknüpft ist, wie die lichtelektrische Wirkung. Sie zeigte sich auch nicht bei allen Phosphoren in gleicher Deutlichkeit. Wir beschreiben hier hauptsächlich, was wir an einem besonderen Präparat, einem CaBi-Phosphor, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{CaF}_2$

als Zusatz, welches die Wirkung besonders stark zeigte, beobachtet haben (vgl. Fig. 2).

Es sei beschleunigende Kraft vorhanden und zunächst weißes Licht vorausgesetzt. Ein besonders starker Elektrometergang in den ersten Sekunden einer neuen Belichtung nach Ruhepause oder anderer Regeneration ist dann das Charakteristische bei solchen Phosphoren. Ganz derselbe Gang des Elektrometers, nur in entgegengesetzter Richtung, wird auch beobachtet, wenn gleich große verzögernde äußere Kraft (z. B. 300 Volt) angelegt ist (vgl. die Fig. 2, Nr. 6, 9, 13, 15, 17). Diese Gangerscheinung läßt sich in derselben Richtung nicht wiederholen durch eine zweite Belichtung (vgl. Nr. 1—5, 7 und 8, 9 und 10, 11 und 12), außer nach einigen Stunden Zwischenpause oder anderweitiger Regeneration des Phosphors (hierin stimmen bloße lichtelektrische Wirkung bei schlechter Leitung und aktinodielektrische Wirkung überein). Wird jedoch abwechselnd beschleunigende und verzögernde Kraft angelegt, so wiederholt sich der Gang jedesmal in seiner richtigen Richtung beliebig oft ohne weiteres (vgl. Nr. 6 und 7, 9—11, 14—17).

Beobachtet man den späteren Verlauf des Elektrometerganges, so findet man einen Unterschied zwischen beschleunigender und verzögernder Kraft. Im ersteren Falle setzt sich nämlich der Gang (als bloße lichtelektrische Wirkung) fort, im zweiten kommt er schnell zum völligen Stillstand (Stillstand der lichtelektrischen Wirkung bei großer verzögernder Kraft).

Die Untersuchung in verschiedenfarbigem Lichte zeigte, daß rotes Licht die Erscheinung am stärksten hervorbringt und da diesem Lichte keine lichtelektrische Wirkung zukommt, tritt dann die aktinodielektrische Wirkung rein für sich allein hervor. Belichtet man rot, so findet man den Elektrometergang in der Richtung der angelegten Spannung, welcher dann aber in beiden Richtungen, auch bei beschleunigender Spannung, nach Verlauf kurzer Zeit, höchstens 30—60 Sekunden, zu vollständiger Ruhe kommt. Weißes Licht nach rotem, oder auch umgekehrt, bringt den schnellen Gang nicht wieder hervor, wenn nicht inzwischen Regeneration stattgefunden hat. Dagegen fehlt bei Belichtung mit blauem oder violetterm Lichte (wobei Rot jedoch vollständig durch sorgfältige Wahl der

Farbengläser abfiltriert sein muß) der schnelle Gang auch bei ausgeruhtem oder frisch regeneriertem Phosphor und es tritt, beschleunigende Spannung vorausgesetzt, nur der allmählich abnehmende lichtelektrische Effekt hervor.

Auch in Luft von Atmosphärendruck haben wir bei rotem Lichte die aktinodielektrische Wirkung in gleicher Weise wie im Vakuum beobachtet.

Man wird nach diesen Eigentümlichkeiten die Auffassung der aktinodielektrischen Wirkung als einer dielektrischen Rückstandsbildung bzw. als kurz dauerndes Leitungsvermögen unter dem Einfluß des Lichtes gerechtfertigt finden.<sup>1)</sup>

Das rote Licht, welches die aktinodielektrische Wirkung vorzüglich hervorbringt, wirkt auf die Phosphore auch vorzüglich auslöschend.<sup>2)</sup> Wie bei einer anderen Gelegenheit ausführlich gezeigt werden soll, ist diese auslöschende Wirkung des Lichtes äquivalent mit einer molekular-lokalen Temperaturerhöhung der Zentren des Phosphors. Es werden diese Zentren durch das rote Licht in denselben Zustand versetzt, in welchen sie auch kommen, wenn der ganze Phosphor erhitzt wird.<sup>3)</sup> Da nun Erhitzung den Phosphor elektrisch leitend macht (vgl. 17), würde die rote Belichtung äquivalent sein dem Hinzukommen in dem Phosphor eingebetteter, elektrisch leitender Teile, was in der Tat dem beobachteten Effekt einer Zunahme der dielektrischen bzw. rückstandsbildenden Eigenschaften vollkommen entspricht.

Eine ganz ähnliche Wirkung wie die Phosphore erleiden übrigens auch andere Dielektrika, z. B. Schellack, allerdings nicht durch Licht, soweit bis jetzt beobachtet, sondern durch Kathodenstrahlen. Man beobachtet dies, wenn man durch-

1) Die Erscheinung muß mit einer, immerhin sehr merkliche Zeit erfordernden, also materiellen Ionenwanderung im Phosphor verbunden sein, denn Hr. A. Winawer, der es auf unseren Wunsch im hiesigen Institut unternahm, Dielektrizitätskonstanten von Phosphoren mit schnellen Schwingungen, nach der Drudeschen Methode, zu bestimmen, fand dieselben bei roter Belichtung nicht merklich größer als im Dunklen.

2) Hierin wirkt mit, daß rotes Licht in der benutzten und in allen gewöhnlichen Lichtquellen in sehr überwiegender Intensität vorhanden ist.

3) Man vgl. über die Wirkung des Erhitzens P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. p. 425 ff. 1904.

strahlbare, dünne Schichten solcher Dielektrika zwischen geladenen Kondensatorplatten hat.<sup>1)</sup>

17. *Leitfähigkeit.* — Daß übrigens den Phosphoren die Eigenschaft zukommt, bei dauernder Stromwirkung abnehmende Leitfähigkeit zu zeigen, wie das bei rückstandsbildenden Dielektrika auch sonst sich findet, kann aus Fig. 4 entnommen werden. Es war hier der Phosphor wie gewöhnlich im Vakuum ausgebreitet, seine Oberfläche aber durch einen Metallbügel mit dem Schutzzylinder in leitende Verbindung gesetzt. Bei Anlegung einer beliebigen, in der Figur überall angegebenen Spannung am Zylinder konnte somit die Leitfähigkeit am Elektrometer beobachtet werden. Diese Versuche ergaben für alle untersuchten Phosphore eine sehr geringe Leitfähigkeit, was besonders für die beiden Bariumphosphore gilt (bei welchen auch die lichtelektrische Wirkung am geringsten ausfiel). Es scheint, daß die Leitfähigkeit beim Übergang von Ca. zu Sr- und Ba-Phosphoren immer geringer wird.

Dabei zeigen die Phosphore unter fortgesetzter Einwirkung eines Stromes auch besonders ausgeprägt die Erscheinung der zeitlichen Abnahme der Leitfähigkeit. Die Kurven Fig. 4 beziehen sich auf BaBiK im Vakuum.<sup>2)</sup>

In anderer, sehr einfacher Weise haben wir das Leitvermögen von Phosphoren, auch bei höherer Temperatur, mit gewöhnlichem Elektroskop geprüft, indem der Phosphor in einer zur Erde geleiteten

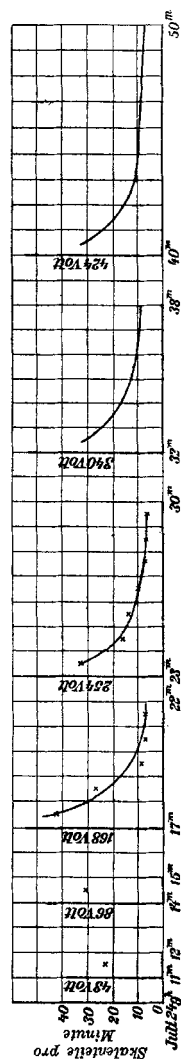


Fig. 4. Empfindlichkeit des Elektrometers: 1 Volt = 115 Skalentelle.

1) In Versuchen, wie sie beschrieben wurden von P. Lenard, Wied. Ann. 64. p. 288. 1898; A. Becker, Ann. d. Phys. 13. p. 394. 1904.

2) Man vgl. damit die ganz ähnlichen Kurven für Benzin bei H. Hertz, Wied. Ann. 20. p. 279. 1883.

Metallschale sich befand und ein zum Elektroskop führender Draht ihn oben berührte. Die Divergenz des Elektroskops bleibt im allgemeinen bestehen, wenn der Phosphor kalt (und trocken) ist. Ist die Schale erhitzt worden, wobei die Banden des Phosphors in ihren oberen Momentanzustand und schließlich an die obere Temperaturgrenze ihres Leuchtens kommen, so isoliert das System nicht mehr, so lange bis es sich wieder abgekühlt hat.

18. *Theoretisches.* — Die mit der Phosphoreszenzfähigkeit als zusammenhängend nachgewiesene lichtelektrische Wirkung alles erregenden Lichtes wird natürlich nicht nur auf die an der Oberfläche des Phosphors befindlichen Zentren ausgeübt, wo sie elektrometrisch verfolgbar wird, sondern auch auf alle von erregendem Lichte überhaupt getroffenen Zentren des Inneren. Auch dort werden Quanten (Elektronen) aus den Metallatomen frei werden und an deren Umgebung gehen, wo sie — der im Phosphor statthabenden elektrischen Isolation entsprechend — eine Zeitlang festgehalten werden. In jenem Festgehaltensein der aus den Metallatomen entwichenen Quanten fern von ihren Atomen, nach welchen sie hingezogen werden, was potentieller Energie entspricht, bestünde dann die Aufspeicherung der Erregung im Phosphor. Oder auch: die Aufspeicherung, das Vorhandensein der Erregung im Phosphor, besteht in eben dem, was wir elektrische Polarisation der Zentren genannt haben (1, 12). Wird die Polarisation rückgängig, was normalerweise unter Emission der betreffenden Phosphoreszenzbande geschieht, so ist die Aufspeicherung verausgabt. Man weiß nun, daß jede Phosphoreszenzbande drei Temperaturzustände hat, welche drei verschiedenen Zuständen von deren Emissionszentren entsprechen: den unteren, mittleren und oberen Temperaturzustand.<sup>1)</sup> Das Charakteristikum des unteren Temperaturzustandes ist, daß bei einer Belichtung in der Hauptsache nur Erregung aufgespeichert wird: Die Polarisation der Zentren bleibt bestehen, da in der Kälte das Leitvermögen völlig fehlt. In mittlerem Temperaturzustand zeigt sich dauerndes Nachleuchten der Banden, es wird Erregung aufgespeichert, zugleich aber auch verausgabt: das entspricht

---

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. p. 666. 1904.

dem Eintreten geringen aber merklichen Leitvermögens in mittlerer Temperaturlage. Im oberen Temperaturzustand (Hitze) ist nur momentanes Leuchten während der Erregung vorhanden (Fluoreszenz): die Umgebung der Zentren hat elektrisches Leitvermögen angenommen, und die Polarisation der Zentren wird immer sofort wieder rückgängig. Man sieht, daß hiernach die Hauptcharakteristika der Phosphore verständlich werden. Das Bild wird freilich noch zu verfeinern sein, wenn es sich weiter als richtig erweist. So ist zu berücksichtigen, daß ein und derselbe Phosphor mehrere Phosphoreszenzbanden von ganz verschiedenen Temperaturlagen ihrer drei Zustände, also Zentren von verschiedenen Temperatureigenschaften enthalten kann. (Gebaut aus verschiedenen Anzahlen von Metall-, Erdalkalimetall- und Schwefelatomen.)<sup>1)</sup> Dies würde bedeuten, daß die Beweglichkeit der Elektrizität in nächster Nähe dieser verschiedenen Zentren verschieden groß ist, wenn auch überall in demselben Sinne mit der Temperatur variierend.

Nimmt man an, daß die Polarisation der Zentren nicht nur in einer Verschiebung der Elektrizität besteht, sondern daß sie, durch die Kräfte der so neu hinzugekommenen elektrischen Felder, auch Verschiebung von Atomen nach sich zieht, so kommt man auf den schon vor langer Zeit von E. Wiedemann eingeführten Standpunkt der „Chemilumineszenz“, wenn auch freilich nicht jede Umlagerung von Atomen als chemischer Prozeß bezeichnet zu werden pflegt.

Daß wirklich mit der Erregung der Phosphore neue Eigenschwingungsdauern in deren Zentren sich einstellen, ganz als wären in erregten Phosphoren neue Molekülgattungen entstanden, zeigt sich nicht nur durch das im unerregten Zustand nicht vorhandene Emissionsvermögen für das Phosphoreszenzlicht, sondern auch durch die Auslöschungserscheinungen, welche das Hinzukommen neuen Absorptionsvermögens im erregten Phosphor anzeigen.<sup>2)</sup> Läßt man nämlich rotes Licht auf den *erregten* Phosphor fallen, so kommt er in einen Zustand molekular-lokaler hoher Temperatur der Zentren (worüber

---

1) P. Lenard u. V. Klatt, l. c. p. 669.

2) Man vgl. auch die von Hrn. Burke entdeckte Änderung des Absorptionsvermögens durch Fluoreszenz. Phil. Trans. Roy. Soc. (A) 191. p. 87. 1898.



später weiter berichtet werden soll), ein Zustand, welcher offenbar nur unter Energieaufnahme, also unter Absorption des roten Lichtes entstehen kann, und dieser Zustand dauert bei manchen Phosphoren minutenlang nach, wie aus dem Verlauf der Erscheinung nach Abschluß der roten Belichtung ersichtlich ist. Belichtet man jedoch einen *unerregten* Phosphor rot, so findet man kein solches Anzeichen dafür, daß er Energie aufgenommen habe; offenbar hat er also in diesem Zustand das rote Licht nicht in dem Maße absorbiert wie in erregtem.

Es ist indessen nicht nötig, die Entstehung neuer Molekulgattungen im Phosphor bei seiner Erregung (Chemilumineszenz) anzunehmen, denn man weiß z. B., daß ein und dasselbe Atom bei Verlust einer verschiedenen Anzahl von Elektronen ganz verschiedene Schwingungsdauern annimmt, entsprechend seinen verschiedenen Spektralserien.<sup>1)</sup> Man braucht also, um den bisher bekannten Tatsachen gerecht zu werden, nur anzunehmen, daß bei der Erregung aus den Metallatomen der Zentren mehrere Elektronen entweichen und daß die Rückkehr eines dieser Elektronen, während andere noch fehlen, unter Emission des Phosphoreszenzlichtes vor sich geht. In der Tat sind alle wirksamen Metalle nicht nur mehrerer Wertigkeiten (also des leichten Verlustes mehrerer Elektronen) fähig (wie Ag), sondern sie gehören ganz überwiegend zu den vielwertigen Elementen (Bi, Pb, Mn). Auch erklärt unsere Annahme das Stokessche Gesetz.<sup>2)</sup> Denn wenn ein oder mehrere Elektronen aus einem Atom fehlen, so sind die Eigenschwingungsdauern im Atom größer geworden, wie man aus dem Vorrücken der Spektralserien gegen Rot hin weiß, wenn man von der Hauptserie zur 1., 2., ... Nebenserie geht, was dem Verlust einer steigenden Anzahl von Elektronen entspricht.<sup>3)</sup>

---

1) Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 11. p. 649. 1903; 17. p. 197. 1905.

2) Über dessen Gültigkeit bei Phosphoren vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 15. p. 480. 1904.

3) Die Auffassung, zu welcher frühere Beobachtungen uns führten (P. Lenard l. c. 1903 und 1905), daß nämlich die Hauptserie, bzw. 1., 2., 3. ... Nebenserie von Atomen emittiert werden, welche keine, bzw. 1, 2, 3, ... Elektronen verloren haben, hat neuerdings, wie es scheint, eine besondere Bestätigung erhalten durch die Resultate von

Wenn Phosphoreszenz immer auf lichtelektrischer Wirkung beruht, so folgt natürlich nicht auch das Umgekehrte; lichtelektrische Wirkung ist nicht stets mit Phosphoreszenz oder auch nur mit Fluoreszenz verbunden. Ja selbst wenn die lichtelektrisch im Innern des Körpers ausgestrahlten Quanten nicht gleich wieder (wie in Metallen) zu den Atomen zurückkehren, wenn also lichtelektrische Polarisierung bestehen bleibt, braucht dies nicht immer einer Phosphoreszenzerregung zu entsprechen. So sucht man z. B. neuerdings<sup>1)</sup> die photochemische Induktion (Entstehung des entwicklungsfarbigen photographischen Bildes) auf dasselbe zurückzuführen, was wir hier lichtelektrische Polarisierung der Zentren genannt haben.

#### Zusammenfassung.

Lichtelektrische Wirkung und Phosphoreszenz der Erdalkaliphosphore hängen aufs engste zusammen. Die lichtelektrische Wirkung wird nicht auf den ganzen Phosphor ausgeübt, sondern nur auf diejenigen Atomgruppen in ihm, welche auch das wirksame Metall enthalten und welche auch die Zentren seiner Lichtemission sind (1., 12.). Die dabei entstehende Elektrizitätsverschiebung in den Zentren haben wir lichtelektrische Polarisierung der Zentren oder allgemeiner und kurz Polarisierung der Zentren genannt.

Wir haben uns, zu späterer Abänderung oder Verfeinerung, folgende Vorstellung von dem Mechanismus der Phosphoreszenz gemacht: Die *Erregung* eines Phosphors, sei es durch Licht oder durch Kathodenstrahlen, besteht in der Polarisierung der Zentren, d. i. in dem bleibendem Austritt von Quanten (Elektronen) aus Metallatomen der Zentren. (Bei Licht erfolgt dieser

---

Hrn. W. Wien (Bayr. Akad. 38. p. 55. 1908 u. Ann. d. Phys. 27. p. 1025. 1908), wonach in Kanalstrahlen völlig ähnliche Verhältnisse herrschen — fortwährender Wechsel zwischen Verlust und Wiederaufnahme von Elektronen durch die Atome und Hauptlichtemission von den augenblicklich elektrisch neutralen Atomen her —, wie wir sie früher und wohl zum erstenmal in Flammen gefunden hatten (P. Lenard, Ann. d. Phys. 9. p. 649. 1902) und wie sie dann für Kanalstrahlen in der Tat auch bald wenigstens teilweise als bestehend vermutet wurden (J. Starek, Physik. Zeitschr. 9. p. 664. 1903).

1) Vgl. Literatur und Erörterungen in der soeben erschienenen Arbeit von Hrn. A. Goldmann, Ann. d. Phys. 27. p. 524. 1908.

Austritt eben durch die lichtelektrische Wirkung, bei Kathodenstrahlen durch sekundäre Kathodenstrahlung.) Es treten aber dabei mehrere Elektronen aus dem Metallatom aus, und die *Lichtemission* des Phosphors erfolgt bei der Rückkehr von Elektronen, während mindestens eines derselben in dem betreffenden Metallatom noch fehlt. Diese Vorstellung erklärt auch die eigentümlichen Temperaturzustände der Phosphoreszenzbanden und die Stokessche Regel (18.).

Die Schwellengeschwindigkeit bei Erregung von Phosphoren durch Kathodenstrahlen ist durch Oberflächenschichten bedingt (9.).

Eine, soviel wir wissen, bisher noch unbemerkt gebliebene Wirkung hauptsächlich roten Lichtes auf Phosphore besteht in einer kurzdauernden Elektrizitätsbewegung (Ionenverschiebung) in ihnen, wenn sie sich belichtet in einem elektrischen Felde befinden. Wir haben diese Wirkung aktinodielektrisch genannt. Sie scheint in keinem besonders engen Zusammenhang mit der Phosphoreszenzfähigkeit zu stehen (16.).

Heidelberg, Dezember 1908.

(Eingegangen 21. Dezember 1908).

---