

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die Bildung der Erdalkaliperoxyde

Engler, Carl

Heidelberg, 1910

Über Lichtmission und deren Erregung

[urn:nbn:de:bsz:31-289891](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-289891)

Sitzungsberichte
der Heidelberger Akademie der Wissenschaften
Stiftung Heinrich Lanz
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

=====
Jahrgang 1909. 3. Abhandlung.
=====

Über Lichtemission und deren Erregung

von

[Philipp]
P. LENARD

in Heidelberg

—
Eingegangen am 11. Dezember 1909



Heidelberg 1909

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 895.

Sitzungsberichte
der Heidelberger Akademie der Wissenschaften
Mittelschiff-Verlagsanstalt in Heidelberg

Über Lichtmission und deren
Erzeugung

P. LEINARD



Heidelberg 1908
Carl Winter, Universitäts-Verlag

Die folgenden Untersuchungen beginnen mit einer Neuermittlung der Erregungsverteilungen bei den Erdalkaliphosphoren. Dabei haben sich auch Resultate von weitergehendem Interesse gezeigt.

Die Phosphoreszenz selbst betreffend sei erwähnt die Auf-
findung dreier, nach gesonderten Gesetzen verlaufender Teile
in der Lichtemission jeder einzelnen Phosphoreszenzbande.
Die Zahl der zu betrachtenden Phosphoreszenzbanden jedes wirk-
samen Metalles konnte reduziert werden. Die Beziehungen —
Analogien — der verschiedenen Phosphoreszenzbanden zu-
einander traten dabei in klareres Licht und erhielten eine erste
quantitative Fassung. Das Zinksulfid, der einzige neben den
Erdalkaliphosphoren noch bekannte Körper von langer Nach-
dauer seines Leuchtens, fügte sich ebenfalls in diese Analogien und
konnte so gänzlich den Erdalkaliphosphoren angeschlossen werden.

Besonders wichtig scheint es mir aber, daß durch die neu-
ermittelten Tatsachen auch neue Anhaltspunkte zum Verständnis
der Vorgänge der Lichtemission in den Atomen überhaupt ge-
liefert werden. Denn indem wir durch die verfeinerten Be-
obachtungen veranlaßt werden, verbesserte und verfeinerte Vor-
stellungen von den Emissionszentren des Phosphoreszenzlichtes
zu entwerfen, kommen wir zur Ansicht, daß das Leuchten der
Phosphore und die Spektrallinienemission der Metaldämpfe Vor-
gänge gleicher Art in den betreffenden Metallatomen seien,
namentlich auch, daß die Erregung zum Leuchten die gleiche
sei, nämlich Abgabe von Elektronen aus dem Atom, bei deren
Rückkehr dann die Emission erfolgt. Der Fall der Phosphore ist
besonders günstig zum Studium dieser Vorgänge; denn bei den
äußerst geringen Metallgehalten dieser Präparate darf man wohl
erwarten, daß einzelne Metallatome ins Spiel kommen, und diese
sind dabei im festen Körper auf feste Gruppierungen mit den
übrigen Atomen angewiesen, und es ist durch die Wahl der Prä-
paration möglich, verschiedene Gruppierungen aus denselben
Atomen herzustellen.

Aus den ermittelten Einzelheiten suchen wir Bilder über die zugehörige Beschaffenheit der Atome zu gewinnen. Daß diese Bilder vorerst wohl nicht treffender sein werden als etwa die Erdkarten des Altertums, das liegt daran, daß wir bei der Erforschung der Atomwelten eben erst am Anfange sind.

Erregungsverteilungen.

Unter der Erregungsverteilung einer Phosphoreszenzbande verstehen wir [1904¹⁾, S. 463] den Zusammenhang zwischen der Länge der erregenden Lichtwellen und der Intensität des erregten Phosphoreszenzlichtes; diese beiden als Abszisse und Ordinate aufgetragen, geben die graphische Darstellung der Erregungsverteilung. Nur von der Erregungsverteilung je einer bestimmten Phosphoreszenzbande — nicht von der eines Phosphors — kann die Rede sein; denn die verschiedenen Banden desselben Phosphors haben verschiedene Erregungsverteilungen (1904, S. 465).

In der Auffassung, welche wir entwickelt haben (1904, S. 671), kommt der Erregungsverteilung die Bedeutung zu, daß sie durch ihre Maxima diejenigen Lichtwellenlängen angibt, auf welche die unerregten Bandenzentren vorzugsweise ansprechen, derart, daß die Metallatome in ihnen von der lichtelektrischen Wirkung ergriffen werden und Elektronen ausgeben. Bei der späteren Rückkehr dieser Elektronen zu ihren Metallatomen erfolgt das Leuchten, die Emission der betreffenden Phosphoreszenzbande.

Wir hatten bereits 1904 die Erregungsverteilungen von 64 Phosphoreszenzbanden in graphischer Darstellung nach unseren damaligen Beobachtungen angegeben mit der Bemerkung (S. 465): „Bei den hervorgehobenen Schwierigkeiten gestatteten die angewandten Mittel nur die Hauptzüge der Erregungsverteilungen festzustellen. Es genügte dies aber sowohl zu erster Kenntnis der speziellen Eigenschaften der neuen Phosphore, als auch zur Herleitung der allgemeinen Gesetzmäßigkeiten“. Nachdem diese Gesetzmäßigkeiten gefunden und die erste Orientierung an dieser Seite des umfangreichen und verwickelten Erscheinungsgebietes erfolgt war, wobei die beobachteten Tatsachen auch immer deutlichere theoretische Bedeutung gewannen, entstand das Be-

¹⁾ Mit „1904“ zitieren wir kurz die frühere, ausführliche Veröffentlichung über die Erdalkaliphosphore: P. LENARD und V. KLATT, *Ann. d. Phys.*, 15, 1904. — Ebenso mit „1909“: P. LENARD, *Verh. des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg*, 5. Februar 1909.

dürfnis, die Erregungsverteilung wenigstens einer beschränkten Zahl von Banden womöglich mit vergrößerter Präzision kennen zu lernen.

Beobachtungsverfahren. — Um wesentlich weiter als früher in der Feststellung der Erregungsverteilungen zu kommen, mußten größere Hilfsmittel angewandt werden.²⁾ Es kam auf ein möglichst lichtstarkes und kontinuierliches, dabei genügend dispergiertes ultraviolettes Spektrum an, in welchem die flächenhaft ausgebreiteten Phosphore zu exponieren sind. Es wurden zweierlei Spektralapparate mit je zwei großen Quarz- bzw. Steinsalzprismen von 5—6 cm Kantenlänge und entsprechend großen, die vollen Prismenflächen freilassenden Quarzlinsen von geeigneten Brennweiten benutzt. Die Lichtquelle selbst wurde zur Erzielung größter Lichtstärke an Stelle des Spaltes gestellt, wozu sie linear sein mußte. Es wurde im einen Apparat ein NERNST'scher Faden, im zweiten eine HERAEUS'sche Quarzamalglampe benutzt. Der NERNST'sche Faden hat den großen Vorteil, ein völlig kontinuierliches ultraviolettes Spektrum zu geben, freilich aber nur bis etwa $250 \mu\mu$ in genügender Lichtstärke. Für das weitere Ultraviolett trat die Amalglampe ein, deren Linienreichtum weit größer ist, als der der früher zugänglichen ultravioletten Quellen, immerhin aber ohne völlige Aufhebung der Nachteile, welche die Diskontinuität des Spektrums bei Aufsuchung bandenartiger Erregungsmaxima bringen muß. Diese Schwierigkeit haben wir bereits früher (1904, S. 464) hervorgehoben als Hauptgrund von Unsicherheiten in der Feststellung der Erregungsverteilungen.^{2*)}

Um die Erregungsverteilung je einer einzigen Bande zu beobachten, gibt es kein besseres Mittel als die Benutzung von Phosphoren, welche eben nur je eine Bande besitzen, oder doch neben der einen nur noch solche Banden, deren Erregungsverteilungen schon vorher für sich allein festgestellt sind und welche sich durch ihre Farbe von der fraglichen Bande genügend unterscheiden, so daß sie vom Gesamtergebnis leicht zu subtrahieren sind. Da es durch Einfluß der Zusätze, der Metallmenge, Glüh-temperatur und Glühdauer meist möglich ist, eine bestimmte

²⁾ Solche Mittel wurden durch die radiologische Stiftung in Heidelberg verfügbar.

^{2*)} Weiteres über Apparate, sowie Einzelresultate der Beobachtungen wird sich in einer den „Annalen der Physik“ übergebenen, ausführlicheren Mitteilung finden.

Bande bei der Herstellung der Phosphore zu bevorzugen, wie dies frühere Untersuchungen gezeigt haben (1904, Tab. I und S. 649 ff.), wurde jetzt vorzugsweise dieser Weg zur Bandentrennung benutzt.

d- und m-Erregung. — Der Verlauf der Beobachtungen wird am besten an einem Beispiel erläutert. Wir wählen dazu einen SrCu-Phosphor mit der grünen α -Bande. Von dieser Bande wurde bereits früher gezeigt (1904, S. 470), daß ihre Erregungsverteilung nicht einheitlich an- und abklingt, sondern daß sie aus einem langsam an- und abklingenden Teil und einem darüber gelagerten, aber ganz anders spektral verteilten, schnell an- und abklingenden Teil besteht. Wir haben also, wie wir kurz sagen, Momentanverteilung und Dauerverteilung voneinander zu unterscheiden und zu trennen. Dies geschieht mit den jetzigen Hilfsmitteln leicht in folgender Weise. Exponiert man die unerregte, also vorher erhitzte (1904, S. 455 ff.), oder ultrarot beleuchtete (1909, S. 14 ff.) Phosphorfläche nur kurze Zeit, wenige Sekunden, im Spektrum, so sieht man die Momentanverteilung für sich allein in der Farbe der Bande aufleuchten³⁾ und kann sie bei Wiederholung des Verfahrens beliebig genau in Wellenlängen vermessen. Ebenso ist das, was beim Abschneiden des erregenden Spektrums plötzlich verschwindet, die Momentanverteilung. Noch leichter ist die Dauerverteilung zu ermitteln, denn sie bleibt nach Schluß der genügend langen, 1—5 Minuten währenden Spektralbeleuchtung für sich allein im Nachleuchten zurück und es ist an der Farbe des Nachleuchtens zu erkennen, ob die Verteilung wirklich der betreffenden Bande zugehört.

Die Durchführung dieser Beobachtungen bei sämtlichen Banden zeigte, daß dieser Fall der Übereinanderlagerung einer Momentanverteilung und einer Dauerverteilung der ganz allgemeine Fall ist, wie bereits berichtet wurde.⁴⁾ Die beigegefügte

³⁾ Sofern auch sichtbare, violette, blaue oder grüne Spektralstellen erregend wirken, ist Beobachtung durch farbige Gläser zur Trennung des erregten und erregenden Lichtes zu Hilfe zu nehmen, wie bereits 1904 genügend ausgeführt.

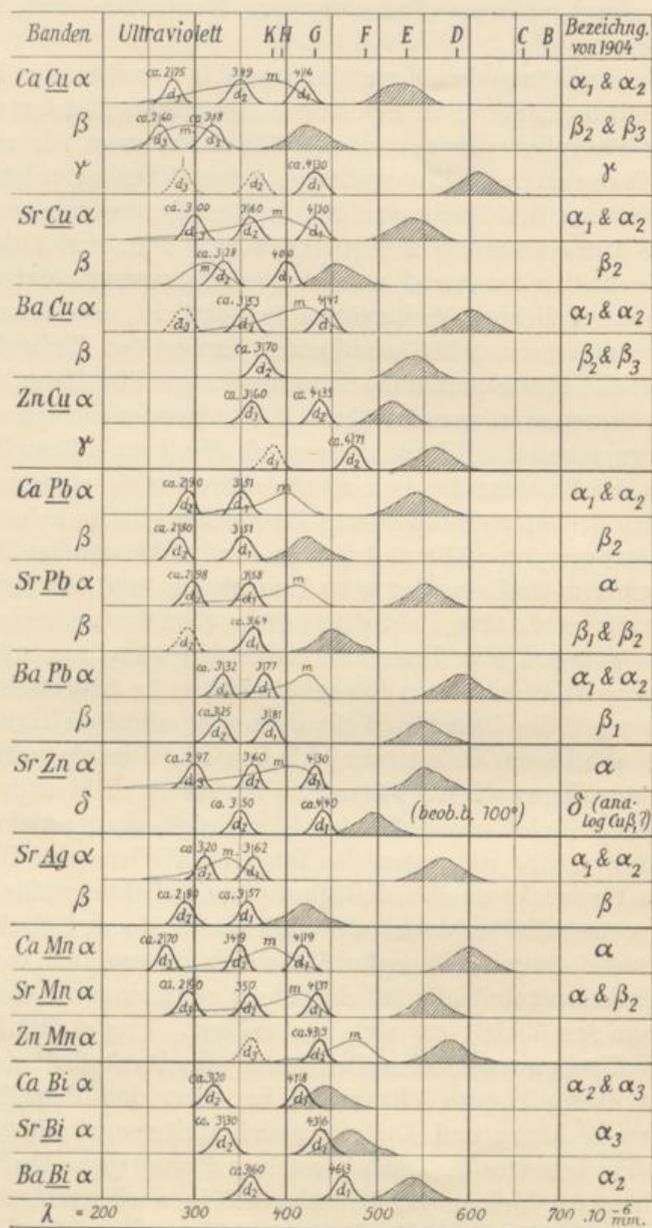
⁴⁾ P. LENARD, H. KAMERLINGH-OMES und W. E. PAULI, Akad. d. Wiss. zu Amsterdam, Juni 1909, p. 168 (Comm. Leiden, Nr. 111). Es ist dortselbst auch schon darauf hingewiesen, daß Herr WERNER im Kieler Physikal. Institut in Bestätigung des Verhaltens der SrCu α -Bande bereits den gleichen Fall bei der SrZn α -Bande gefunden und ausführlich, auch messend, untersucht hat. (A. WERNER, *Annalen der Physik*, Bd. 24, p. 164. 1907.) Man vgl. auch die neuerliche Veröffentlichung A. WERNER und H. GOHDES, *Annalen der Physik*, Bd. 30, p. 257. 1909.

Tafel (S. 8) zeigt am übersichtlichsten das Resultat der nun überall durchgeführten Trennung des Momentan- und Dauerprozesses.

Wir bezeichnen den Momentanprozeß kurz mit m , den Dauerprozeß mit d . Ersterer ist äquivalent Fluoreszenz, letzterer licht-erregter Phosphoreszenz. Auf die Tafel kommen wir zurück.

u -Erregung. — Ein weiteres, neues Resultat zeigte sich bei Benutzung des Spektrums der Amalgamlampe, wo auch das äußerste Ultraviolett bis $200 \mu\mu$ mitwirkt. Man findet da, daß noch ein dritter Summand an der Gesamterregung einer Bande durch eine beliebige Wellenlänge beteiligt ist, ein Summand, welcher indessen nur bei sehr kurzen erregenden Wellenlängen beträchtliche Werte annimmt, dann aber sogar den Hauptteil der ganzen Erregung ausmachen kann. Wir nennen diesen dritten Erregungsprozeß den Ultraviolettprozeß oder kurz u -Prozeß. Man bemerkt die Existenz des besonderen u -Prozesses, wenn man bei spektraler Belichtung aufmerksam die Phosphorfläche betrachtend abstrahiert von der völlig plötzlich an- und abklingenden Momentanerregung m und von der sehr langsam an- und abklingenden Dauererregung d . Man sieht dann, daß außer diesen beiden und über sie gelagert eine besondere dritte Erregung von mittlerer Dauer vorhanden ist, deren Intensität groß ist im äußersten Ultraviolett, gegen die längeren Wellen zu aber allmählich abnimmt und im sichtbaren Violett unmerklich wird. Die als mittelgroß bezeichnete Dauer dieser u -Erregung ist jedoch nicht einheitlich, sondern sie wächst vom äußersten Ultraviolett, wo sie klein (aber nicht unmerklich) ist, gegen die längeren Wellen zu. Dies ergibt den Eindruck, als ob bei Beginn einer Belichtung eine Welle Phosphoreszenzlichtes, vom ultravioletten Ende des Spektrums herkommend, über die Phosphorfläche sich ergösse, hell an jenem Ende einsetzend und allmählich, zuletzt sehr langsam und matt bis gegen das Violett zu sich ausbreitend. Umgekehrt kommt bei Schluß einer spektralen Belichtung die Dunkelheit des Abklingens ebenfalls vom Ultraviolett her über den Phosphor, in derselben Richtung und Abstufung sich weiter ausbreitend, wie vorher die Erregung. Zuletzt, nach vollständigem Verklingen der u -Erregung bleiben die d -Maxima allein noch nachleuchtend übrig. Es gilt also auch für die je nach der erregenden Wellenlänge verschiedene Dauer des u -Prozesses, wie früher (1904, S. 281) für den d - und m -Prozeß schon bemerkt war, daß, was

Erregungsverteilungen der Phosphoreszenzbanden.

 $\lambda = 200$

300

400

500

600

700 $\cdot 10^{-6}$ mm.

d Maxima der Dauererregung
m Momentanerregung



Banden
(Emission)

langsam anklingt, auch langsam abklingt, was schnell anklingt, auch schnell abklingt.

Zur Tafel der Erregungsverteilungen. — Der bereits aus der früheren Tafel (1904) ersichtliche Charakter der Erregungsverteilungen, aus einer Reihe von Maxima und Minima zu bestehen, trat bei der verbesserten Beobachtungsweise und nach Trennung der drei eben erwähnten Prozesse *m*, *d* und *u* noch sehr viel deutlicher hervor (vgl. die Tafel S. 8).

Betrachtet man die Dauerverteilungen *d*, so findet man bei jeder Bande sehr wohl ausgeprägte, schmale, bei der oft vorhandenen Dreizahl nahe äquidistante Maxima der Erregung, getrennt durch Zwischenräume, welche von Dauererregung relativ frei bleiben. Schwaches Nachleuchten in diesen Zwischenräumen findet man bei sehr hohen, erregenden Intensitäten, z. B. bei den sehr starken Quecksilberlinien, und bei sehr langer Belichtung. Es ist auch zu bemerken, daß die *d*-Maxima meist eine kleine Asymmetrie zeigten, mit steilerem Abfall nach den langen Wellen hin und einen matten, schweifartigen Fortsatz nach den kürzeren Wellenlängen hin. Diese Asymmetrie ist, weil quantitativ nicht gut faßbar und auch nicht immer deutlich hervortretend, in der Zeichnung nicht mit berücksichtigt. Die bei den *d*-Maxima angegebenen Wellenlängen sind durch Einstellung auf die hellste Stelle erhalten.

Die Momentanerregung *m*, ganz anders verteilt als die Dauererregung, besitzt, wie die Tafel zeigt, nirgends so schmale, wohl definierte Maxima wie die *d*-Erregung; sie erstreckt sich meist über einen großen Teil des Ultraviolett. Es ist daher bei der nicht einfachen Energieverteilung im erregenden Spektrum auch gar nicht möglich, den wahren Ort des *m*-Maximums, wie er sich in einem Spektrum mit gleicher Energie aller Wellenlängen zeigen würde, ohne weiteres festzustellen und es ist daher auf die eingezeichneten *m*-Kurven kein großer quantitativer Wert zu legen. Immerhin ist für jede Bande besonders charakteristisch die Lage der, wenn auch verwaschenen Grenzen ihrer *m*-Erregung nach dem sichtbaren Gebiet hin.

Nicht eingetragen sind in die Tafel die Verteilungen der dritten Erregungskomponente, der *u*-Erregung, welche bereits oben charakterisiert wurde. Es würden sich bei allen Banden Kurven ergeben, welche, mit hoher Ordinate am linken Rande bei $\lambda = 200$ beginnend, ohne merkliche Maxima und

Minima allmählich nach rechts hin zu Null abfallen. Nur die Lage dieser verwaschenen langwelligen Grenze der u-Erregung schien bei den einzelnen Banden verschieden. Um Beispiele anzugeben, variierte diese Grenze von etwa 300—400 μ ; über 400 hinaus war die u-Erregung nirgends verfolgbar. Es ist auch zu bemerken, daß die u-Erregung, deren Dauer, wie angegeben, ganz allgemein nach den langen Wellen hin wächst, dort in die d-Erregung überzugehen scheint. Denn die Dauer der d-Maxima scheint ebenfalls allgemein mit der erregenden Wellenlänge zu wachsen, so daß die Maxima d_3 oft nur wenig größere Dauer zeigten als die zur selben Wellenlänge gehörige u-Erregung. Auch bei Betrachtung der Temperatureinflüsse (siehe weiter unten) werden wir finden, daß die d- und u-Erregung weit näher miteinander verwandt sind als beide mit der m-Erregung.

Vergleicht man die gegenwärtige Tafel der Erregungsverteilungen mit der früher gegebenen (1904), so findet man die Hauptzüge der letzteren bestätigt, wenn man berücksichtigt, daß früher die Summe der drei hier getrennten Erregungen gegeben ist und daß, wie alsbald (f. S.) hervorzuheben, die relativen Intensitäten jeder dieser drei Komponenten, ja auch die der einzelnen d-Maxima in weiten Grenzen, je nach der Präparation des Phosphors, variieren können. Die frühere Tafel behält noch immer ihr spezielles Interesse für die dort bezeichneten, bestimmten Phosphore, wenn auch die Lagen der Maxima mit den damals bezeichneten Mitteln weniger genau feststellbar waren.

Es sind in der gegenwärtigen Tafel auch die Lagen der Emissionsbanden selbst (schraffiert) eingetragen. Man sieht, daß die STOKES'sche Regel nirgends verletzt erscheint (wie bereits 1904, S. 480 konstatiert). Diejenige Bande der Tafel, welche am meisten in ihre eigene Erregungsverteilung eingreift, ist $\text{CaB}\alpha$, aber auch hier ist das Maximum der Bande langwelliger als das Erregungsmaximum d_1 , und die Bande selbst endet auch bei längeren Wellen als ihre Erregungsverteilung. Das Ineinandergreifen erklärt sich ohne Verletzung der STOKES'schen Regel nach unserer Auffassungsweise der Banden⁵⁾ als einer Übereinanderlagerung von Spektrallinien, deren Lage wechselt, und zwar erstens von Zentrum zu Zentrum des Phosphors — also räumlich nebeneinander im Phosphor —, zweitens auch zeitlich nacheinander beim selben Zentrum. Man hat es nämlich

⁵⁾ P. LENARD, H. KAMERLINGH-OMES und W. E. PAULI, l. c.

nach unserer Auffassung bei den Phosphoren mit Zentren zu tun, welche sowohl räumlich nebeneinander als auch — durch die Wärmebewegung — zeitlich nacheinander in wechselnder Konfiguration zu den Nachbarmolekülen sich befinden und also von seiten derselben wechselnde Verstimmungen ihrer Eigenschwingungsdauern erleiden.

Die Intensitäten der einzelnen d-Maxima, sowie die von m und u unabhängig voneinander variabel. — Dieses für die Vorstellungen von den Emissionszentren der Banden wichtige Resultat konnte sich nur bei Untersuchung einer großen Zahl von Phosphoren ergeben, welche sämtlich auf ein und dieselbe Bande hin (also mit geeigneten Zusätzen und geeigneter Metallmenge, vgl. 1904) präpariert sind. Man findet dann, daß je nach den speziellen Verhältnissen der Präparation, wobei Glühdauer und Glüh Temperatur die Hauptrolle spielen, einmal z. B. nur eines der d-Maxima der betreffenden Bande für sich allein vorhanden sein kann, ohne die anderen und ohne m, bei einer anderen Probe aber z. B. m für sich allein, ohne alle d-Maxima. Solche extreme Fälle, welche am besten den Inhalt der vorangestellten Behauptung illustrieren, wurden bei mehreren Banden hervorgebracht, überall dort, wo viele Proben von der gleichen Bande, mit sehr verschiedenen Glühdauern und Glüh Temperaturen hergestellt, vorlagen.

Da somit eine allgemeine Angabe für die relativen Intensitäten der einzelnen Maxima der Erregungsverteilung einer Bande ohne Belang wäre, sind in der Tafel sämtliche Maxima von gleicher Höhe gezeichnet.

Für die Emissionszentren ergibt sich aus dem Gefundenen die Vorstellung, daß es zu jeder Bande mehrere Sorten von Zentren geben muß, welche zwar übereinstimmen in der Schwingungsdauer ihrer Emission, sich aber unterscheiden durch Verschiedenheit derjenigen ihrer Eigenschwingungsdauern, durch welche sie erregt werden. Man muß dem m-Prozeß, sowie jedem der d-Maxima besondere, in dieser Weise verschiedene Zentrensorten zuschreiben.

Zinksulfid.

Bereits früher haben wir das phosphoreszenzfähige Zinksulfid als einen Erdalkaliphosphor betrachtet, in welchem das Erdalkalimetall durch Zink ersetzt ist und das wirksame Metall

ebenfalls Zink ist (1904, S. 648). Diese Auffassung paßt für völlig reines, von fremden Metallen freies, und doch phosphoreszenzfähiges Zinksulfid. Seither habe ich erfahren, daß von der „Braunschweiger Chininfabrik“ Zinksulfid-Präparate mit Kupfer und Mangangehalt hergestellt werden, welche demnach den Erdalkaliphosphoren in Zusammensetzung völlig analog sind. Ich habe diese Zinkphosphore und auch einige Zinksulfidpräparate anderen Ursprungs untersucht und gefunden, daß sie in der Hauptsache drei Banden zeigen, deren jede ihr Analogon bei den Erdalkaliphosphoren findet. Wo Kupfergehalt von der Fabrik angegeben ist, zeigten sich zwei Banden, welche analog sind den Kupferbanden α und γ der Erdalkaliphosphore, und wo Mangangehalt angegeben ist, eine Bande, die analog der Mn-Bande der Erdalkaliphosphore ist. Diese Übereinstimmungen lassen es gerechtfertigt erscheinen, die betreffenden Präparate tatsächlich als ZnCu- bzw. ZnMn-Phosphore zu betrachten und die Eigenschaften ihrer Banden, soweit meine Untersuchung geht, hier mitzuteilen. Man findet diese Banden auch in die Tafel und die unten folgende Zahlentabelle eingetragen, woselbst die quantitative Seite jener Analogien zum Ausdruck kommt.

Analogen verschiedener Banden.

Verschieblichkeit der Banden. Reduktion der Bandenzahlen. — Bereits früher (1904, S. 259, Tabelle IIc) wurde an einer bestimmten Bande (CaMn α) die Beobachtung gemacht und ausführlich erörtert, daß ihre Lage im Spektrum, schon nach der Gesamtfarbe geurteilt, ein wenig variabel sein müsse. Die gegenwärtige Untersuchung hat mehr derlei Fälle zutage gefördert, so daß die Behauptung, daß ein und dieselbe Phosphoreszenzbande etwas verschiedene Farben und spektrale Lagen annehmen könne, jetzt als allgemein gültig hingestellt werden muß. Manchmal handelt es sich dabei um ganz geringe, bei der Dispersion, welche Banden vertragen, nur schwer spektroskopisch merkbare Veränderungen der maximal emittierten Wellenlänge; in solchen Fällen ist oft die Gesamtfarbennuance der Emission das beste Kriterium. In anderen Fällen aber kommen Verschiebungen bis zu 20 μ vor, und es ist dann die Frage, ob man es bei solcher Verschiedenheit der spektralen Lage immer noch mit ein und derselben Phosphoreszenzbande zu tun habe, oder aber mit zwei verschiedenen, benachbarten

Banden. Diese Frage beantworten wir auch jetzt noch nach derselben Definition, welche wir früher für eine Phosphoreszenzbande gegeben hatten (1904, S. 247), wonach sie „ein Komplex emittierter Wellenlängen ist, welcher gemeinsame Eigenschaften besitzt in bezug auf Temperatur, Erregbarkeit durch bestimmte Lichtwellenlängen und Schnelligkeit des An- und Abklingens, sowie auch in bezug auf das Erscheinen oder Nichterscheinen mit gewissen Zusätzen“. Unter diesen Eigenschaften wurde jetzt die Erregungsverteilung besonders ins Auge gefaßt, so daß wir eine Bande auch nach spektraler Wanderung noch immer als identisch dieselbe ansehen, wenn sie noch dieselbe Erregungsverteilung besitzt.

Während wir also früher (1904) in dem Bestreben, sämtliche Banden der Erdalkaliphosphore zunächst möglichst vollständig aufzusuchen, alle gefundenen Banden, deren Identität nicht erwiesen war, als vorläufig verschieden registrierten und bezeichneten (wobei indessen beim Verdacht der Identität bereits damals die Banden nur durch Indizes unterschieden wurden, z. B. α_1 , α_2), tritt nach der jetzt gewonnenen Einsicht eine der Übersicht sehr förderliche Reduktion in der Bandenzahl ein. Man ersieht aus dem rechten Rande der Tafel, welche der früher als verschieden angegebenen und in den Tabellen von 1904 verzeichneten Banden gegenwärtig aus dem angegebenen Grunde in eine zusammengefaßt wurden. Festzuhalten ist dabei, daß die in der Tafel gezeichneten und auch in die Tabelle eingetragenen Lagen der Bandenmaxima mittlere sind und je nach Umständen die oben angegebenen Verschiebungen erleiden können.

Das Vorhandensein solcher Bandenverschiebungen ist eine Tatsache, von welcher nur das Gegenteil verwunderlich wäre. Denn es ist beim Vergleich analoger Banden in verschiedenen Phosphoren bereits gezeigt worden (1909, S. 21), daß die spektrale Lage der Banden von der Dielektrizitätskonstante des Phosphors (das ist hauptsächlich seines inaktiven Fällmaterials, vgl. 1904, S. 671) abhängt. Die Bandenlage muß also auch alle Schwankungen mitmachen, welche diese Konstante durch Abänderung der Beschaffenheit dieses Materials erleidet, wie durch Qualität und Quantität der Zusätze, durch Schwefelverlust bei längerem Glühen, durch Dichtenänderungen, Temperaturänderungen.

Wir werden außerdem aber auch finden (siehe weiter unten), daß die Lage der Banden nicht nur — wie die Lage der Er-

regungsverteilungen — von der Dielektrizitätskonstante des ganzen Phosphormaterials abhängt, sondern daß die Bandenlage — im Gegensatz zur Lage der Erregungsverteilungen — außerdem von der speziellen Umgebung der Zentren im Phosphor in hohem Grade beeinflußt wird. Dieses letztere ist auch in Übereinstimmung damit, daß die Banden sämtlich sehr viel breiter, verwaschener sind, als die d-Maxima der Erregungen (vgl. die Tafel); denn in unserer Auffassung sind die Banden (und Erregungsmaxima) das Resultat der Übereinanderlagerung von schmalen Spektrallinien wechselnder Lage, hervorgebracht durch die wechselnden Schwingungsdauerverstimmungen, welche sich räumlich nebeneinander von Zentrum zu Zentrum im Phosphor und auch zeitlich nacheinander beim selben Zentrum infolge des Einflusses der nächsten Umgebung der Zentren finden. Die große Breite der Banden — im Vergleich zu der der d-Maxima — wäre also bei größerem, speziellem Einfluß der nächsten Umgebung der Zentren auf deren Emissionsschwingungsdauer von vornherein zu erwarten gewesen.

Quantitative Beziehungen verschiedener Banden zueinander. — Es wurden bereits früher (1904, S. 633) ausführlich die Analogien behandelt; welche einerseits Banden verschiedener Metalle (z. B. Cu und Zn, Pb und Ag) im selben Sulfid (z. B. SrS) zeigen, andererseits aber auch (die eben mit Rücksicht auf diese Analogien bereits gleichbenannten) Banden desselben Metalles (z. B. des Cu) in den drei Erdalkaliphosphoren und, wie wir jetzt hinzufügen, auch im Zinksulfid.

Diese Analogien treten jetzt noch viel schärfer hervor, sowohl in ihrer Gültigkeit, als auch in ihrer — völlig an die chemischen Analogien der Metalle erinnernden — Unbestimmtheit. Die Gültigkeit der Analogien werden wir besonders bei der Betrachtung der Erregungsverteilungen der betreffenden Banden auch quantitativ bewährt finden; die Unbestimmtheit zeigt sich bestehend, wenn man z. B. die spektralen Lagen der Banden selber in Vergleich zieht. Der Fortschritt unserer jetzigen Betrachtung gegen früher liegt darin, daß wir erstens die Bandenzahl reduzieren konnten und zweitens, daß wir durch Zuhilfenahme der Dielektrizitätskonstanten der Phosphore quantitative Beziehungen einführen.

Da sowohl die Banden als auch die Erregungsmaxima Eigenschwingungsdauern der Zentren darstellen, müssen diese Eigen-

schwingungsdauern durch die Dielektrizitätskonstante ihrer Umgebung beeinflusst werden. Hieraus folgt schon, daß sowohl die Banden selber als auch die Erregungsverteilungen beim Übergang von CaS zu SrS, BaS und ZnS regelmäßige spektrale Verschiebungen erleiden müssen, derart, daß bei wachsender Dielektrizitätskonstante des Sulfids eine Verschiebung nach dem Rot hin eintritt. Dies haben wir bei der $Cu\alpha$ -Bande in den drei Erdalkalisulfiden bereits quantitativ bestätigt gefunden (1909, S. 22).

Eine Betrachtung der Tafel zeigt in dieser Beziehung jetzt weit allgemeiner das Folgende:

Vergleicht man $CaPb\alpha$, $SrPb\alpha$, $BaPb\alpha$ miteinander, oder ebenso $CaPb\beta$, $SrPb\beta$, $BaPb\beta$ miteinander, so findet man die sukzessive Verschiebung nach dem Rot aufs deutlichste bestätigt, und zwar sowohl in der Lage der Erregungsverteilungen d und auch m , als auch in der Lage der Bande selber. Ganz ebenso bei $Bi\alpha$ in Ca, Sr, Ba.

Wenden wir uns zu den Cu-Banden, so findet man die Regelmäßigkeit der Verschiebung bei den Erregungsverteilungen ebenfalls bestehen (kleine Abweichungen zeigen sich nur dort, wo die Lagen der Maxima durch die Bemerkung „circa“ oder durch Punktierung als weniger sicher festgestellt bezeichnet sind). Besonders bemerkenswert ist die starke Verschiebung nach dem Rot, welche die Erregungsverteilungen beim Übergang von SrS oder BaS zu ZnS zeigen. Man vergleiche in dieser Hinsicht $BaCu\alpha$ und $ZnCu\alpha$, sowie $SrMn\alpha$ und $ZnMn\alpha$. Man wird dabei bemerken, daß wir die als analog aufgefaßten Erregungsmaxima d mit gleichen Indizes bezeichnet haben. Dabei war auch die Lage der m -Maxima mit maßgebend, welche z. B. bei $Mn\alpha$, sowie auch bei $Cu\alpha$ überall rechts von d_2 sich findet. In manchen Fällen (bei $ZnCu\alpha$) erscheint m oder auch (z. B. bei $ZnCu\alpha$, $ZnMn\alpha$) d_1 überhaupt nicht, was mit Rücksicht auf die sogleich zu betrachtenden Lagen der betreffenden Banden als Folge der STOKES'schen Regel aufgefaßt werden kann.

Die Lage der Banden betreffend fällt $Cu\alpha$ und $Cu\gamma$ in ZnS aus der Regelmäßigkeit heraus; die Banden sind in der entgegengesetzten Richtung verschoben; ebenso $Mn\alpha$ beim Übergang von Ca zu Sr.⁶⁾ Es zeigt sich hier, was wir bereits oben (S. 14) bemerkten, daß die Schwingungsdauern der Emissionen (der Banden) mehr von der speziellen Umgebung der Metallatome

⁶⁾ Letzterer Fall wurde bereits früher hervorgehoben (1904, p. 637).

beeinflußt sein müssen, als die der Erregung (d und m), für welche letztere in erster Annäherung nur die Dielektrizitätskonstante des ganzen Phosphors in Betracht kommt. Eben diese Verhältnisse werden wir quantitativ alsbald in der Zahlentabelle betrachten.

Die Analogien der Banden verschiedener Metalle im selben Sulfid betreffend, vergleiche man in der Tafel die Erregungsverteilungen von SrZn α und SrCu α , sowie SrAg α und SrPb α . Man wird finden, daß Zn dem Cu, Ag dem Pb hier so ähnlich ist, wie diese Metalle auch in chemischer Beziehung einander ähnlich sind. Dies zeigt eine Beteiligung der Valenzelektronen der Metallatome bei der Hervorbringung der einzelnen Banden an.

Tabelle: Bandenanalogen.

Cu und Zn.

Banden α	der Banden		Wellenlängen der Erregungsmaxima					
	λ	λ_0	d_1		d_2		d_3	
			λ	λ_0	λ	λ_0	λ	λ_0
Ca Cu α	515	181	416	146	349	123	ca. 275	ca. 97
Sr Cu α	535	181	430	145	360	122	" 300	" 101
Ba Cu α	600	186	441	137	ca. 353	ca. 110	(285)	(89)
Zn Cu α	515	142	—	—	" 435	" 120	(360)	(99)
Sr Zn α	550	186	430	145	360	122	ca. 297	ca. 100
Mittelwerte der $\lambda_0 \alpha d$:			—	143	—	122	—	ca. 99
β	Banden		d_1		d_2		d_3	
Ca Cu β	425	150	—	—	ca. 318	ca. 112	ca. 260	ca. 92
Sr Cu β	455	154	400	135	" 328	" 111	—	—
Ba Cu β	535	166	—	—	" 370	" 115	—	—
Sr Zn β	420	142	—	—	—	—	—	—
Mittel der $\lambda_0 \beta d$:			—	135	—	113	—	ca. 92
γ	Banden		d_1		d_2		d_3	
Ca Cu γ	620	218	ca. 430	ca. 151	(365)	(129)	(285)	(100)
Zn Cu γ	560	155	—	—	ca. 471	ca. 130	(383)	(106)
Mittel der $\lambda_0 \gamma d$:			—	ca. 151	—	ca. 130	—	ca. 103
δ	Banden		d_1		d_2			
Sr Zn δ	495	167	ca. 440	ca. 149	ca. 350	ca. 118		

Pb und Ag.

α	Banden		d_1		d_2			
	λ	λ_0	λ	λ_0	λ	λ_0		
Ca Pb α	540	190	351	124	ca. 290	ca. 102		
Sr Pb α	550	186	358	121	" 298	" 101		
Ba Pb α	580	180	377	117	" 332	" 103		
Sr Ag α	570	192	362	122	ca. 320	ca. 108		
Mittel der $\lambda_0 \alpha d$:			—	121	—	104		
β	Banden		d_1		d_2			
	λ	λ_0	λ	λ_0	λ	λ_0		
Ca Pb β	420	148	351	123	ca. 280	ca. 99		
Sr Pb β	450	152	ca. 364	ca. 123	(290)	(98)		
Ba Pb β	550	171	381	118	ca. 325	ca. 101		
Sr Ag β	420	142	ca. 357	ca. 121	ca. 280	ca. 95		
Mittel der $\lambda_0 \beta d$:			—	121	—	98		

Mn.

α	Banden		d_1		d_2		d_3	
	λ	λ_0	λ	λ_0	λ	λ_0	λ	λ_0
Ca Mn α	600	211	419	148	349	123	ca. 270	ca. 95
Sr Mn α	555	188	431	146	357	121	" 290	" 98
Zn Mn α	580	160			ca. 438	ca. 121	(360)	(99)
Mittel der $\lambda_0 \alpha d$:			—	147	—	122	—	97

Bi.

α	Banden		d_1		d_2			
	λ	λ_0	λ	λ_0	λ	λ_0		
Ca Bi α	445	157	418	147	ca. 320	ca. 113		
Sr Bi α	470	159	436	147	" 330	" 111		
Ba Bi α	540	168	463	144	" 360	" 112		
Mittel der $\lambda_0 \alpha d$:			—	146	—	112		
β	Banden							
	λ	λ_0						
Ca Bi β	520	183	(Bezeichnung von 1904: β)					
Sr Bi β	550	186	(" " " : β und α_1, α_2)					
Ba Bi β	600	186	(" " " : α_4).					

Anmerkung zur Tabelle: Einklammerung von Zahlen bedeutet besonders unsichere Ermittlung der betr. Maxima, entsprechend Punktierung derselben in der Tafel.

Sitzungsberichte der Heidelb. Akademie, math.-naturw. Kl. 1909. 3. Abh. 2

Die quantitative Fassung der Analogien kommt in der Tabelle zum Ausdruck. Dividiert man die Wellenlängen λ der Banden oder der d-Maxima durch die Quadratwurzel aus der Dielektrizitätskonstante des Phosphors, so gibt der Quotient, welchen wir mit λ_0 bezeichnen, diejenige Wellenlänge an, welche bei der Dielektrizitätskonstante 1 gelten würde, also gewissermaßen die bei Versetzung des Zentrums in den freien Äther sich ergebende Wellenlänge. Wir nennen deshalb λ_0 auch die absolute Wellenlänge.

Eben diese absoluten Wellenlängen λ_0 zeigt die Tabelle in Übersicht. Analoge Banden sind untereinander gestellt. Vergleicht man die λ_0 der analogen Banden (3. Kolumne), so findet man nur mangelhafte Übereinstimmung der Zahlen. Dies ist es, was wir bereits an der Hand der Zeichnung oben erörterten und dahin deuteten, daß die Eigenschwingungsdauern der Emission mehr durch die allernächste Umgebung der Metallatome beeinflußt werden, als daß die mittlere Dielektrizitätskonstante des ganzen Phosphors völlig maßgebend für sie sein könnte. Vergleicht man aber die λ_0 der d-Maxima analoger Banden (5., 7., 9. Kolumne), so findet man Übereinstimmung der Zahlen, soweit nur deren Genauigkeit geht. Deshalb sind auch die betreffenden λ_0 zu Mittelwerten vereinigt.

Die bereits oben hervorgehobenen Analogien zwischen Zn und Cu einerseits, Ag und Pb andererseits gehen, wie die Tabelle zeigt, soweit, daß für diese Metallpaare $\lambda_0 d$ sich ergeben, deren Unterschiede bei der hier erreichten Genauigkeit ganz unmerklich sind. (Man sehe die vier Banden SrZn α , SrZn β , SrAg α , SrAg β .) Es sind deshalb diese Metallpaare in der Tabelle auch gänzlich vereinigt worden.

Einer Bemerkung bedürfen noch die bei der Berechnung der λ_0 benutzten Dielektrizitätskonstanten. Für die Ca-, Sr-, Ba-Phosphore wurden die für den gegenwärtigen Zweck auf meinen Wunsch von Herrn B. WINAWER in einer ausführlichen Arbeit⁷⁾ mittels elektrischer Wellen an Phosphoren selbst gemessenen Werte benutzt, nämlich 8·08, 8·48, 10·34 respektive. Bei Zinksulfid zeigte sich, daß der von Herrn WINAWER ermittelte Wert 8·07 viel zu klein ist, um hier zu Übereinstimmungen zu führen. Ich habe angenommen, daß die kristallinische Beschaffenheit der

⁷⁾ B. WINAWER, Dissertat. Heidelberg 1909.

phosphoreszenzfähigen Zinksulfide dies verschuldet, daß nämlich die Dielektrizitätskonstante hier in verschiedenen Richtungen verschiedene Werte hat, von welchen nur der der Schwingungsrichtung der lichtelektrischen Elektronen entsprechende Wert in Betracht kommt, welcher nicht anders als aus den beobachteten λ selber ermittelt werden kann. Es zeigte sich, daß man bei der Annahme einer Dielektrizitätskonstante = 13,1 zu Werten von λ_0 kommt, welche, wie die Tafel zeigt, für sämtliche sechs an Zinksulfidphosphoren beobachteten d-Maxima zu völlig befriedigender Übereinstimmung führen (vgl. $\text{ZnCu}\alpha$, $\text{ZnCu}\gamma$ und $\text{ZnMn}\alpha$ in der Tabelle). Man kann dadurch sowohl den hypothetischen Wert der Dielektrizitätskonstante, als auch die angenommene Zuordnung der Maxima bis auf weiteres als gerechtfertigt ansehen.

Lichtelektrische Elektronen und Emissionselektronen der Atome. — Wir finden also, daß diejenigen Eigenschwingungsdauern der Zentren, welche die Erregung der Phosphoreszenzbanden ergeben, in so einfacher Weise von der Umgebung der Metallatome in den Zentren beeinflußt werden, daß in der Hauptsache nur die mittlere Dielektrizitätskonstante dieser Umgebung in Betracht kommt, wie es bei einem elektrischen Oszillator der Fall ist, dessen Kraftfeld gänzlich in dessen Umgebung liegt. Versuchen wir unsere Vorstellungen auf diese Eigentümlichkeit einzurichten, so gehen wir davon aus, daß es sich bei der Phosphoreszenzerregung um lichtelektrische Wirkung handelt (1904, S. 671).⁸⁾ Wir nennen der Kürze wegen ein Elektron eines Atoms, welches der lichtelektrischen Wirkung zugänglich ist, ein lichtelektrisches Elektron des Atoms. Es bedeutet dann unser Resultat in einfachster Auffassung, daß die Kraftfelder, durch welche die lichtelektrischen Elektronen an ihre Metallatome in den Zentren zunächst noch gebunden sind, weit in die Umgebung des Atoms sich erstrecken. Dies führt zur Vorstellung, daß diese lichtelektrischen Elektronen an der Oberfläche des Metallatoms sich bewegen, daß sie bei ihren Schwingungen vielleicht weit heraustreten aus dem Raum, welcher für gewöhnlich als der des Metallatoms zu bezeichnen ist. Diese Vorstellung stimmt damit überein, daß die lichtelektrischen Elektronen eben diejenigen sind, welche durch ihre

⁸⁾ Bestätigt durch ausführliche Untersuchung, s. P. LENARD und S. SÆLAND, *Ann. d. Phys.*, 28, p. 476. 1905.

Resonanzschwingungen leicht dazu kommen, das Metallatom überhaupt gänzlich zu verlassen, worin eben die lichtelektrische Wirkung besteht, was ich früher entwickelt habe. Erstaunlich ist es immerhin, daß die Kraftfelder der lichtelektrischen Elektronen so ganz außerhalb des Metallatoms zu liegen kommen, und wenn nicht eine andere Erklärung Platz greifen muß, würde man versucht sein, eine naheliegende Hypothese über die Form des Metallatoms einzuführen, daß es nämlich eine lineare, also der Umgebung überall großen Einfluß bietende Aneinanderreihung der Abteilungen sei, welche wir in ihm finden (s. S. 35).

Für die Banden fanden wir im Gegensatz zu den Erregungsverteilungen spezielle Beeinflussung der Schwingungsdauern durch die spezielle Umgebung des Metallatoms im Zentrum (s. S. 14, 15, 18). Es müssen dann diejenigen Elektronen, deren Schwingungen die Emission des Phosphoreszenzlichtes ergeben, nicht identisch sein mit den lichtelektrischen Elektronen derselben Metallatome. Wir nennen sie daher zum Unterschied Emissionselektronen.⁹⁾ Auch die gewöhnliche Spektrallinienemission wird durch Emissionselektronen der betreffenden Metallatome bewirkt. Es ist jedoch eine Bemerkung nötig bezüglich der Natur dieser Elektronen. Während nämlich die Emissionselektronen der gewöhnlichen Serienlinien nach Herrn ZEEMANS Entdeckung einfache negative Quanten sind, ist dies bei den Emissionselektronen des Phosphoreszenzlichtes derselben Metallatome durchaus nicht festgestellt, ja sogar sehr zweifelhaft. Unsere Bemühungen, den ZEEMAN-Effekt bei den Phosphoreszenzbanden zu suchen, scheiterten daran, daß diese Banden auch im festen Wasserstoff nicht schmal genug werden¹⁰⁾, und bei den Fluoreszenzbanden der Uranylsalze fanden zwar H. und J. BECQUEREL und H. KAMERLINGH-ONNES eine Auflösung in Linien in der Kälte, aber keinen ZEEMAN-Effekt.¹¹⁾ Es könnten daher die Emissionselektronen des Phosphoreszenz- und Fluoreszenzlichtes mit größeren Teilen (Dynamidengruppen) des betreffenden Metallatoms verbunden sein und mit diesen als Ganzes schwingen.

⁹⁾ Außer den lichtelektrischen Elektronen und den Emissionselektronen eines Atoms sind noch drittens dessen Valenzelektronen zu nennen, welche letztere nach ihrer Funktion ebenfalls, wie die lichtelektrischen Elektronen, sehr den Einflüssen der Umgebung ausgesetzt sein müssen.

¹⁰⁾ P. LENARD, H. KAMERLINGH-ONNES und W. E. PAULI, l. c.

¹¹⁾ H. und J. BECQUEREL und H. KAMERLINGH-ONNES, *Amsterdamer Akad.* 23. April 1909.

Es könnten auch positive Elektronen sein. Bemerkenswert ist dabei die Kürze der Schwingungsdauern, entsprechend den kleinen Werten der λ_0 in der Tabelle (Kol. 3).

Erregungsverteilung und Temperatur.

Temperaturzustände der Banden. — Es ist bekannt (1904, S. 666), daß jede Bande beim Aufsteigen in der Temperaturskala drei Zustände annimmt, welche wir den Kältezustand oder unteren Momentanzustand (UMZ), den Dauerzustand (DZ) und den Hitzezustand oder oberen Momentanzustand (OMZ) genannt haben. Im UMZ findet nur Aufspeicherung von Erregung, kein Nachleuchten statt, im DZ Aufspeicherung und Nachleuchten, im OMZ weder Aufspeicherung noch Nachleuchten. Momentanes Leuchten, während der Belichtung, ist in allen drei Zuständen vorhanden, nämlich im OMZ und UMZ für sich allein, im DZ neben dem Dauerleuchten.¹²⁾

Da wir nun fanden, daß dem Momentanprozeß und dem Dauerprozeß verschiedene Zentren zuzurechnen sind, ist es die Frage, ob das Leuchten in den beiden MZ überhaupt mit den Dauerzentren etwas zu tun habe, oder ob nicht vielmehr das momentane Leuchten in allen Zuständen ausschließlich durch die m-Zentren bewirkt werde. Die Antwort auf diese Frage fiel im letzteren Sinne aus. Sie wurde gewonnen durch Untersuchung von Erregungsverteilungen bei hohen und tiefen Temperaturen, so daß die betreffenden Banden OMZ bezüglich UMZ hatten. Es zeigte sich, daß in der Hitze oder Kälte nicht etwa die d-Maxima momentan werden, sondern daß sie völlig verschwinden, während die m-Verteilung allein übrig bleibt.

Zu spektraler Belichtung im OMZ befand sich die Phosphorfläche auf einer elektrischen Heizplatte, welche bis ca. $+150^\circ$ zu gehen erlaubte; zur Beobachtung im UMZ war statt der Heizplatte ein durch flüssige Luft gekühlter Aluminiumblock benutzt und die Phosphorfläche durch einen Mantel aus ultraviolett-durchlässigem Glas vor Bereifung geschützt.

Eine weitere bemerkenswerte, allgemeine Beobachtung war es dabei, daß bei allmählicher Temperatursteigerung bis zum Übergang der betreffenden Bande in den OMZ alle verschiedene d und auch das u derselben Bande nahe gleichzeitig zum Verschwinden

¹²⁾ Siehe hierüber 1904, p. 668 und die ausführliche, quantitative Untersuchung von A. WERNER, l. c.

kamen. Dies zeigt, daß die zugehörigen Zentren gegen Temperatur ein ganz oder nahe übereinstimmendes Verhalten haben, völlig verschieden von dem Temperaturverhalten der *m*-Zentren, daß also die *d*₁, *d*₂- (und *u*-)Zentren gewisse nahe Verwandtschaft in ihrer Konstitution haben müssen.

Hervorgehoben muß werden, daß dem Charakter des UMZ entsprechend zwischen dem Verschwinden der *d* in der Hitze und dem in der Kälte ein wesentlicher Unterschied besteht. Während nämlich in der Hitze (OMZ) überhaupt keine Spur von dauernder Einwirkung des Lichtes an den *d*-Stellen merklich wird, hat in der Kälte an diesen Stellen, obgleich unsichtbar, Aufspeicherung von Erregung stattgefunden. Erhitzt man nämlich die in der Kälte spektral belichtete Phosphorfläche nachträglich im Dunkeln, so tritt beim Übergang in den DZ helles Aufleuchten der *d*-Maxima der betreffenden Bande ein. Beispiele hierfür wurden bereits 1904, S. 473f. gegeben.

Ein Aufleuchten der *m*-Verteilung bei nachträglichem Erhitzen oder auch ultraroter Belichtung wurde dagegen niemals beobachtet, auch nicht, wenn in flüssiger Luft (bei -180°) spektral belichtet wurde; *m* besaß stets den Charakter des OMZ, wie bereits früher¹³⁾ konstatiert. Die *m*-Zentren zeigten sich also einer Aufspeicherung von Erregung überhaupt nicht fähig.

Fassen wir das Temperaturverhalten der *d*- (und *u*-)Zentren zusammen, so ist zu konstatieren, daß sie im UMZ (in der Kälte) unsichtbare Aufspeicherung von Erregung aufnehmen, daß sie im DZ (bei gewisser, mittlerer Temperatur) Aufspeicherung sowohl aufnehmen als verausgaben, daß sie dagegen im OMZ (in der Hitze) überhaupt kein Zeichen ihrer Existenz mehr geben. Man wird danach im OMZ Zersetzung dieser Zentren annehmen müssen, eine Zersetzung, welche aber bei Abkühlung bis zum Dauerzustand wieder rückgängig wird. Die *m*-Zentren sind im Gegensatz dazu gegen Wärmebewegung im Phosphor relativ sehr unempfindlich; sie versagen erst bei der noch über dem Bereich des OMZ gelegenen oberen Grenztemperatur (1904, S. 452).

Verschiebung und Verbreiterung der *d*-Maxima bei Temperaturerhöhung. — Beachten wir nun die Veränderungen, welche die *d*-Verteilungen innerhalb des Dauerbereiches bei Temperaturänderung erleiden, so ist zu bemerken: Erstens,

¹³⁾ P. LENARD, H. KAMERLINGH-ONNES und W. E. PAULI, l. c.

daß gegen die obere und untere Grenze dieses Bereiches bedeutende Intensitätsabnahme der d-Maxima stattfindet, so daß das Verschwinden der Maxima im OMZ und UMZ ein ganz allmähliches ist; dies entspricht den stets hervorgehobenen, ganz allmählichen Übergängen der drei Temperaturzustände ineinander.

Zweitens bemerkt man in der Hitze eine Verbreiterung der d-Maxima; dies entspricht ganz der gleichen, schon früher (1904, S. 455) bei den Banden gemachten Beobachtung und bestätigt unsere Auffassung, daß die Breite der Erregungsmaxima, sowie die der Banden das Resultat der räumlich nebeneinander von Zentrum zu Zentrum und zeitlich nacheinander beim selben Zentrum verschiedenen Störungen ist, welche die Schwingungsdauern durch die wechselnde Konfiguration zur Nachbarschaft erleiden. In der Kälte werden die zeitlichen Wechsel der Konfiguration mit abnehmender Wärmebewegung geringer, daher die Maxima und Banden schmaler. Im festen Wasserstoff, bei -260° C, haben wir sehr schmale Banden beobachtet; Linien wurden sie aber nicht, da noch die räumlichen Verschiedenheiten von Zentrum zu Zentrum übrig bleiben.¹⁴⁾

Drittens beobachtet man eine geringe Verschiebung der d-Maxima, welche den früheren, unter weniger günstigen Verhältnissen ausgeführten Messungen entgangen war. Die Verschiebung geht bei Temperaturerhöhung in der Richtung nach den längeren Wellen. Bei drei Banden wurden hierüber Messungen ausgeführt, es ergab sich

bei SrPhad ₁	eine Verschiebg. v. 5 μ	bei Temp.-Änderg. v. + 17° bis + 100°
„ CaBiad ₁	„ 5 „ „ „ „	„ - 100° „ + 17°
„ BaBiad ₁	„ 8 „ „ „ „	„ - 100° „ + 17°

Der Sinn der Verschiebungen entspräche einer Vergrößerung der Dielektrizitätskonstanten bei Temperaturerhöhung. In der Tat ändert sich die Dielektrizitätskonstante bei Eis, dem einzigen, festen Körper, der meines Wissens daraufhin genügend untersucht ist, in diesem Sinne mit der Temperatur.

Theoretisches.

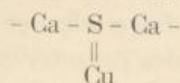
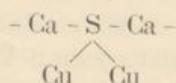
Ich entwickle im folgenden ein Bild der Vorgänge bei der Phosphoreszenz, wie es im Laufe der Untersuchungen sich er-

¹⁴⁾ Nur wenn sämtliche Zentren des Phosphors gleich zur Umgebung gelagert sind wie in kristallisierten Körpern, können die Banden in tiefster Kälte zu Linien werden, was bei Uranyl-Salzkristallen von H. und J. BECQUEREL und H. KAMERLINGH-ONNES wirklich beobachtet wurde (l. c.).

gab bei dem Streben, Vorstellungen zu haben, durch welche die große Mannigfaltigkeit der Erscheinungen zu übersehen und zu verstehen wäre. Ein solches Bild muß auf Mechanismen eingehen, die zum Teil in dem Atom selber sich finden, und insofern sind umgekehrt die Phosphoreszenzerscheinungen ein Eingangstor zu weiterer Erkenntnis der Natur der Atome, worin zunächst auch das Hauptinteresse unserer Untersuchungen liegt. Obgleich man nun auch von anderer Seite her, nämlich durch chemische Erfahrung und durch die Kathodenstrahlen Kenntnisse von den Atomen hat, so genügt doch gegenwärtig dies alles noch nicht, um mehr als nur ganz probeweise Bilder machen zu können. Immerhin wird man wohl nicht wesentlich einfachere Bilder als die hier vorzubringenden von den behandelten Vorgängen machen können, wenn man die Gesamtheit der beobachteten Erscheinungen umfassen will. Ich gehe von den bereits (1904, S. 669) gemachten Anfängen aus. Möchten, wo ich dabei an früher von mir eingeführte Vorstellungen zu fest halte, weitere neue Tatsachen bald bessere Belehrung bringen.

Die d-Zentren (Phosphoreszenzzentren). — Diese Emissionszentren des Dauerleuchtens, also die eigentlichen Phosphoreszenzzentren haben wir als Moleküle von der empirischen Formel (z. B.) $\text{Ca}_x\text{Cu}_y\text{S}_z$ angesehen (1904, S. 670; 1909, S. 8). Ihre Konstitution muß besonders raumbeanspruchend, sperrig sein, und dies muß auch von den metallfreien, richtig, wie in einem gut präparierten Phosphor beschaffenen Sulfiden gelten.¹⁵⁾ Um einen Anfang zu machen, können wir Ketten, z. B.: — S — Ca — S — Ca — S —, welche ringförmig in sich geschlossen sind, annehmen. Die Atome des Metalles (z. B. Cu) nehmen wir an die S-Atome dieser Ketten gruppiert und durch Nebervalenzstellen der letzteren Atome festgehalten an. Nun fanden wir, daß es zweifach verschiedene CaCu-d-Zentren geben muß. Nämlich erstens für die verschiedenen Banden (α , β , γ) des Cu die α -, β -, γ -d-Zentren, und zweitens für jede Bande (z. B. α) noch die verschiedenen Zentrenarten α_1 , α_2 , α_3 . Wir nehmen an, daß die Unterschiede der Banden (α , β , γ) in der Zahl der Valenzen des Metallatoms liegen, welche bei der Bindung an das S-Atom betätigt sind, also z. B.:

¹⁵⁾ P. LENARD und V. KLATT, *Ann. d. Phys.*, 12, p. 439. 1903.

in den CaCu α d-Zentrenin den CaCu β d-Zentren

Dieses Bild stützt sich auf eine Vorstellung, zu welcher ich durch frühere Beobachtungen gekommen war¹⁶⁾, daß nämlich die leuchtenden Metallatome in Flammen und im elektrischen Bogen verschiedene Linienserien emittieren, je nach der Zahl der Valenzelektronen, welche sie verloren haben. Dementsprechend würde hier das Cu-Atom, welches zwei Valenzelektronen gegen das S-Atom hin verschoben hat, eine andere Lichtemission (andere Bande) geben als bei Verschiebung von nur einem Valenzelektron, wie angenommen. Zu bemerken ist, daß bei Betätigung der Metallvalenzen gegen Hauptvalenzstellen anderer Atome (z. B. im gewöhnlichen CuS) eine selektive Lichtemission überhaupt nicht resultiert, daß wir jedoch hier die zwei Hauptvalenzstellen des S bereits gegen die Erdalkalimetallatome abgesättigt haben. Wir nehmen somit an, daß bei Bindung an Nebervalenzstellen anderer Atome die Metallatome schon mehr die Eigenschaften freier Metallatome, wie in den Metaldämpfen, annehmen.

Die Zahl der Phosphoreszenzbanden eines Metalles, z. B. des Cu, würde dann gleich seiner maximalen Valenzzahl sein, und eine ungleich starke Ausbildungsfähigkeit bei den verschiedenen Banden wäre zu erwarten. Dies entspricht aber der Wirklichkeit. Mehr als vier Banden kommen nach der Reduktion, welche wir vornehmen konnten (S. 12), kaum bei einem Metall vor¹⁷⁾, und von diesen Banden sind z. B. bei Cu nur zwei (α und β) zu starker Ausbildung zu bringen; Cu γ war stets nur eine matte Bande und durch keine Mittel zum Vorherrschen zu bringen; offenbar bilden sich auch bei geeignetster Präparation (sehr langem Glühen) nur relativ wenige ihre Zentren neben vielen Zentren der stabileren α - und β -Banden aus.

Die Unterschiede der d_1 , d_2 , d_3 -Zentren können in der Verschiedenheit der bei Bindung der Metallatome betätigten Nebervalenzstellen des S-Atomies liegen (dieses Atom besitzt nach

¹⁶⁾ P. LENARD, *Ann. d. Phys.*, 11, p. 636, 1903; und 17, p. 197, 1905.

¹⁷⁾ Einschließlich der ultravioletten und ultraroten Banden, über deren Untersuchung im hiesigen radiologischen Institut Herr W. E. PAULI demnächst berichten wird.

chemischer Erfahrung verhältnismäßig vieler solcher Valenzstellen), es wären das Unterschiede in der Lagerung der Metallatome relativ zum S-Atom und zu dem Rest des ganzen Zentrums, stereochemische Unterschiede. Die relative Stellung der Metallatome bei gleicher Zahl seiner betätigten Valenzen, welche so die Unterschiede der verschiedenen d-Zentren derselben Bande ergeben, würde dann nur die Schwingungsdauer der lichtelektrischen Elektronen des Metallatoms beeinflussen, nicht aber die seiner Emissionselektronen.

Die m-Zentren (Metallfluoreszenzzentren). — Da der d-Prozeß, die Phosphoreszenz langer Dauer, ausschließlich in Sulfiden sich zeigt, so nehmen wir an¹⁸⁾, daß das S-Atom im Zentrum es ist, welches die Aufspeicherung der Erregung besorgt (siehe weiter unten); dementsprechend nehmen wir die m-Zentren schwefelfrei an. Sie könnten Moleküle sein, in welchen das Metallatom an sekundäre Valenzstellen des Sauerstoffs (statt des Schwefels) gebunden ist, z. B. CaO- oder CaCO₃-Moleküle mit angelagerten Cu-Atomen. In der Tat sind Phosphoreszenzen kurzer Dauer in metallhaltigem CaO oder CaCO₃ lange bekannt und von LECOQ DE BOISBODRAN und CROOKES studiert worden. Bemerkenswert ist dabei auch, daß das resultierende Phosphoreszenzlicht dieselbe Farbe (nahe oder ganz dieselben Banden) hat wie beim gleichen Metall im Sulfid, nur ohne Dauer. So leuchtet z. B. Cu im CaO grün (wie mit der α -Bande im CaS), Mn im gewöhnlichen Kalkspat orange (wie Mn α im CaS). Dies entspricht unserer Vorstellung, daß es bei der Emission zwar auf die von seiten des Metallatoms betätigten Valenzen ankommt, nicht aber auf die Stellen des anderen Atoms oder auf das andere Atom überhaupt, an welchem diese Valenzen sich betätigen. Dagegen die Schwingungsdauern der lichtelektrischen Elektronen (Erregungsschwingungsdauern) der Metallatome sind — auch wieder unserer Vorstellung entsprechend — ganz andere bei Bindung an O statt an S, was darin sich zeigt, daß die m-Maxima der Erregungsverteilungen ganz anders liegen als die d-Maxima.

Die große Breite der m-Maxima (und auch der Momentanbanden selber) zeigt an, daß die m-Zentren sehr viel mehr durch die Wärmebewegung beeinflußt werden als die d-Zentren. Es

¹⁸⁾ Siehe bereits P. LENARD, H. KAMERLINGH-ONNES und W. E. PAULI, l. c.

dürften also die m-Zentren kleinere Atomkomplexe sein als die d-Zentren. Auch die größere Hitzebeständigkeit der m-Zentren, im Vergleich zu den d-Zentren (siehe S. 22), entspricht unserer Vorstellung, denn Bindungen von Metallatomen an O sind beständiger als solche an S.

Selektive lichtelektrische Wirkung. — Die verschiedenen d-Maxima eines Metalles geben in unserer Auffassung die Schwingungsdauern an, welche die lichtelektrischen Elektronen der betreffenden Metallatome je nach Stellung zum S-Atom und je nach Zahl der betätigten Valenzen annehmen. Wir fassen eben die Erregung als lichtelektrische Wirkung auf¹⁹⁾, die Erregungsmaxima also als Maxima der lichtelektrischen Wirkung. Diese Maxima sind, wie wir sahen (siehe S. 8), durch unwirksame Zwischenräume voneinander getrennt. Wir haben daher hier ein erstes Beispiel von selektiver, lichtelektrischer Wirkung aufgefunden, wodurch, wie mir scheint, der Resonanzcharakter dieser Wirkung vortrefflich illustriert wird.

Daß in allen bisherigen lichtelektrischen Untersuchungen nur allmähliches Ansteigen der Wirkung vom Violett ins Ultraviolett hinaus gefunden wurde²⁰⁾, ist wohl so zu erklären, daß in den bisher hauptsächlich untersuchten festen oder flüssigen Metallen die gegenseitigen Störungen der Nachbaratome die Eigenschwingungsdauern ihrer lichtelektrischen Elektronen zu sehr verwischen.

Erregung der Spektrallinienemission der Metallatome. — Nachdem die Zentren eines Phosphors erregt, die lichtelektrischen Elektronen also aus ihren Metallatomen entwichen sind, kann das Leuchten erfolgen, und dies geschieht nach unserer Auffassung (1904, S. 672) bei der Rückkehr der Elektronen zu ihrem Atom. Wir haben nun aber oben gefunden, daß es nicht die lichtelektrischen Elektronen selbst sind, welche das Leuchten besorgen, sondern andere Elektronen des Atoms, die Emissionselektronen (S. 19). Danach wäre der Mechanismus des Leuchtens so vorzustellen, daß die Rückkehr des lichtelektrischen Elektrons der Anlaß zu Schwingungen des Emissionselektrons wird, durch welche Schwingungen dann die Emission erfolgt,

¹⁹⁾ Diese Auffassung haben wir bereits 1904, p. 672, eingeführt und später bestätigt. P. LENARD und S. SAELAND, *Ann. d. Phys.*, 28, p. 476. 1909.

²⁰⁾ Vgl. W. HALLWACHS, *Ann. d. Phys.*, 30, p. 593. 1909.

deren Wellenlänge durch die Eigenschwingungsdauer eben des Emissionselektrons bedingt ist.

Es dürfte so die Lichtemission von Metallatomen überhaupt, in allen Fällen, z. B. auch in Flammen, Bogen, Kanalstrahlen, stattfinden²¹⁾, nur die Art, in welcher zuerst ein Elektron aus dem Metallatom zum Austritt gebracht wird, das ist die Art der Erregung des Leuchtens, kann in verschiedenen Fällen verschieden sein. Das Leuchten selbst nehmen wir stets bei der Rückkehr des Elektrons eintretend an, eine Vorstellung, zu welcher eben das Studium der Phosphoreszenzerscheinungen zuerst geführt hat (1904, S. 672). Daß in lichtemittierenden, metallhaltigen Flammen fortwährend wechselnder Verlust und Wiedereinsatz von Elektronen aus den Metallatomen stattfindet, hatte ich bereits früher nachgewiesen²²⁾, und dasselbe gilt auch, wie die neueren Untersuchungen von Herrn W. WIEN zeigen, wenn Kanalstrahlen ein Gas leuchtend machen.²³⁾ Daß das Leuchten bei der Rückkehr eines verlorenen Elektrons stattfindet, entspricht auch der Vorstellung, daß im elektrisch neutralen Zustande die Hauptserien der Metallspektren von den Atomen emittiert werden, welche Vorstellung ich auf Grund eingehender Versuche an Flammen und Bogen früher entwickelt habe²⁴⁾, und auf welche auch Herr W. WIEN geführt wird (l. c.). Es ist jedoch anzunehmen, daß nicht nur die Rückkehr des letzten der entwichenen Elektronen im Atom Emission bewirken wird (siehe S. 35), und daß daher auch Atome, welche noch positive Ladung haben, emittieren können. Jedenfalls habe ich nachgewiesen, daß die verschiedenen Spektralserien der Metalle von Atomen emittiert werden, welche in elektrisch verschiedenen Zuständen sich befinden [in den verschiedenen Schichten des elektrischen Bogens²⁵⁾ und der Bunsenflamme²⁶⁾].

Der Anlaß zur Erregung der Emission, nämlich zum Entweichen von Elektronen aus Atomen, kann in verschiedenen

²¹⁾ Daß und wie wir die Phosphoreszenzbanden als verwaschene Spektrallinien auffassen, ist oben (S. 9) und schon früher (P. LENARD, H. KAMERLINGH-ONNES und W. E. PAULI) ausführlich erörtert worden.

²²⁾ P. LENARD, *Ann. d. Phys.*, 9, p. 349. 1902.

²³⁾ W. WIEN, *Bayer. Akad.*, 38, p. 55 (auch *Ann. d. Phys.*, 27, p. 1025) 1908 und *Bayer. Akad.*, 3. Juli (auch *Ann. d. Phys.* 30; p. 349) 1909.

²⁴⁾ P. LENARD, *Ann. d. Phys.*, 11, p. 636. 1903; und 17, p. 222 u. ff. 1905.

²⁵⁾ P. LENARD, *Ann. d. Phys.*, 11, p. 636. 1903.

²⁶⁾ P. LENARD, *Ann. d. Phys.*, 17, p. 215, 221 u. f. 1905.

Fällen verschieden sein. Bei der Phosphoreszenz und Fluoreszenz ist es lichtelektrische Wirkung. In Flammen und Bogen habe ich „Nähewirkung“ angenommen²⁷⁾, und dies würde auch für Kanalstrahlen gelten. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß auch in den metallhaltigen Flammen und Bogen lichtelektrische Wirkung auf die Metallatome stattfindet; denn es ist hier wirksames Licht tatsächlich vorhanden. Es könnte sein, daß eben beim Mitspielen der lichtelektrischen Wirkung als Erregungsursache stets Emissionen resultieren, welche der des schwarzen Körpers (in welchem nur Nähewirkung stattfindet) nicht entsprechen.

Die STOKES'sche Regel. — Die Vorstellung, daß bei der Phosphoreszenz das Emissionselektron durch Rückkehr eines lichtelektrischen Elektrons zum Schwingen gebracht wird, bietet auch die Möglichkeit einer Erklärung der STOKES'schen Regel. Man müßte dazu annehmen, daß das lichtelektrische Elektron unter Schwingungen wieder zurückkehrt und daß es das Emissionselektron vermittels Resonanz zu dessen Schwingungen erregt. Die Schwingungen des lichtelektrischen Elektrons werden bei seiner Rückkehr mit sehr großen Amplitüden beginnen, welche dann allmählich abnehmen. Nun ist es ganz allgemein der Fall, daß Schwingungsdauern mit abnehmender Amplitude abnehmen, niemals zunehmen, und hierin liegt in unserem Bilde der Kern der STOKES'schen Regel. Die Resonanzregung der Emissionselektronen wird nämlich nur in dem Augenblicke stattfinden, wo die Schwingungsdauer des mit abnehmender Amplitude schwingenden lichtelektrischen Elektrons gleich der des Emissionselektrons geworden ist. Somit kann nur dann ein lichtelektrisches Elektron Emission verursachen, wenn es schließlich im Atom eine kleinere Eigenschwingungsdauer hat als das Emissionselektron, was eben zusammenfällt mit der Behauptung der STOKES'schen Regel. Denn die Schwingungsdauern der Erregung (die d- oder m-Maxima) sind offenbar die für die schließlichen Amplitüden geltenden Schwingungsdauern der lichtelektrischen Elektronen, mit welchen Amplitüden jede neue Erregung wieder beginnen muß.

Ein Beispiel eines Mechanismus, welcher mit der Amplitude sehr veränderliche Schwingungsdauern ergibt, auch sonst den Anforderungen unseres Bildes entspricht, ist nicht schwer an-

²⁷⁾ Siehe P. LENARD, *Ann. d. Phys.*, 17, p. 242 u. f. 1905.

zugeben. Man nehme ein Elektron an, welches um einen Raum kreist (zirkulare Schwingungen ausführt), welcher positive Elektrizität enthält (ein positives Quantum). Die Umlaufszeit (Schwingungsdauer) wird nach bekannten Gesetzen sehr von der Amplitude abhängen und mit dieser wachsen. Bemerkenswert ist es hierzu, daß wir in der Tat dazu kamen, den lichtelektrischen Elektronen sehr große, über das gewöhnliche Volumen des Atoms hinausgehende Amplituden zuzuschreiben (siehe oben S. 19).

Über das Abklingen der Phosphoreszenz und Fluoreszenz. — Die quantitativen Gesetze des Abklingens einer gesonderten Phosphoreszenzbande (SrZnO) wurden durch photometrische Messungen von Herrn A. WERNER im Kieler Institut untersucht.²⁸⁾ Seine Resultate stimmen für den letzten Teil des Abklingens, also für das Dauerleuchten, mit den etwas früher veröffentlichten der Herren NICHOLS und MERRITT²⁹⁾ überein. Letztere Autoren haben mit „Sidot-Blende“ (einem Zinksulfid) gearbeitet, bei welchem, wie wir oben sahen, je nach dem Metallgehalt — auf welchen nicht geachtet wurde — mindestens drei Banden erscheinen konnten. Die Autoren selber geben an, neben einer überwiegenden Bande noch andere gesehen zu haben, welche, soweit ich sehe, nicht eliminiert wurden. Hierdurch erklärt es sich wohl, daß die Resultate der Herren NICHOLS und MERRITT für das erste Nachleuchten von Herrn WERNER, der eine einzige gesonderte Bande untersuchte, nicht bestätigt wurden.³⁰⁾ Für das letzte Nachleuchten dagegen, wo auch bei den Herren NICHOLS und MERRITT nur noch eine, nämlich die dauerndste Bande ihres Präparates übrig geblieben sein wird, ist Übereinstimmung der Resultate beider Arbeiten vorhanden.

Hiernach ist das Abklingungsgesetz des Dauerleuchtens, das ist der durch Licht erregten Phosphoreszenz, wohl als sicher festgestellt zu betrachten. Es lautet (J die Intensität des Leuchtens, t die Zeit, a, c Konstanten): $J = a / (c + at)^2$.³¹⁾

Nach unserer Vorstellung würde dieses Gesetz folgendermaßen zu deuten sein. Im voll erregten Phosphor sind die lichtelektrischen Elektronen aus dem Metallatom entwichen und im

²⁸⁾ A. WERNER, *Ann. d. Phys.*, Bd. 24, p. 164. 1907. Auch A. WERNER und H. GOHDES, *Ann. d. Phys.*, 30, p. 257. 1909.

²⁹⁾ NICHOLS und MERRITT, *Physical Rev.*, Bd. 12, p. 279. 1906.

³⁰⁾ Siehe A. WERNER, l. c., p. 180, Fußnote.

³¹⁾ Abklingungsgleichungen dieser Form sind bereits von E. BECQUEREL eingeführt worden. „*La lumière*“, Bd. 1, p. 295. 1867.

benachbarten S-Atom desselben Zentrums aufgespeichert. Wären wir im UMZ der betreffenden Bande, in der Kälte (wo kein Nachleuchten, nur Aufspeicherung erfolgt), so würde dieser Zustand, welchen wir auch Polarisation der Zentren genannt hatten, bestehen bleiben. Im DZ jedoch, bei höherer Temperatur, in welchem eben das Nachleuchten erfolgt, werden, offenbar durch Vermittlung der Wärmebewegungen der Atome (durch Nähwirkung), die aufgespeicherten Elektronen vom S-Atom wieder abgegeben und kehren zu ihrem Metallatom zurück, wobei eben das Leuchten erfolgt. Die Intensität des Leuchtens wird der in der Zeiteinheit zurückkehrenden Elektronenzahl proportional sein, das ist dn/dt , worin n die Zahl der im S-Atom aufgespeicherten, im Metallatom noch fehlenden Elektronen ist. Dem Quadrat dieser Zahl, n^2 , ist aber die Kraft proportional, welche S-Atom und Metallatom infolge ihrer Ladungen zusammenzieht, und welche für die Größe der Nähwirkung als maßgebend anzunehmen wäre. Die in der Zeiteinheit zurückkehrende Menge, dn/dt , wird also ebenfalls n^2 proportional zu erwarten sein: $-dn/dt = an^2$, woraus das Integral $n = 1/(c + at)$ (a und c positive Konstanten), so daß $J = a/(c + at)^2$ kommt, wie es den Beobachtungen entspricht. Eine andere Deutung desselben Abklingungsgesetzes ist von den Herren NICHOLS und MERRITT gegeben worden (l. c.). Diese Deutung kann uns aber nicht zulässig erscheinen, denn es wird dabei wesentlich angenommen, daß die Produkte der Erregung („Ionen“) durch den Phosphor diffundieren, wobei das aus einem Zentrum stammende Ion mit dem Reste eines beliebigen anderen Zentrums sich (unter Leuchten) wieder vereinigen könne. Letzteres ist aber durchaus nicht der Fall, denn, wie wir damals bereits nachgewiesen hatten (1904, S. 671 und 481), „es speichert jede Zentrensorte (also auch jedes Zentrum) seine eigene Erregung auf, so daß sie von keiner anderen (ebenfalls erregten) Bande, das ist Zentrensorte, verbraucht werden kann“. Man könnte die Deutung dahin modifizieren, daß die vielen, gesondert funktionierenden Abteilungen des Metallatoms (siehe S. 35) mit ebenfalls vielen Abteilungen des zugehörigen S-Atoms ein elektronenaustauschendes System bilden, wobei widerspruchsfrei und ohne spezielle Annahmen über die Nähwirkung dasselbe Gesetz folgte.

Im ersten Teil des Abklingens lagern sich, wie wir sahen, die beiden Prozesse m und u übereinander und über den Dauer-

prozeß; dabei klingt der u-Prozeß bei nicht monochromatischer Erregung schon an sich nicht einheitlich ab. Es ist daher für den ersten Abfall der Intensität durchaus kein einfaches Gesetz zu erwarten. Herr WERNER konnte bei $\text{SrZn}\alpha$ nach Subtraktion des vorher betrachteten Dauerabfalls d seine Messungen durch die Form $J = e^{-at^m}$ darstellen, wo m eine von Fall zu Fall (z. B. je nach Dauer der Belichtung oder nach Metallgehalt) wechselnde Zahl zwischen 0,2 und 1 war (l. c.); er nannte dabei, wie es nach vorhandener Kenntnis damals gegeben war, diesen Abfall den Momentanabfall. Wie wir finden, muß jedoch auch der u-Abfall darin enthalten sein, ja dieser muß sogar so gut wie den ganzen nach der obigen Funktion verlaufenden Abfall ausmachen. Denn das, was wir jetzt, in mehr präzisierter Auffassung, den m-Prozeß nennen, verläuft so außerordentlich rasch, daß der ganze m-Abfall in den ersten 20 Sekunden nach Schluß der Erregung, wo Herrn WERNERS Beobachtungen erst begannen, bereits vollzogen sein mußte.

Ein deutliches Zeichen des so plötzlichen m-Abfalls ergibt dagegen die Tabelle IX in Herrn WERNERS Arbeit (l. c.), woraus auch die Größe dieses Abfalls zu entnehmen ist. Der zeitliche Verlauf des m-Abfalls könnte nur phosphoroskopisch verfolgt werden. Dies ist für fluoreszierende Substanzen, welche den m-Prozeß für sich allein besitzen, bereits von E. BECQUEREL durchgeführt. Er findet rein exponentiellen Abfall³²⁾, $J = e^{-at}$. Es ist kaum zu bezweifeln, daß dies auch das Gesetz des m-Abfalls bei den Phosphoren sein wird, denn der m-Prozeß ist eine über die Phosphoreszenz gelagerte Fluoreszenz.

Das exponentielle Abfallgesetz des m-Prozesses, das ist der Fluoreszenz, ist in Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen von diesem Prozeß, denn die aus dem Metallatom — allgemein den Fluoreszenzzentren irgendeiner fluoreszierenden Substanz — entwichenen lichtelektrischen Quanten finden hier kein S-Atom zur Aufspeicherung; sie verbreiten sich — roh gesprochen in gasmolekularer Weise — durch die Atome der Umgebung, und die Zahl der Rückkehren, dn/dt , welche auch das Maß der Leuchtintensität ist, wird gleich sein der Zahl der Zusammenstöße der umherirrenden Elektronen mit dem Metallatom, wird also proportional sein dieser Zahl n selber, woraus die Exponentialfunktion durch Integration folgt.

³²⁾ E. BECQUEREL, „*La lumière*“, Bd. 1, p. 273 u. ff. 1867.

Es ist danach Fluoreszenz nicht als Phosphoreszenz kurzer Dauer und ebenso umgekehrt Phosphoreszenz nicht als nachdauernde Fluoreszenz zu bezeichnen, sondern die beiden sind (durch den Aufspeicherungsprozeß) wesentlich voneinander verschiedene Vorgänge, was eben auch in der Verschiedenheit der Gesetze ihres Abklingens zum Ausdruck kommt.

Über den u-Prozeß, welcher nach allem komplizierter erscheint als der d- und m-Prozeß, wäre folgendes zu vermuten: Das ultraviolette Licht wirkt nicht nur auf die Metallatome der Zentren, sondern es löst auch in sonstigen Atomen des Phosphors lichtelektrische Wirkung aus, und zwar hier nicht so rein selektiv, sondern in der auch sonst gewöhnlich beobachteten Weise vom Violett nach dem Ultraviolett zu ansteigend. Kommen bei einer gewissen kurzen Wellenlänge bereits genügend große Anfangsgeschwindigkeiten der lichtelektrischen Elektronen vor, so werden sie beim Auftreffen derselben auf die Metallatome aus diesen Elektronen entweichen lassen (durch sekundäre Kathodenstrahlung). In dieser Weise sind die Zentren erregt, genau wie es durch direkt von außen her kommende, langsame Kathodenstrahlen geschehen könnte. Letztere Erregung habe ich früher studiert³³⁾, und es zeigen sich in der Tat Übereinstimmungen mit der u-Erregung. Beide Erregungen sind von kurzer Dauer, bei beiden werden gewisse Banden vor anderen bevorzugt, so z. B. bei CaBi die grüne Bande vor der violetten. Der u-Prozeß wäre demnach durch lichtelektrische Kathodenstrahlen erregte Phosphoreszenz bzw. Fluoreszenz.

Zusammenhang des An- und Abklingens. — Die Dauer des Nachleuchtens im d-Prozeß wird nach unserer Auffassung um so größer sein, je weniger das S-Atom der Wärmebewegung ausgesetzt ist. Es wird aber dann auch das Anklingen des Leuchtens beim Beginn einer Erregung entsprechend länger dauern müssen, weil dann erst nach Aufspeicherung einer größeren Zahl von Elektronen im S-Atom die gleiche Wiederabgabe beginnen wird. So ist die Erfahrung verständlich, daß „An- und Abklingen stets miteinander verknüpft sind, derart, daß schnell abklingende Banden auch schnell anklingen, langsam abklingende auch langsam anklingen“ (1904, S. 281). Bei gleichbleibender Temperatur wurde die Dauer einer Bande, für welche Herr WERNER das

³³⁾ P. LENARD, *Ann. d. Phys.*, 12, p. 462 ff. 1903. S. dazu auch P. LENARD und SEM SAELAND, *Ann. d. Phys.*, 28, p. 485f. 1909.

Sitzungsberichte der Heidelb. Akademie, math.-naturw. Kl. 1909, 3. Abh. 3

zahlenmäßige Maß eingeführt hat, nahezu unabhängig von der Erregungsdauer und von der erregenden Intensität gefunden (l. c.); daß bei höheren Temperaturen (innerhalb des DZ) die Dauer kleiner, bei tieferen (inkl. UMZ) größer ist, lehrt schon qualitative Beobachtung.

Elektrizitätsleitung in den Metallen und Aufspeicherungsvermögen der Phosphore bei tiefsten Temperaturen. — Die sehr hohe Aufspeicherungsfähigkeit aller Banden bei den allertiefsten Temperaturen (fester Wasserstoff)³⁴⁾ entspricht der Ungestörtheit des S-Atoms mangels Wärmebewegung. Daß in mittlerer Kälte (in der Gegend von -50° C.) bei einer Anzahl von Banden ein Minimum des Nachleuchtens gefunden wurde (1904, S. 636 u. Tab. III), scheint in Zusammenhang zu stehen mit dem von Lord KELVIN vermuteten Maximum der Leitfähigkeit der Metalle in tiefsten Temperaturen. Wir haben bereits 1904 (S. 672) Erregungsabgabe und Leitvermögen in Parallele gestellt, indem beide von freier Beweglichkeit der Elektronen von Atom zu Atom abhängen. Die eingehendere Vorstellung hierfür ist diese: Die Abtrennung der Elektronen aus den Atomen (des S beim Erregungsverbrauch der Phosphore, — der Metalle bei der Metallleitung) erfolgt durch Nähwirkung.³⁵⁾ Bei abnehmender Temperatur steigt die Nähwirkung, da die Atome dann näher aneinander rücken, und dies ergibt die Zunahme des Leitvermögens bei den Metallen, — die Abnahme der Aufspeicherung (das Minimum des Nachleuchtens) bei den Phosphoreszenzbanden in mittlerer Kälte. Werden aber die Temperaturen sehr tief, so muß zuletzt der Fall eintreten, daß die betrachteten beweglichen Elektronen (die lichtelektrischen Elektronen bei den Phosphoren, die Elektronen der Metallleitung in den Metallen) an diejenigen Stellen der betreffenden Atome (S bzw. Metall) sich begeben haben, wo sie bei der gerade vorhandenen gegenseitigen Lagerung der Atome der Nähwirkung am meisten entzogen sind. An diesen Stellen bleiben sie dann, da mangels Wärmebewegung die gegenseitige Lagerung der Atome wenig mehr wechselt. Dies ergibt die große Aufspeicherungsfähigkeit bei den Phosphoren und das relativ geringe Leitvermögen bei den Metallen in den allertiefsten Temperaturen. Herr H. KAMERLINGH-ONNES drückte wie ich glaube genau dasselbe durch die

³⁴⁾ Siehe P. LENARD, H. KAMERLINGH-ONNES und W. E. PAULI, l. c.

³⁵⁾ Siehe hierüber P. LENARD, *Ann. d. Phys.*, 17, p. 244. 1905.

Worte aus, daß die Elektronen in den tiefsten Temperaturen an den Atomen festfrieren.

Schwere Atome erscheinen reich an lichtelektrischen Elektronen. — Nach der entwickelten Auffassung des An- und Abklingens und der Aufspeicherung im d-Prozeß müssen die Atome der wirksamen Metalle (die Aufzählung derselben siehe 1904, S. 663) eine erhebliche Anzahl von lichtelektrischen Elektronen besitzen und abgeben können. Es ist damit durchaus in Übereinstimmung, daß nur die schwereren Atome hierher gehören. Das kleinste Atomgewicht eines wirksamen Metalles (Mn) ist 53, und kein Metall ergibt hellere und zugleich dauerndere Phosphoreszenzen als das schwerste unter den wirksamen, Bi, mit dem Atomgewicht 209. Auch die hellen Fluoreszenzen der Uran-Verbindungen (Ur = 238) sind bekannt. Es sind Versuche im radiologischen Institut im Gange, die größte Lichtaufspeicherung in verschiedenen Fällen zu ermitteln, um womöglich Aufschluß über die ins Spiel kommenden Elektronenzahlen zu erhalten.

Sämtliche lichtelektrischen Elektronen eines Metallatoms müssen, der Schärfe der d-Maxima entsprechend, nahe die gleiche Eigenschwingungsdauer haben und diese Eigenschwingungsdauer auch nahezu behalten, wenn ein Teil der lichtelektrischen Elektronen schon entwichen ist. Ebenso müssen auch die Eigenschwingungsdauern der Emissionselektronen desselben Atoms hierdurch nicht stark verändert werden, denn die Phosphoreszenzbanden bleiben während des ganzen Abklingens nahezu unverrückt, welches letztere allerdings bei der relativ großen Breite und Verwaschenheit dieser Banden schlecht zu kontrollieren und noch genauer zu untersuchen ist.³⁶⁾

Diese Eigentümlichkeiten führen zur Vorstellung, daß die schwereren Metallatome aus Anhäufungen ganz oder nahe gleich beschaffener Abteilungen bestehen, und es könnte sein, daß jede solche Abteilung nicht nur ihr eigenes lichtelektrisches Elektron, sondern auch ihr eigenes Emissionselektron besitzt. Dies stimmt auch mit der großen Komplikation der Linienspektren (selbst der einzelnen Serien dieser Spektren) der schwereren Atome überein. Sind die Abteilungen etwas verschiedenen äußeren Kräften ausgesetzt, was wegen ihrer gegenseitigen Einwirkung

³⁶⁾ Es sind in einigen Fällen Anzeichen dafür vorhanden, daß das letzte Ausleuchten einer Bande ihre Farbe ändern kann.

notwendig der Fall sein müßte, so würden ihre Emissionselektronen etwas verschiedene Eigenschwingungsdauern annehmen, was die Doppel- und Mehrfachlinien der Spektren dieser Metalle ergäbe. Eben von der Seite der Spektralserien her muß die hier berührte, durch die Phosphoreszenzerscheinungen außerordentlich nahegelegte Auffassung von der Konstitution der Metallatome einer Prüfung und günstigen Falles einer quantitativen Ausarbeitung fähig sein. Dabei wäre in erster Linie die Tatsache zu beachten, daß die verschiedenen Spektralserien vom Atom nicht auf einmal emittiert werden, sondern jede für sich allein.³⁷⁾ Auch die Tatsachen der Radioaktivität entsprechen indessen der Zusammensetzung der schwereren Atome aus Abteilungen, deren jede ein mehr oder weniger unabhängiges System für sich bildet.

Dem S-Atom muß die Eigentümlichkeit zugeschrieben werden, die gesamte aus dem Metallatom entweichende Elektronenzahl aufzuspeichern, was in der besonderen Anordnung der positiven Elektrizitäten seiner Dynamiden liegen muß, eine Eigentümlichkeit, welche übrigens dem elektro-negativen chemischen Charakter des Schwefels entspricht.

Auslöschung der Phosphoreszenz durch Ultrarot. — Durch Erwärmung des erregten Phosphors, sowie durch ultrarote (überhaupt langwellige) Belichtung, wird derselbe ausgelöscht, seine Aufspeicherung zur Verausgabung gebracht; er leuchtet auf und wird zuletzt dunkel, kehrt in den unerregten Zustand zurück, und ich habe gezeigt, daß Erwärmung und Ultrarot dabei in gleicher Weise wirken (1909). Die Wirkung der Erwärmung haben wir oben dahin gedeutet, daß das S-Atom durch seine Wärmebewegung zeitweilig in solche Stellungen zu den Nachbaratomen kommt, daß diese ihm seine aufgespeicherten Elektronen entziehen können (Nähewirkung), wodurch sie zum Metallatom zurückkehren. Das gleiche ist dann auch für das Ultrarot anzunehmen, das heißt das Ultrarot muß das negativ beladene S-Atom im Zentrum in Bewegung setzen. Wir kommen so zur Vorstellung, daß die Wirkung des Ultrarots eine Resonanzwirkung auf das ganze schwingungsfähige S-Atom ist, oder vielmehr auf das entgegengesetzt geladene Atompaar Metallatom-S-Atom. Die „Auslöschungsverteilung“ (1909) würde also die Eigenschwingungs-

³⁷⁾ P. LENARD, *Ann. d. Phys.*, 11, p. 635. 1903.

dauern dieses Atompaars angeben. Dies entspricht auch der Langwelligkeit dieser Auslöschungverteilung; man hat durch Vermittlung der Dispersionstheorie gefunden, daß die langsamsten Eigenschwingungsdauern der Moleküle nicht einzelnen Elektronen, sondern ganzen Atomen in den Molekülen entsprechen, welche natürlich, um in Resonanzwirkung mit dem Licht zu geraten, elektrisch geladen sein müssen, was bei dem aufspeichernden S-Atom der Phosphoreszenzzentren auch der Fall ist. Verschwindet die Aufspeicherung, so muß auch die Wirkung des Ultrarots sich ändern, was unserem früheren Resultate (1909) entspricht, daß das Ultrarot vom erregten Phosphor anders absorbiert wird als vom unerregten. Ich komme auf die mittlerweile ebenfalls mit verbesserten Hilfsmitteln untersuchten Auslöschungverteilungen der Phosphore in einer besonderen Mitteilung zurück.

