universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Optik

Winkelmann, Adolph

1894

Phosphorescenz

urn:nbn:at:at-ubi:2-7838

lässt sich diese Beobachtung mit der Thatsache in Einklang bringen, dass das Fluorescenzlicht zweifellos eine viel grössere Wirkung auf das Auge ausübt als die ultravioletten Strahlen direkt?

Das Objektiv des Fernrohrs lässt nur einen schmalen Lichtkegel passiren; dieser aber dringt auch fast vollständig durch die Pupille ins Auge ein und wirkt auf die Retina, so lange keine fluorescirende Lamelle eingeschaltet ist. Fällt aber das Spectrum auf die Schicht schwefelsauren Chinins, so ruft es allerdings dort hell leuchtende Fluorescenz hervor. Aber weil ein fluorescirender Körper, wie ein selbstleuchtender, Licht allseitig verbreitet, gelangt nur ein kleiner Theil dieser lebhaften Strahlung ins Auge des Beobachters und dadurch wird der erlangte Vortheil zu einem problematischen.

Wie ferner SCHÖNN[1]) angiebt, ist er zu besseren Resultaten bei nicht geneigtem Ocular gekommen, wenn er das reelle Spectrum des Objektivs auf einer runden Scheibe aus sehr feinem, mit schwefelsaurem Chinin getränkten Pauspapier fallen liess.

Da obendrein die photographische Methode der Untersuchung ultravioletter Spectren (vergl. den Artikel »chemische Wirkung des Lichts«) sich mehr und mehr vervollkommnet hat in den Händen einer ganzen Reihe geschickter Experimentatoren, dürfte ihre Ueberlegenheit über die Methode des fluorescirenden Oculars kaum mehr zweifelhaft sein. Beide Methoden reichen übrigens so weit ins Ultraviolett hinein, als die Durchsichtigkeit der Quarzprismen und Linsen es zulässt.

STENGER[2]).

Phosphorescenz.

Das Leuchten des Phosphors im Dunkeln, durch eine langsame Verbrennung bewirkt, ist die Veranlassung gewesen, einer ganzen Reihe von Leuchterscheinungen, deren Ursache sehr verschieden ist, den Namen Phosphorescenz zu geben. E. WIEDEMANN[3]) hat eine neue Bezeichnung vorgeschlagen, die auf der Entstehung des Leuchtens gegründet ist. WIEDEMANN geht davon aus, dass die Lichtentwicklung eines Körpers normal sei, wenn durch Wärmezufuhr die Wärmebewegungen so hoch gesteigert werden, dass sie zu Lichtschwingungen Veranlassung geben. Für diese normale Lichtentwickelung gilt der KIRCHHOFF'sche Satz über das Verhältniss von Emission und Absorption. Ausser dieser normalen giebt es aber noch eine andere Lichtentwickelung, bei der ohne entsprechende Temperatursteigerung durch äussere Ursachen ein Leuchten erzeugt wird. Diese Lichterregung, die im Gegensatz zur normalen steht, nennt WIEDEMANN Luminescenz, und Körper, die in dieser Weise leuchten, luminescirende. Die weiteren Bezeichnungen schliessen sich an diesen Namen an je nach der näheren Ursache des Leuchtens und zwar in folgender Weise:

---

[1]) SCHÖNN, WIED. Ann. 9, pag. 485. 1880.

[2]) Die Correctur des vorstehenden Artikels ist nach dem Tode des Verfassers durch den Unterzeichneten ausgeführt. A. WINKELMANN.

[3]) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 34, pag. 446. 1888.

Ursache der Erregung.	Bezeichnung.
Bestrahlung	Photoluminescenz. Diese zerfällt in zwei Abtheilungen: Fluorescenz und Phosphorescenz, je nachdem das Licht nur so lange dauert, wie die Bestrahlung, oder länger.
Elektrische Entladungen .	Elektroluminescenz.
Chemische Processe . .	Chemiluminescenz.
Schwache Erwärmung . .	Thermoluminescenz.
Reibung	Triboluminescenz.
Krystallisation	Krystalloluminescenz.

Ed. Becquerel[1]) unterscheidet fünf Arten von Phosphorescenz, die nach Wiedemann, wie eben angegeben, besonders zu bezeichnen sind, und zwar:

I. Phosphorescenz durch Erhöhung der Temperatur (Thermoluminescenz nach Wiedemann). — Gewisse Körper — dazu gehören Diamant und Flussspath — strahlen im Dunkeln Licht aus, sobald sie erwärmt werden; die Temperatur, bei der die Ausstrahlung beginnt, liegt weit unterhalb der Rothglühhitze. Es ist indess durch O. Fiebig[2]) nachgewiesen, dass die Wärme allein ohne vorherige Bestrahlung keine Phosphorescenz bewirkt, sondern dass die Wärme nur das Ausstrahlen des Lichtes nach der Insolation steigert. Wurden Leuchtsteine, die aufgehört hatten zu leuchten, erwärmt, so zeigten sie auf's Neue eine Lichterscheinung; dies ist in Uebereinstimmung mit den früheren Versuchen; nach dem Aufhören dieses Lichtes, im Dunkeln wieder erwärmt, war keine neue Lichterscheinung wahrzunehmen. Sobald aber der Leuchtstein nur kurze Zeit dem Tageslicht ausgesetzt war, trat das Licht wieder auf.

II. Phosphorescenz durch mechanische Einwirkung und durch Krystallisation (Triboluminescenz und Krystalloluminescenz nach Wiedemann). Zucker, im Dunkeln gestossen, leuchtet; Krystalle von salpetersaurem Uranoxyd leuchten im Dunkeln, wenn sie zerbrochen werden. Nach Rose[3]) tritt beim Krystallisiren der arsenigen Säure Leuchten ein. Kalium und Natrium phosphoresciren nach Phipson[4]) im Dunkeln auf einer frischen Schnittfläche; nach demselben Beobachter leuchtet flüssiges Silber im Moment des Erstarrens.

III. Phosphorescenz durch Elektricität (Elektroluminescenz nach Wiedemann). Gewisse Gase haben die Eigenschaft, nach Unterbrechung der elektrischen Entladung, die durch die Gase ging, für eine kurze Zeit leuchtend zu bleiben. Die Entdeckung dieser Erscheinung rührt von Geissler[5]) in Bonn her, der zur Hervorbringung derselben in die nach ihm benannten Röhren wasserfreie Schwefelsäure brachte. Die Röhren füllen sich während der Entladung des Stromes mit einem neblig weissen Licht, welches auch nach der Entladung noch einige Zeit fortleuchtet. Beleuchtet man die Röhren mit elektrischem Licht, ohne dass der Strom die Röhre durchsetzt, so tritt das Leuchten nicht ein. Die Erklärung dieser Erscheinung ist besonders von Morren[6]) und später von Sarasin[7]) ver-

---

[1]) Ed. Becquerel, Ann. de chim. et de phys. III, sér. 55, pag. 1. 1859.

[2]) Fiebig, Pogg. Ann. 114, pag. 292. 1861.

[3]) Rose, Pogg. Ann. 52, pag. 443.

[4]) Phipson, Rep. of Brit. Assoc. XXVIII meeting, pag. 76. 1858.

[5]) Vergl. P. Riess, Pogg. Ann. 110, pag. 523. 1860.

[6]) Morren, Ann. de Chim. et de Phys. 4 sér. 4. pag. 293, 1864. Pogg. Ann. 127. pag. 643. 1866.

[7]) Sarasin, Pogg. Ann. 140, pag. 425. 1870.

sucht worden. Nach MORREN zeigt reiner Sauerstoff und reiner Stickstoff das Nachleuchten nicht; ein Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff zeigt das Nachleuchten, wenn nicht zu wenig Stickstoff beigemengt ist; ein Zusatz von wenig Salpetersäure oder Kohlensäure oder Schwefelsäure lässt das Nachleuchten lebhafter hervortreten. Im letzteren Falle schrieb MORREN die Phosphorescenz einer Verbindung von der Zusammensetzung N_2O_3, $2SO_3$ zu. SARASIN bewies dagegen, dass reiner Sauerstoff das Nachleuchten zeigt, dass ferner auch sauerstoffhaltige Gase die Erscheinung entstehen lassen, dass dagegen ohne Gegenwart von Sauerstoff das Nachleuchten nicht auftritt. Die Erklärung der Phosphorescenz gründet SARASIN auf der Verbindung des durch den Strom erzeugten Ozons mit anderen Elementen. Der in der Röhre vorhandene Sauerstoff wird also durch den Strom zersetzt, es bildet sich Ozon; sobald der Strom aufhört, verbindet sich das Ozon wieder mit den anwesenden Elementen. Diese Rückverbindung geschieht mit grosser Energie und ist deshalb mit einer beträchtlichen Wärmeentwickelung verknüpft, die nun ihrerseits das Leuchten hervorbringt[1]). Es verdient bei dieser Gelegenheit erwähnt zu werden, dass nach CHAPPUIS[2]) das Leuchten des Phosphors auch durch die Gegenwart von Ozon bedingt ist. Phosphor leuchtet nämlich in reinem Sauerstoff nicht, wohl aber, wenn man etwas Ozon zuführt.

IV. Freiwillige Phosphorescenz (Chemiluminescenz nach WIEDEMANN); hierher gehört das Leuchten lebender Thiere und das Leuchten animalischer und vegetabilischer Substanzen vor der Fäulniss. Das Leuchten dieser Art beruht wahrscheinlich auf einem langsamen Oxydationsprocess. RADZISZEWSKI[3]) hat gezeigt, dass Sauerstoff für die Erscheinung wesentlich ist, indem in einer Wasserstoffatmosphäre sich kein Leuchten zeigte. Nach demselben Autor leuchtet Formaldehyd und Traubenzucker bei Einwirkung alkoholischer Kalilauge, wenn bei Sauerstoffzutritt erwärmt wird. Es ist möglich, dass einzelne leuchtende Thiere Formaldehyd abscheiden, das sich zu Ameisensäure oxydirt und hierdurch das Leuchten hervorruft.

Dass auch bei dem phosphorischen Leuchten des Fleisches vor der Fäulniss Sauerstoff nöthig ist, zeigte HANKEL[4]), indem er das Fleisch unter dem Recipienten einer Luftpumpe beobachtete. Wurde die Luft bis auf den Druck von 2 bis 3 *mm* verdünnt, so war das Leuchten sehr abgeschwächt; war der Recipient mehrere Male mit Kohlensäure ausgespült, so verschwand das Licht beim Evacuiren vollständig; sobald man aber Luft wieder eintreten liess, zeigte sich auch der frühere Lichtglanz. Bei der Untersuchung von leuchtendem Schweinefleisch, mit welchem unter anderem auch HANKEL experimentirt hatte, zeigte sich nach LASSAR[5]), dass das Licht von Micrococcen herrührt.

V. Phosphorescenz durch Bestrahlung (Photoluminescenz nach WIEDEMANN). Diese Art der Phosphorescenz ist am genauesten untersucht. Lässt man die weisslichen Pulver, welche man durch Glühen der alkalischen Erden (Kalk, Strontium und Baryt) mit Schwefel erhält, nur kurze Zeit vom Tageslicht oder noch besser vom direkten Sonnenlicht bescheinen, so leuchten dieselben im Dunkeln mit einem sanften, farbigen Licht Stunden- und zuweilen Tagelang fort. Ausser diesen künstlichen Phosphoren (auch Leuchtsteine genannt) giebt

---

[1]) Vergl. SCHULLER (Beibl. 5, pag. 666. 1881), welcher das Leuchten durch die Zersetzung erklärt.

[2]) CHAPPUIS, Bull. Soc. chim. 35, pag. 419. 1881.

[3]) RADZISZEWSKI, Compt. rend. 84, pag. 305. 1877. Ber. der chem. Ges. 10, pag. 321.

[4]) HANKEL, POGG. Ann. 116, pag. 62. 1862.

[5]) LASSAR, PFLÜG. Arch. 21, pag. 104. 1880.

es auch natürliche, von denen schon unter I. die Rede war; zu diesen natürlichen Phosphoren gehören der Diamant, der Kalkspath und bestimmte Varietäten von Flussspath, unter den letzteren ist besonders der unter dem Namen Chlorophon bekannte Flussspath von Nertschinsk zu nennen.

---

1) Die Farbe, mit welcher die künstlichen Phosphore leuchten, hängt wesentlich ab von der Art der Darstellung; bei gleicher chemischer Zusammensetzung ist die Farbe und die Intensität der künstlichen Phosphore je nach der physikalischen Beschaffenheit verschieden[1]). Als Beispiel führen wir nach BECQUEREL die Unterschiede an, welche die Farbe des Phosphorescenzlichtes beim Schwefelcalcium je nach der Form zeigt, in welcher der Kalk mit Schwefel zusammen erhitzt war.

Wurde mit Schwefel erhitzt,	so zeigte sich nach der Bestrahlung folgende Farbe:
Isländischer Doppelspath (sehr rein) . .	Orangegelb
Kalk aus Doppelspath	„ weniger lebhaft
Weisser Marmor von Carrara	Gelb, sehr schwach
Kalk aus weissem Marmor	„ „ „
Kalk aus Austernschalen	Gelb
Arragonit von Vertaison	Grün, mittlere Intensität
Kalk aus Arragonit	„ schwach
Faseriger Arragonit	Violett
Kalk aus faserigem Arragonit	Grün, sehr lebhaft.

Neben der Darstellungsart übt die Temperatur, bei welcher der Körper der Wirkung der Lichtstrahlen ausgesetzt wird, einen Einfluss auf die Farbe des Phosphorescenzlichtes aus. Für Schwefelstrontium wurde von BECQUEREL gefunden

Temperatur	— 20°	+ 20°	+ 40°	+ 70°
Farbe des Phosphorescenzlichtes	Violett, sehr hell	Violettblau	Hellblau	Grün
Temperatur	+ 100°	+ 200° ungefähr		
Farbe des Phosphorescenzlichtes	Gelb	Orange. das Licht ist sehr schwach.		

Bei anderen Substanzen ist die Aenderung der Farbe mit der Temperatur viel geringer; auch die Farbenfolge kann umgekehrt sein, sodass die Farbenfolge mit steigender Temperatur sich mehr dem brechbaren Ende des Spectrums nähert.

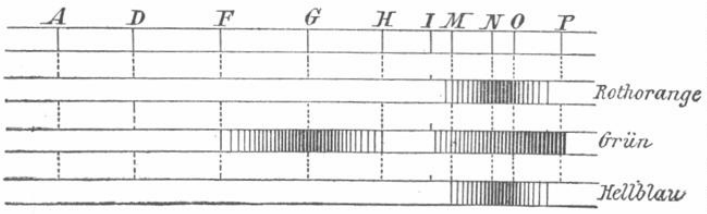
2) Die Phosphorescenz wird durch die absorbirten Strahlen erregt; Strahlen, welche von dem phosphorescirenden Körper nicht absorbirt werden, können auch keine Phosphorescenz erregen. Nach den Versuchen werden nur die brechbareren Strahlen des Lichtes — blau, violett, ultraviolett — von den Phosphoren, welche aus den alkalischen Erden gebildet werden, kräftig absorbirt, und daher sind auch nur diese Strahlen im Stande, Phosphorescenz zu erregen. Das von den Phosphoren ausgestrahlte Licht hat aber eine andere Farbe als das erregende, und zwar ist ersteres weniger brechbar als letzteres. Um zu untersuchen, welche Strahlen phosphorescenzerregend wirken,

---

[1]) BECQUEREL, Ann. de chym. et de phys. 3, sér. 55, pag. 5. — Eine ausführliche Darstellung der Phosphorescenz findet man in dem Werke von ED. BECQUEREL: »La Lumière, ses causes et ses effets«. Paris 1867. Ueher die Darstellung der Phosphore vergl. weiter: FORSTER, POGG. Ann. 133, pag. 97. 1868; T. P. DE SAGAN, W. F. MAC CORTY und E. PFEIFFER, DINGL. J. 234, pag. 303. 1879; A. VERNEUIL, Compt. rend., pag. 600. 1886.

kann man in verschiedener Weise verfahren. Man entwirft auf einem Schirm, dessen Oberfläche mit einem phosphorescirenden Pulver überzogen ist und der längere Zeit in einem dunklen Zimmer sich befunden hat, ein intensives Sonnenspectrum mit den FRAUNHOFER'schen Linien. Nach Abblendung des Sonnenlichtes zeigen jene Stellen des Schirmes das Phosphorescenzlicht, welche von den erregenden Strahlen getroffen wurden; hat man daher auf dem Schirme während der Beleuchtung die FRAUNHOFER'schen Linien mit einem Bleistift fixirt, so sieht man später unmittelbar, welche Farben erregend wirkten. Um die Wirkung der ultravioletten Strahlen genügend zur Geltung kommen zu lassen, ist es zweckmässig, Prismen und Linsen aus Quarz anzuwenden, weil Glas einen beträchtlichen Theil des ultravioletten Lichtes absorbirt. Das angegebene Verfahren kann zu einem Irrthum führen, wenn man nicht lange genug das Sonnenspectrum wirken lässt. Wie schon früher (s. pag. 487) erwähnt wurde, werden die Phosphore, die dem Licht ausgesetzt waren und dann im Dunkeln keine Phosporescenz zeigten, wieder leuchtend, wenn sie erwärmt werden. Da nun die wenig brechbaren Sonnenstrahlen (roth und ultraroth) eine starke erwärmende Wirkung besitzen, so können die Phosphore durch die im Sonnenspectrum vorhandene Wärme an bestimmten Stellen leuchtend werden, ohne dass sie an diesen Stellen durch erregende Strahlen getroffen werden. Das auf diese Weise zum Vorschein kommende Licht nimmt aber mit wachsender Zeit sehr schnell an Intensität ab, so dass sich leicht ein Irrthum vermeiden lässt. — Lässt man auf einen phosphorescirenden Körper, nachdem er durch Bestrahlung leuchtend gemacht ist, die Wärme einwirken, so wird das Phosphorescenzlicht stärker, und gleichzeitig von kürzerer Dauer, als ohne Erwärmung; durch die Erwärmung giebt der Körper den absorbirten Energievorrath in kürzerer Zeit und daher pro Zeitelement in grösserer Menge wieder ab. Diese Eigenschaft lässt sich ebenfalls, wie BECQUEREL gezeigt hat, dazu verwerthen, um zu untersuchen, welche Strahlen des Sonnenspectrums phosphorescirend wirken. Entwirft man auf einen vorher dem Tageslicht ausgesetzten und daher im Dunklen leuchtenden phosphorescirenden Schirm ein Sonnenspectrum, so löschen diejenigen Strahlen, welche selbst nicht erregend wirken, die Phosphorescenz allmählich aus. Es entsteht also auf hellem Grunde ein dunkles Bild des vorher anwesenden Sonnenspectrums, in welchem nur diejenigen Stellen hell sind, welche von erregenden Strahlen getroffen werden. BECQUEREL hat eine grosse Anzahl dieser Spectren beschrieben, von denen einige folgen mögen[1]).

Die obere Reihe (Fig. 436) stellt die FRAUNHOFER'schen Linien des Sonnenspectrums dar, die folgenden Reihen geben die erregenden Stellen für verschieden hergestellte Schwefelstrontiumarten an. Man erkennt, dass nur die ultravioletten Strahlen zwischen *M* und *P* bei dem ersten Präparat wirksam waren; dieses Präparat zeigt die Farbe rothorange. Das folgende Präparat zeigt eine grüne Färbung; die erregenden Stellen sind blauviolett und ultraviolett, ent-

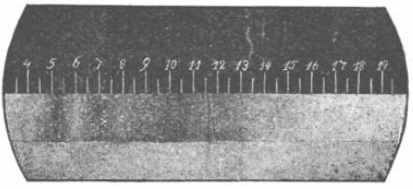


(Ph. 436.)

[1]) BECQUEREL, l. c. pag. 59.

sprechend den Linien *F* bis *H* und *I* bis über *P* hinaus; die Strahlengruppe zwischen *H* und *I* ist unwirksam. Das letzte Präparat zeigt hellblau als Phosphorescenzfarbe, dasselbe wird erregt durch die Strahlen *M* bis *P*.

LOMMEL hat zur Beobachtung des Phosphorescenzlichtes ein Spectroskop mit phosphorescirendem Ocular angewandt[1]). Das Ocularrohr eines BUNSEN'schen Spectroskopes wurde an beiden Seiten in der Ebene, in welcher sich sonst das Fadenkreuz befindet, aufgeschlitzt; durch den so entstandenen Schlitz wurde ein rechteckiges Mikroskopdeckgläschen, nachdem die untere Hälfte desselben mit BALMAIN'scher Leuchtfarbe (Schwefelcalcium) bestrichen war, wie ein Schieber eingeschoben. Auch konnten fein gepulverte Substanzen, zwischen zwei Deckgläschen gehalten, benutzt werden. Die untere Hälfte des Spaltes am Spectroskop wurde durch ein Staniolblatt verschlossen und von der oberen Hälfte nur 4 *mm* freigelassen; hierdurch wird erreicht, dass in der unteren Hälfte des Gesichtsfelds ein Spectrum auf die dort befindliche Leuchtfarbe entworfen wird. Zwar trifft dies Licht die phosphorescirenden Scheiben auf der vom Auge abgewandten Seite, trotzdem sieht man, wenn das erregende Licht abgehalten wird, durch die dünne Schicht hindurch die bewirkte Erregung sehr gut. Da das Phosphorescenzlicht, nachdem es durch die brechbareren Strahlen erregt worden ist, durch die weniger brechbaren zunächst zu hellerem Aufleuchten gebracht und dann ausgelöscht wird, so entsteht auf dem schwach phosphorescirenden Grunde des auffangenden Oculars zuerst ein helles (positives) und später ein dunkles (negatives) Bild jener Theile des Spectrums, welche diese anfachende und zugleich auslöschende Wirkung hervorbringen. Die Dauer des hellen (positiven) Bildes ist meist nur kurz und hängt von der phosphorescirenden Substanz ab. Bei der BALMAIN'schen Lichtfarbe dauert es mehrere Secunden; das dunkle (negative) Bild auf hellem Grund dauert dagegen stundenlang und kann desshalb mit aller Musse betrachtet werden. Dasselbe zeigt eine Eigenthümlichkeit, welche schon von BECQUEREL beobachtet wurde, und welche darin besteht, dass im ultrarothen Gebiet zwei dunkle Streifen auftreten entsprechend den Theilstrichen 51—57 und 63—72 in der Fig. 437.



(Ph. 437.)

Die Theilstriche der Scala sind dadurch charakterisirt, dass die *D*-Linie des Sonnenspectrums auf 100 fiel, die *A*-Linie auf 67, die *H*-Linie auf 212. Man könnte glauben, dass die erwähnten beiden dunklen Bänder einer Erhöhung der Wärmestrahlung entsprechen; es ist dies aber nicht der Fall, wie unmittelbar daraus hervorgeht, dass die Lage derselben sich mit der phosphorescirenden Substanz ändert. Die dunklen Bänder entsprechen vielmehr einer erhöhten Absorptionsfähigkeit der phosphorescirenden Substanz für die betreffenden Strahlengruppen, sie stellen Absorptionsstreifen dar; in Folge der stärkeren Absorption wird die Erwärmung an der betreffenden Stelle grösser und daher auch die Auslöschung des vorhandenen Phosphorescenzlichtes vollkommener.

3) Spectrum des Phosphorescenzlichtes. Es ist schon erwähnt (vergl. pag. 489) dass die Verschiedenheit der Farben, welche das Phorsphorescenzlicht darbietet, nicht allein durch die chemische Zusammensetzung des Präparates, sondern durch andere Umstände bedingt wird. Es giebt Schwefelcalcium-Ver-

[1]) LOMMEL, WIED. Ann. 20, pag. 847. 1883.

bindungen, welche je nach der Natur und physikalischen Beschaffenheit der Calciumverbindung, von welcher man bei der Darstellung des Präparates ausging, ferner je nach der Temperatur, welcher das Präparat ausgesetzt war, ganz verschiedene Farben von Roth bis Violett aufweisen. Trotz dieser Verschiedenheit in den Farbentönen zeigt doch das ausgestrahlte Phosphorescenzlicht, wie LOMMEL nachgewiesen hat[1]), bestimmte Merkmale, welche allen Präparaten gleicher chemischer Zusammensetzung gemeinsam sind. Als erregendes Licht benutzte LOMMEL Sonnen- oder elektrisches Licht, welches durch mehrere blaue und violette Substanzen ging und nur noch die schwach leuchtenden Strahlen von $F\frac{1}{2}G$ an nebst den ultravioletten Strahlen enthielt. Das zu untersuchende phosphorescirende Pulver war in einem kleinen Gefässe von Glimmer untergebracht, auf dessen Wandung das einfallende Licht durch eine Linse concentrirt wurde; der so entstehende phosphorescirende Lichtfleck wurde durch das Spectroskop spectralanalytisch untersucht. Es ergab sich hierbei, dass alle Schwefelcalciumverbindungen, so verschieden auch die Farbentöne des Phosphorescenzlichtes sind, doch das gemeinsame Merkmal besitzen, dass das ausgesandte Licht drei Maxima der Lichtstärke zeigt, welche bei allen Präparaten derselben Wellenlänge entsprechen. Der Unterschied der verschiedenen Präparate besteht darin, dass die genannten Maxima nicht bei allen gleich stark entwickelt sind, und zwar kann der Unterschied so weit gehen, dass eins oder zwei der Maxima ganz fehlen. Hat man daher für ein Präparat, welches die drei Maxima der Lichtstärke zeigt, den spectralen Ort dieser Maxima bestimmt, so wird ein Präparat, welches die gleiche chemische Zusammensetzung hat, seine Lichtmaxima nur an den vorher bestimmten Stellen haben; zeigt sich dagegen bei einem Präparat ein Lichtmaximum an einer andern Stelle, so folgt daraus, dass die chemische Zusammensetzung mit derjenigen des zuerst untersuchten Präparates nicht übereinstimmt. Nach der oben angegebenen Methode konnte LOMMEL das Spectrum des Phosphorescenzlichtes schon während der Bestrahlung beobachten, was deshalb von Bedeutung ist, weil das Phosphorescenzlicht während der Bestrahlung oft anders zusammengesetzt ist, als nachher, indem nach der Bestrahlung gewisse Theile desselben rascher abklingen, als andere. Das Spectrum des Phosphorescenzlichtes eines Schwefelcalciums, welches »himmelblau« leuchtet, erstreckt sich während der Bestrahlung von $\lambda = 0{\cdot}650$ bis $\lambda = 0{\cdot}428$ (etwa von C bis G); dasselbe zeigt die drei erwähnten Maxima; das erste liegt im Gelb bei $\lambda = 0{\cdot}584$, das zweite im Grün bei $\lambda = 0{\cdot}517$, das dritte im Blau bei $\lambda = 0{\cdot}462$.

Durch die Untersuchungen von KLATT und LENARD[2]) sind diese Beobachtungen von LOMMEL wesentlich erweitert. Sie zeigten, dass die Kalkphosphore in ganz reinem Zustande höchst wahrscheinlich gar nicht leuchten, dass vielmehr diese Körper des Zusatzes eines Metalles bedürfen, um die Eigenschaft des Leuchtens zu erhalten. Die drei von LOMMEL hervorgehobenen Lichtmaxima entsprechen drei verschiedenen Metallen, nämlich Mangan, Kupfer und Wismuth. Fehlt eines dieser Metalle in dem Körper, so fehlt auch die entsprechende Bande in dem Spectrum des Phosphorescenzlichtes. Dem Mangan entspricht ein Intensitätsmaximum dessen Wellenlänge bei 0·611 liegt, nach LOMMEL bei 0·584;

---

[1]) LOMMEL, WIED. Ann. 30, pag. 473. 1887.

[2]) KLATT und LENARD, WIED. Ann. 38, pag. 90. 1889. Auch LECOQ DE BOISBAUDRAN hat schon früher (Compt. rend. 103, pag. 468 u. 629 1886; 104 und 105. 1887; 106. 1888. eine Reihe nicht oder nur schwach phosphorescirender, sehr reiner Carbonate und Sulfate durch Zusatz kleiner Mengen von Mangan oder Wismuth zu heller Phosphorescenz gebracht.

dem Kupfer gehört als Maximum die Wellenlänge 0·511, nach LOMMEL 0·517; dem Wismuth 0·455 resp. 0·462. Die Mengen der Metalle, die zur Hervorbringung einer sehr hellen Phosphorescenz genügen, sind sehr gering. Ein Zusatz von 0·00008 CuO auf 1 Thl. CaO giebt eine sehr helle Phosphorescenz; wird die Metallmenge grösser, so nimmt die Intensität der Phosphorescenz wieder ab. Beim Wismuth tritt die Maximalwirkung erst bei grösserer Menge ein, es war hierzu 0·0013 Bi_2O_3 nothwendig, beim Mangan die noch grössere Menge 0·03 MnO.

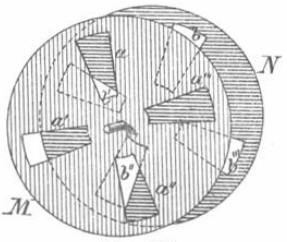
Es zeigte sich aber ferner, dass das Vorhandensein gewisser Zusätze, die für sich allein unwirksam sind, vortheilhaft ist, um die Phosphorescenz der Metalle hell hervortreten zu lassen. Als ein Beispiel eines passenden Zusatzes zum Kupfer im Schwefelcalcium sei schwefelsaures Natron erwähnt, das in 0·1 Thln. auf 1 Thl. CaO zugesetzt wurde.

Die Wellenlänge, für welche das Maximum des Phosphorescenzlichtes eintritt, hängt aber nicht allein von dem Metall, sondern auch von der übrigen chemischen Zusammensetzung ab, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Die Maximalintensität lag

für Kupfer in	Schwefelcalcium	bei $\lambda = 511 \cdot 10^{-6}$ *mm*
„ „ „	Schwefelstrontium	„ $\lambda = 537 \cdot 10^{-6}$ „
„ „ „	Schwefelbarium	„ $\lambda = 645 \cdot 10^{-6}$ „

4) Phosphoroskop. Es giebt eine grosse Reihe von Stoffen, welche nur sehr kurze Zeit nach der Bestrahlung die Phosphorescenz zeigen; bei diesen lässt sich die Phosphorescenz nur wahrnehmen, wenn man die Zeit zwischen der Bestrahlung und Beobachtung bis auf einen kleinen Bruchtheil einer Secunde abkürzt. Es gelang BECQUEREL mit Hilfe des von ihm construirten Phosphoroskops, die genannte Forderung zu erfüllen und so für eine grössere Anzahl von Körpern, bei denen man früher keine Wirkung beobachtet hatte, die Phosphorescenz nachzuweisen. Das Phosphoroscop beruht auf folgendem Princip. Zwei kreisförmige Platten *M* und *N* (Fig. 438) sind an derselben horizontalen Axe befestigt in einem Abstande von etwa 1 *cm*, und können zusammen in Rotation versetzt werden.



(Fig. 438.)

Die Platte *M* besitzt in gleichem Abstande 4 Oeffnungen *a*, *a'*, *a''*, *a'''*, deren Winkelmaass 22° 30' ist, so dass die vollen Zwischenräume das Winkelmaass von 67° 30' besitzen. Die Platte *N* trägt ganz gleiche Oeffnungen *b*, *b'* . ., aber diese correspondiren nicht den Oeffnungen *a*, sondern liegen seitlich davon. Wenn daher ein horizontaler Lichtstrahl parallel der Axe auf die Platte *M* fällt. so wird bei Drehung derselben der Lichtstrahl nach einander die Oeffnungen *a*, *a'* . . . passiren, da aber die Oeffnungen *b* gegen die Oeffnungen *a* verschoben sind, so kann der Lichtstrahl nicht durch *N* hinaustreten; es müsste dann die Rotation so schnell erfolgen, dass in der Zeit, in welcher das Licht den Abstand von *M* bis *N* (1 *cm*) durchläuft, eine Oeffnung *b* an die Stelle von *a* getreten ist. Eine so schnelle Rotation ist, wie eine einfache Rechnung ergiebt, nicht erreichbar. Wenn daher auf *M* senkrecht zur Platte ein Lichtstrahl fällt, so dringt dieser auch bei der Rotation der beiden Platten nicht durch die zweite Platte, ein Beobachter hinter *N* wird daher von dem Lichtstrahl nichts wahrnehmen. Befindet sich aber zwischen den beiden Platten ein phosphorescirender Körper, welcher an der Rotation der Platten nicht Theil nimmt, so wird derselbe jedes

Mal dann durch den Lichtstrahl beleuchtet, wenn eine der Oeffnungen a gerade vor dem Körper sich befindet. Dauert jetzt das Nachleuchten des phosphorescirenden Körpers nur so lange, bis eine der Oeffnungen b bei der forschreitenden Rotation hinter dem Körper steht, so wird der Beobachter hinter N das Phosphorescenzlicht wahrnehmen. Je schneller die Rotation ist, um so kürzer ist die Zeit, welche das Phosphorescenzlicht dauern muss, um noch wahrgenommen zu werden. BECQUEREL zeigt, dass ein Nachleuchten, welches nur 0·0002 Secunden dauert, noch mit seinem Phosphoroskop constatirt werden kann. Die beiden Scheiben MN werden in einen cylindrischen Kasten (Fig. 439) gebracht, der bis auf eine Oeffnung, die ebenso gross ist wie eine der genannten Oeffnungen a, von allen Seiten geschlossen ist; der Kasten hat den Zweck, alles fremde Licht von dem der Untersuchung unterworfenen Körper, welcher wie die Figur zeigt, in den Kasten gehängt wird, abzuhalten. Während der Kasten mit dem Körper in Ruhe bleibt, werden die beiden Platten M und N durch ein Räderwerk gedreht.

(Ph. 439.)

Die Intensität des von dem phosphorescirenden Körper, der in dem Phosphoroskop hängt, ausgestrahlten Lichts, ist durch die Rotationsgeschwindigkeit bedingt. BECQUEREL nimmt an, dass der Verlust, den das ausgestrahlte Licht nach Abschluss der äusseren Bestrahlung erfährt, in jedem Moment proportional der augenblicklichen Lichtintensität ist. Ist daher i die Intensität zur Zeit t, so ist die Lichtabnahme di während der Zeit dt

$$di = - i \cdot a \cdot dt.$$

Daraus folgt

$$\frac{di}{i} = - a dt$$

oder

$$log \frac{i}{i_0} = - at, \quad \text{daher} \quad i = i_0 \cdot e^{-at}, \tag{1}$$

wenn i_0 die Intensität im Momente ist, in welchem die Bestrahlung aufhört und von diesem Momente an die Zeit t gemessen wird. Um dieses Resultat zu prüfen, bestimmte BECQUEREL die Intensität des Phosphorescenzlichtes bei verschiedener Rotationsgeschwindigkeit der Scheiben des Phosphoroskops, also zu verschiedenen Zeiten nach der Bestrahlung. Diese Zeit nach der Bestrahlung erhält man unmittelbar aus der Rotationsgeschwindigkeit, wenn man die Grösse eines dunklen Zwischenraumes im Verhältniss zum ganzen Kreisumfang kennt; in den oben angeführten Werthen ist dies Verhältniss $\frac{3}{16}$. Ist daher die Umlaufszeit der Scheiben T, so ist die Zeit nach der Bestrahlung, bei welcher der Körper erscheint gleich $\frac{3}{16}$ T. Das obige Gesetz ergiebt nun, wenn die Intensität nach der Zeit $t_1 = i_1$, nach der Zeit $t_2 = i_2$,

$$a = \frac{log\, i_1 - log\, i_2}{t_2 - t_1}. \tag{2}$$

Führt man mehrere Intensitätsmessungen i_1, i_2, i_3 . . . entsprechend den Zeiten t_1, t_2, t_3 . . . aus, so müssen je zwei dieser Werthe combinirt denselben Werth von a liefern. Für ein Uran-Glas fand BECQUEREL aus sehr zahlreichen Versuchen Werthe von a welche liegen zwischen 0·4924 und 0·5878, wenn t in 0·001 Secunden gemessen wird[1]) und für die Logarithmen anstatt der natürlichen

[1]) ED. BECQUEREL, La Lumière T. I. pag. 278.

Logarithmen, welche die Gleichung verlangt, die gewöhnlichen Logarithmen mit der Basis 10 genommen werden. Andere Substanzen geben andere Werthe; BECQUEREL giebt Werthe an, welche grösser als 1, und andere, welche kleiner als 0·1 sind.

E. WIEDEMANN[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Betrachtung von E. BECQUEREL nicht exact ist. Wenn die Rotationsgeschwindigkeit der Scheiben des Phosphoroskops geändert wird, so ändert sich nicht allein der Zeitraum, welcher verfliesst nach der Bestrahlung bis zur Beobachtung, sondern es ändert sich auch die Zeit der Bestrahlung selbst. In Folge dessen ist in der Gleichung

$$log \frac{i}{i_0} = - a \cdot t$$

die Intensität i_0, welche im Momente vorhanden ist, wo die Bestrahlung aufhört, ebenfalls von der Rotationsgeschwindigkeit abhängig. Es ist desshalb nicht zulässig aus zwei Gleichungen, welche den Zeiten t_1 und t_2 entsprechen, einfach i_0 zu eliminiren, um die Gleichung (2) zu erhalten, wie dies BECQUEREL gethan hat, sondern es ist eine genauere Betrachtung des ganzen Vorganges nöthig. Indem E. WIEDEMANN berücksichtigt, dass auch während der Belichtung eine Abgabe der Helligkeit stattfindet, dass die Maximalintensität nicht momentan erreicht wird, und dass endlich noch ein physiologischer Faktor in die Gleichung eingeht, findet er folgendes Resultat:

$$\frac{i_2}{i_1} = \left(\frac{1 - e^{-\frac{a t_2}{3}}}{1 - e^{-\frac{a t_1}{3}}} \right)^2 \cdot \frac{1 - e^{-\frac{4 a t_1}{3}}}{1 - e^{-\frac{4 a t_2}{3}}} \cdot e^{a(t_1 - t_2)},$$

während nach BECQUEREL sich ergiebt

$$\frac{i_2}{i_1} = \frac{e^{-a t_2}}{e^{-a t_1}} = e^{a(t_1 - t_2)}.$$

Die WIEDEMANN'sche Formel geht also in jene von BECQUEREL über, wenn man die beiden ersten Faktoren bei WIEDEMANN gleich 1 setzt. Das Produkt dieser Faktoren kann aber wesentlich verschieden von 1 sein und Werthe bis zu 2·3 annehmen, so dass eine Vernachlässigung zu beträchtlich andern Resultaten führt, als die erste Formel.

5) Umwandlung von Fluorescenz in Phosphorescenz. Leuchtet ein Körper nur während der Bestrahlung, so nennt man die Erscheinung Fluorescenz, dauert das Leuchten auch nach der Bestrahlung, wenn auch nur für eine kurze Zeit fort, so spricht man von Phosphoresenz. Bei Flüssigkeiten war bisher nur Fluorescenz, bei festen Körpern nur Phosphorescenz beobachtet. E. WIEDEMANN versuchte, von dem Gedanken ausgehend, dass das schnelle Abklingen der Fluorescenz auf den Zusammenstössen gleichartiger Moleküle beruhe, die Fluorescenz von Lösungen durch einen allmählichen Zusatz colloider Körper in Phosphorescenz zu verwandeln WIEDEMANN versetzte die wässerigen Lösungen verschiedener Substanzen — so z. B. von Eosin, Aesculin, Chininsulfat — welche nur fluoresciren, mit Gelatine und liess dieselben eintrocknen; es zeigte sich, dass letztere dann phosphoresciren[2]). Es ist hierdurch bewiesen, dass man einen fluorescirenden Körper (Flüssigkeit) in einen phosphorescirenden (festen Körper) dadurch umwandeln kann, dass man die freie Beweglichkeit der Moleküle mehr und mehr beschränkt.

A. WINKELMANN.

---

[1]) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 34, pag. 446. 1888. In der schliesslichen Formel ist entsprechend den Angaben von BERCQEREL $\tau' = 3\tau$, $\mu = \tau$, $t = \tau'$ gesetzt.

[2]) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 34, pag. 448. 1888.