

Neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Abklingungsintensitäten phosphorescirender Körper.

Von Fritz Buchner.

Aus dem physikalischen Institut der Universität Erlangen.

Einleitung*).

Ueber die Abklingung der Helligkeiten phosphorescirender Körper liegt eine ganze Reihe von Versuchen vor. Da aber hiebei die quantitative Bestimmung der Phosphorescenz immer mit dem Photometer vorgenommen wurde, bei dem das Auge der direct beobachtende Theil war, so konnten sich die diesbezüglichen Beobachtungen fast in allen Fällen nur auf die erste Zeit nach der Belichtung erstrecken, während der spätere, nicht weniger interessante Theil der Abklingung der geringeren Intensitäten halber nicht in den Bereich der Untersuchung gezogen werden konnte.

Will man sich aber ein genaues Bild von dem zeitlichen Verlauf des ganzen Abklingungsprocesses machen, oder will man durch Aufstellung eines analytischen Ausdrucks die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Intensität und Zeit festlegen, so ist hiefür auch die Bestimmung jener nicht mehr mit dem Photometer meßbaren Intensitäten unbedingt nothwendig.

Gleich gelagert sind die Verhältnisse bei den durch die Einwirkung von Kathodenstrahlen hervorgerufenen Phosphorescenzen.

Eine Reihe fester Lösungen zeigen, wie E. Wiedemann und G. C. Schmidt¹⁾ nachgewiesen haben, eine äußerst

*) Die Citate sind am Ende der Abhandlung zusammengestellt.
Sitzungsberichte d. phys.-med. Soc.

starke Kathodoluminescenz; indessen entziehen sich eine große Anzahl dieser Substanzen, wie z. B. $\text{CaSO}_4 + \text{MnSO}_4$, der quantitativen Bestimmung ihrer Phosphorescenz resp. ihrer Abklingungsintensitäten.

Genannte feste Lösung $\text{CaSO}_4 + \text{MnSO}_4$ luminescirt intensiv grün, sobald sie unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen steht. Intermittiren diese, so dauert das intensive Leuchten noch eine außerordentlich kurze Zeit bei deutlich wahrnehmbarem raschen Intensitätsabfall bis zu einem Momente fort, von dem ab ein ziemlich langsamer Verlauf des Abklingens bei sehr geringen, aber während relativ großer Zeitintervalle anscheinend constanten Intensitäten eintritt.

Diesen interessanten Abklingungsproceß sowie das sich daran anschließende Nachleuchten kann man sehr gut wahrnehmen, wenn man während der Dauer der Kathodenstrahlen die Augen schließt und mit dem Aufhören derselben diese öffnet.

Eine directe photometrische Messung der bei dieser Erscheinung auftretenden Intensitäten erweist sich aber, wie schon erwähnt, als unthunlich.

Die am Anfange herrschenden Intensitäten sind allerdings so groß, daß man sie mit dem Photometer wohl messen könnte: auch der Helligkeitsabfall ist in seiner Totalität dem Auge gut sichtbar, allein der Abklingungsproceß in seinen Einzelheiten, das Ineinanderübergehen der Intensitäten vollzieht sich während der ersten Stadien so rasch, daß die Reizungen der Retina in viel zu geringen Zeitintervallen erfolgen, um unserm Auge eine Unterscheidung der einzelnen Intensitäten, geschweige denn gar eine directe Messung derselben zu gestatten.

Hat nun dieser schnelle Intensitätsabfall einem langsameren Verlauf Platz gemacht, so sind die Intensitäten bei diesem zweiten Abschnitt des Abklingungsprocesses so geringe, daß sie einer Messung gar nicht oder nur sehr schwer zugänglich sind.

Ich suchte nun zunächst mit Hülfe des rotirenden Spiegels ein Bild dieser Abklingung zu gewinnen, von diesem dann

direct ein Photogramm aufzunehmen, um endlich mit Hülfe dieses letzteren die gewünschten Intensitätsbestimmungen vorzunehmen.

Auf diesem Wege erhielt ich im Spiegel ein auseinandergezogenes, am Anfange helles, dann immer schwächer leuchtendes grünes Band, welches das kontinuierliche Abfallen der Intensitäten und damit den während der Umdrehung sich vollziehenden Abklingungsverlauf ziemlich gut wiedergab.

Aber eine brauchbare photographische Aufnahme dieses Abklingungsbandes konnte ich trotz vielfacher Versuche und Verbesserungen hauptsächlich in Folge Auftretens störender, schwer zu beseitigender Reflexe nicht erzielen.

Ich suchte daher auf einem anderen, directen photographischen Wege diese Intensitätsbestimmungen vorzunehmen, indem ich den photochemischen Effect benützte, den eine Lichtquelle auf einen lichtempfindlichen Körper ausübt, und der bei verschiedenen Körpern von deren Natur und Absorption, bei einem und demselben Körper aber nur von der absorbirten Lichtenergie — also der Intensität der Lichtquelle abhängig ist.

Princip dieser Methode.

Dieselbe gründet sich im Allgemeinen darauf, daß man das beobachtende Auge durch eine bewegliche lichtempfindliche Schicht — etwa durch Bromsilbergelatine — ersetzt und diese dann dem luminescirenden und abklingenden Körper exponirt.

Der hierbei stattfindende Intensitätsabfall wird nun auf die mit entsprechender Geschwindigkeit vorbeigleitende, lichtempfindliche Schicht verschieden starke photochemische Wirkungen hervorbringen, die sich nach Reduction des Bromsilbers im Entwickler als mehr oder minder intensive Schwärzungen äußern.

Hierdurch entsteht auf der lichtempfindlichen Schicht als Bild des Abklingungsprocesses ein continuirliches Band, dessen Schwärzung sich mit dem Intensitätsabfall ändert, und das alsdann, wenn man den Zusammenhang zwischen Intensität und

deren photochemischer Wirkung kennt, zur Bestimmung der ersteren benützt werden kann.

Das Bunsen-Roscoe'sche Gesetz.

1. Das Gesetz in seiner ursprünglichen Form.

Mit der Frage über die Beziehung zwischen der Intensität einer Lichtquelle und der von ihr ausgeübten photochemischen Wirkung beschäftigten sich zuerst Bunsen und Roscoe²⁾ zu Beginn der zweiten Hälfte des verfloßenen Jahrhunderts, wobei sie von der Erscheinung ausgingen, daß Chlorsilberpapier unter der Einwirkung von Licht geschwärzt wird, und zwar um so mehr, je länger die Belichtungsdauer t ist, und je größer die Intensität i der wirkenden Lichtquelle ist.

Durch Anwendung eines entsprechend eingerichteten Pendelapparates war es ihnen zunächst möglich, eine genaue Abstufung der Schwärzungen zu erzielen und so Chlorsilberpapierstreifen zu erhalten, deren Schwärzungen von einem Ende zum anderen stetig abnahmen.

Eine große Anzahl von Versuchen lieferte nun auf diese Weise für Chlorsilberpapier von constanter Empfindlichkeit bei Anwendung von Sonnenlicht das Resultat, daß gleichen Producten $i \cdot t$ stets auch gleiche Schwärzungen entsprachen.

Hienach wächst also der photochemische Effect oder die Schwärzung, durch die man das Product $i \cdot t$, d. h. die gesamte zugeführte Lichtmenge zum Ausdruck bringen kann, proportional mit der Intensität oder der Belichtungsdauer.

2. Das Gesetz in Bezug auf Bromsilbergelatine.

Hatten nun Bunsen und Roscoe für Chlorsilberpapier eine einfache gesetzmäßige Beziehung zwischen photochemischer Wirkung, Intensität und Belichtungsdauer nachgewiesen, die man kurz dahin zusammenfassen kann, daß zugeführten gleichen Lichtenergieen gleiche Schwärzungen entsprechen, so ergeben sich bezüglich der heute fast allgemein in Gebrauch befindlichen Bromsilbergelatine nicht unwesentliche Unterschiede.

Allerdings sind auch — wie Precht³⁾ des Näheren ausführt — bei diesem Präparat die Verhältnisse nicht gleich einfach gelagert.

Zur Frage bezüglich der Gültigkeit des Bunsen-Roscoe'schen Gesetzes für die Bromsilbergelatine selbst liegen mehrere Arbeiten vor; so von Abney⁴⁾, Hurter und Driffield⁵⁾, Mieth e⁶⁾, Michalke⁷⁾, Schellen⁸⁾, Eder⁹⁾, Schwarzschild¹⁰⁾ u. a.

Alle diese Untersuchungen lieferten das Ergebniß, daß die von Bunsen und Roscoe für Chlorsilberpapier gefundenen Resultate sich nicht ohne Weiteres auf die Bromsilbergelatine übertragen ließen, sondern daß das Bunsen-Roscoe'sche Gesetz für dieses andere lichtempfindliche Material nur unter gewissen Bedingungen resp. in modificirter Form gültig sei.

Während nach Mieth e und Schellen (a. a. O.) nur dann gesetzmäßige Beziehungen zwischen den in Betracht kommenden Factoren auftreten, sobald sich die Bromsilbergelatine im sog. Stadium des Vorbelichtungsmaximum befindet, d. h. wenn ihr so viel Lichtenergie zugeführt wurde, als nothwendig und hinreichend ist, um einen eben merklichen photographischen, entwickelbaren Eindruck auf der lichtempfindlichen Schicht hervorzurufen — man nennt diesen Energiebetrag photochemische Induction (Bunsen und Roscoe), Strahlungsempfindlichkeit (Ebert), Schwellenwert (Abney-Eberhardt) —, fand Schwarzschild ein wesentlich anderes Resultat.

Schwarzschild, der sich mit vorliegender Frage eingehend beschäftigte, und dessen Resultate in Eder's Laboratorium nachgeprüft und bestätigt wurden, fand vielmehr, daß auch bei einer Vorbelichtung der lichtempfindlichen Schicht das Bunsen-Roscoe'sche Gesetz nicht gültig ist, sondern daß immer dann gleiche Schwärzungen auftreten, wenn die Producte

$$l = i \cdot t^{\vartheta}$$

den gleichen Werth haben.

In dieser Formel bedeutet l die Lichtmenge, i die Intensität einer Lichtquelle, t die Belichtungsdauer und ϑ eine von der lichtempfindlichen Schicht abhängige Constante, die von Platte zu Platte wechselt, im allgemeinen kleiner als 1 ist und innerhalb weiter Grenzen der Intensität und Expositionszeit ihren Werth beibehält.

Hat man ein lichtempfindliches Material, für welches $\vartheta = 1$ ist, so ist das von Bunsen und Roscoe bei ihren Untersuchungen gefundene Resultat gegeben; hienach kann man also das von diesen aufgestellte Gesetz als einen speciellen Fall der Schwarzschild'schen Formel betrachten.

3. Die Wirkung der intermittirenden Belichtung.

Bei den Untersuchungen über die Gültigkeit des Bunsen-Roscoe'schen Gesetzes wurde endlich noch eine weitere Erscheinung beobachtet.

Sie verdankt die Ursache ihrer Wahrnehmung dem Verfahren, das in den meisten Fällen der Versuche zur Aenderung des Productwerthes $i \cdot t$ angewendet wurde, wobei man nämlich derartig verfuhr, daß rotirende Sectoren verschiedener Größe und mit verschiedener Rotationsgeschwindigkeit (wie z. B. beim Scheiner'schen Sensitometer) zwischen einer Lichtquelle von bekannter Intensität und der empfindlichen Schicht bewegt wurden.

Hierdurch erfolgt jedoch keine continuirliche, sondern eine intermittirende Belichtung.

Englisch¹¹⁾ und Schwarzschild¹²⁾, die vor allen am eingehendsten die photochemischen Wirkungen einer Lichtquelle bei intermittirender und bei continuirlicher Belichtung, untersuchten, gelangten dabei zu dem Resultat, daß:

1. die Wirkung einer Lichtmenge $i \cdot t$ bei intermittirender Belichtung geringer ist als jene einer gleich großen Lichtmenge bei continuirlicher Belichtung — ein Ergebniß, das sich auch bei vorbelichteten Platten fand —;

sowie 2., daß die Wirkung der intermittirenden Belichtung abnimmt mit der Intensität des wirkenden Lichtes und bedingt ist, durch das Verhältniß der Pause zur Einzel-

belichtungsdauer: je länger im Verhältniß die Pause, um so stärker die Abschwächung.

Die Schwärzungsbestimmungen belichteter Bromsilbergelatine.

Wie bekannt, erfolgt die Schwärzung belichteter Stellen lichtempfindlicher Schichten durch Reduction des Bromsilbers im Entwickler.

Je mehr metallisches Silber an einer solchen Stelle niedergeschlagen ist, desto weniger läßt dieselbe Licht hindurch, und um so schwärzer, undurchsichtiger muß hier der Niederschlag beim durchfallenden Licht erscheinen.

Nicht unbedeutend werden indessen diese Schwärzungen beeinflußt sowohl durch den molecularen Zustand des Silberniederschlags, die Korngröße u. s. w., wie auch durch den zur Anwendung gekommenen Entwickler³⁾.

Besteht nämlich der Niederschlag nicht aus reinem metallischen Silber, sondern sind noch Oxydationsproducte des Entwicklers, wie z. B. beim Pyrogallol als braungelbe Farbstoffe, an den Silberbildstellen mit ausgefallen, so ist zur Erzeugung der gleichen Schwärzung weniger Silber nöthig als beim Eisenoxalat.

Das Exacteste ist es nun, den Grad der Schwärzung auf Grund rein photometrischer Methoden durch direkte, absolute Messung der Lichtundurchlässigkeit des Silberniederschlags auszudrücken, bei welcher es ganz gleichgiltig ist, welche Lichtintensität oder welches Photometer zur Anwendung gekommen ist. Diese zahlenmäßige Bestimmung erfolgt daher stets durch Vergleichung der Intensität des auf eine geschwärzte Schicht auffallenden Lichtes mit der des hindurchgegangenen Lichtes; das Verhältniß beider Intensitäten dient uns alsdann zur Festsetzung des Schwärzungsmaßes.

Bezeichnen wir die Intensität des auffallenden Lichtes mit I_a und die Intensität des durchgegangenen Lichtes I_d , so ist die Extinction ε :

$$\varepsilon = \frac{I_d}{I_a} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$$

Absorbirt wird von der Schicht die Lichtmenge $I_a - I_d$; alsdann ist die Absorption a :

$$a = \frac{I_a - I_d}{I_a} = 1 - \frac{I_d}{I_a} = 1 - \varepsilon \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Nach Precht³⁾ resp. Schellen wäre es das Natürlichste und Einfachste, die Größe a als Maß der Schwärzung zu benützen.

Indessen folge ich der von Hurter und Driffield gewählten Darstellung des Schwärzungsmaßes in der von Eder⁹⁾ angenommenen Form.

Bedeutet wiederum I_a die Intensität des auffallenden Lichtes, I_d jene des hindurchgegangenen, so bezeichnet Hurter und Driffield das Verhältniß

$$\frac{I_a}{I_d} = u \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

als Undurchsichtigkeit.

Aus (1) folgt
$$u = \frac{1}{\varepsilon} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3_a)$$

Als Dichtigkeit D des Silberniederschlages wird sodann von Hurter und Driffield der Logarithmus der Undurchsichtigkeit defnirt:

$$u = e^D = \frac{1}{\varepsilon} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

also

$$D = \lg u = \lg \frac{1}{\varepsilon} = \lg \left(\frac{1}{1 - a} \right) \quad . \quad . \quad . \quad (4_a)$$

Eder (a. a. O.) hat aus praktischen Gründen in obiger Formel (4) als Basis die des gewöhnlichen Brigg'schen Systems gewählt; nach ihm ist:

$$u = 10^S \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$\text{oder } S = \log u \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5_a)$$

woraus mit (4)
$$S = D \log e = 0,4343 D \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Diese Größe S , eine reine Zahl, empfiehlt es sich nun als Maß der Schwärzung zu benützen.

Die Schwarzschild'sche Formel und ihre Anwendung zur photographischen Intensitätsbestimmung.

Die Schwärzung einer lichtempfindlichen Bromsilberschicht ist bekanntlich stets abhängig

1. von der Intensität und Wellenlänge des einwirkenden Lichtes,
2. von der Belichtungsdauer,
3. von der Empfindlichkeit und Dicke der lichtempfindlichen Schicht,
4. von der Art der Entwicklung (chemische Zusammensetzung, Temperatur, Zeitdauer).

Habe ich nun ein und dieselbe Lichtquelle bei den Intensitäten i_1 und i_2 auf zwei getrennte, aber homogene photographische Schichten von der Constanten ϑ während der Zeit t_1 und t_2 wirken lassen, und ergeben sich nach völlig übereinstimmend vorgenommener Entwicklung und Weiterbehandlung für beide die Schwärzungen S_1 und S_2 , so muß nach Schwarzschild, (l. c.) wenn $S_1 = S_2$,

$$i_1 t_1^\vartheta = i_2 t_2^\vartheta \text{ sein} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Ist hier die Intensität i_2 unbekannt, so erhalte ich sie aus der Formel

$$i_2 = i_1 \left(\frac{t_1}{t_2} \right)^\vartheta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Die Constante ϑ ermittelt man ebenfalls unter Anwendung der Schwarzschild'schen Formel, indem man jene Zeiten bestimmt, bei denen eine Lichtquelle bei varriirten und bekannten Intensitäten gleiche Schwärzungen liefert.

Mache ich in obigem Falle:

$$t_1 = t_2,$$

$$\text{so ist für } S_1 = S_2: \quad i_2 = \left(\frac{t_1}{t_1} \right)^\vartheta = i_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Dieses Resultat kann man dahin zusammenfassen: Zwei Lichtquellen sind stets dann photographisch von gleicher Intensität, wenn sie:

1. auf lichtempfindlichen Schichten von gleichem Materiale,

2. in gleichen Zeiten,
 3. unter sonst gleichen Umständen (Entwicklung, Fixirung, Trocknung)
- gleiche Schwärzungen hervorbringen.

Unter Benützung dieses Satzes wird sich die oben angegebene Methode ziemlich einfach, aber hinreichend genau gestalten lassen, um mit ihr aus irgend einem Grunde nicht meßbare Lichtintensitäten auf photographischem Wege zu bestimmen.

Zu diesem Behufe wird man die in Frage kommende Lichtquelle bei einer Reihe variirter, aber in bekanntem Verhältnisse zu einander stehender Intensitäten auf eine lichtempfindliche Schicht wirken lassen; die sich hieraus ergebenden Schwärzungen werden in der oben angegebenen Weise bestimmt und die Schwärzungszahlen S als Abscissen, die ihnen entsprechenden Intensitäten als Ordinaten eingetragen. Hierdurch erhalte ich eine Curve, die ich ihrer Bestimmung entsprechend — **Vergleichsschwärzungscurve** nennen will. Mit Hilfe dieser Curve kann ich alsdann eine andere unbekannte Intensität der fraglichen Lichtquelle leicht ermitteln, wenn ich von ihr eine Schwärzung zur Verfügung habe, die auf Grund des eben über die photographische Gleichheit zweier Intensitäten aufgestellten Satzes gewonnen wurde. Wenn ich die als Einheit dienende und zu variirende Intensität im absoluten Maße messe, so erhalte ich die gesuchte Intensität ebenfalls in diesem Maße.

In manchen Fällen, z. B. in dem meinigen, wo es sich nur um die Bestimmung des während der Abklingung stattfindenden Intensitätsabfalles handelt, ist indessen eine solche Bestimmung nicht nothwendig. Eine beliebige Intensität kann hier als Einheit angenommen werden, und es ist nur nothwendig, daß ich das Verhältniß der variirten Intensitäten zu dieser zuerst angenommenen kenne.

Die Bewegung der lichtempfindlichen Schicht.

Im Hinblick auf die bei dem Abklingungsprocesse einer kathodoluminescirenden festen Lösung auftretenden Erscheinungen,

die ich schon oben des Näheren beschrieben habe, muß die in Betracht kommende Vorbeiführung der lichtempfindlichen Schicht folgende Bedingungen erfüllen:

a) Wegen des anfänglichen, außerordentlich raschen Intensitätsabfalles muß sie gleichfalls mit entsprechend großer Schnelligkeit erfolgen, damit neuen Intensitäten thunlichst neue Schichtstellen gegenübertreten.

b) In Folge der geringen Endintensitäten darf die Vorbeiführung keine einmalige sein, sondern sie muß so oft wiederholt werden, daß auch von diesen genügend wahrnehmbare photochemische Wirkungen erzielt werden.

c) Aus der Bedingung sub lit. b. ergibt sich die Nothwendigkeit einer periodisch wiederkehrenden, ganz regelmäßigen Neubelichtung des Körpers durch die Kathodenstrahlen.

Die Intensitäten einer kathodoluminescierenden festen Lösung erwiesen sich als abhängig von dem Druck in der Entladungsröhre resp. dem Entladungspotential der Kathodenstrahlen und innerhalb gewisser Grenzen derselben als constant.

Man kann also annehmen, daß bei einer jedesmaligen Neubelichtung, sofern die Entladungspotentiale immer die gleichen waren oder sich innerhalb der fraglichen Grenzen bewegten, die Intensitäten, mit denen die feste Lösung unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen luminescirte, auch immer die gleich großen waren, vorausgesetzt, daß die Belichtung des Körpers durch die Kathodenstrahlen nicht zu lange gewährt hatte, weil sonst hierdurch Veränderungen der Oberfläche des luminescirenden Körpers eintraten, die das Leuchten desselben nicht unwesentlich beeinträchtigten und die Intensitäten herabsetzten.

Bei meinen Versuchen war die Belichtungsdauer eine solche, daß diese Eventualität nicht eintrat. Der Abklingungsproceß beginnt jedesmal von jener Intensität ab, mit der der Körper unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen luminescirt hat, und die wir nach obiger Darlegung unter gewissen Bedingungen als constant betrachten können.

Da nun nicht anzunehmen ist, daß sich unter sonst gleichen Umständen ein Abklingungsproceß anders vollziehen sollte als

der ihm vorangegangene, so werden wohl ohne Zweifel die vom luminescirenden Körper ausgesandten verschiedenen Intensitäten nach Verlauf gleicher Zeiten ebenfalls immer die gleichen sein müssen.

Damit nun bei einer jedesmaligen neuen Exposition auf die gleichen Stellen der lichtempfindlichen Schicht auch wieder die gleichen Intensitäten des abklingenden Körpers wirken, so muß die Bewegung dieser während der ganzen Belichtungsdauer eine völlig gleichförmige sein.

Diese sämtlichen Bedingungen werden nun am besten und zugleich am einfachsten dadurch erfüllt werden, daß wir der lichtempfindlichen Schicht auf mechanischem Wege — etwa mit Hilfe eines kleinen Motors — eine rotirende gleichförmige Bewegung erteilen.

Bei dieser Art von Bewegung, mit der sich zugleich eine einfache und gut functionirende Einrichtung zur periodischen Neubelichtung verbinden läßt, muß die lichtempfindliche Schicht biegsam sein. Diese Eigenschaft bieten die sog. Films, durch deren Verwendung noch die weitere Bedingung erfüllt wird, daß die zu den verschiedenen Aufnahmen notwendigen Streifen alle aus einem homogenen Materiale gewonnen werden.

Die experimentellen Bestimmungen.

Wie sich aus den vorangehenden Ausführungen ergibt, umfaßt der experimentelle Theil drei Hauptaufgaben:

- a) Die Luminescenzerregung der zu untersuchenden Körper,
- b) die photographische Aufnahme der Abklingungsperiode,
- und c) die photometrische Auswerthung der so erhaltenen Schwärzungsbänder, sowie die Ermittlung der unbekannten Intensitäten.

Die Luminescenzerregung der festen Lösung und die Unterbrechung der Kathodenstrahlen.

1. Die Anordnung der Stromleitung.

Der zur Erzeugung der Kathodenstrahlen nöthige Strom

wurde von einer 20-plattenpaarigen Influenzmaschine geliefert, die durch einen Wassermotor von Schmidt in Zürich betrieben wurde und einen ziemlich reichlichen und regelmäßigen Strom lieferte.

Der Strom gelangte von der außerhalb des Versuchsaumers befindlichen Influenzmaschine in die Quecksilbernäpfe A_1 und Q_2 , die, wie Fig. 1 zeigt, mit den mittleren Klemmschrauben K_1 und K_2 des Commutators C verbunden waren.

Von den zwei äußeren Klemmschrauben K'_1 und K'_2 dieses Commutators führte je eine Verbindung zu den in Paraffin gebetteten Quecksilbernäpfen Q_a und Q_b , und zwar jene von K'_1 nach Q_a durch ein mit Hg gefülltes Glasgefäß G (ein Theil des unten näher beschriebenen Kathodenstrahlen-Unterbrechers), während K'_2 noch mit der Schraube S_1 dieses Unterbrechers sowie mit der Erde leitend verbunden war.

Die Näpfechen Q_a und Q_b vermittelten die Verbindung der beiden Commutatorklemmschrauben K'_1 und K'_2 mit den beiden Electroden E_a und E_k der Entladungsröhre.

Die zwei letzten Klemmschrauben K''_1 und K''_2 des Commutators dienten endlich zum Anschluß eines Voltmeters V von der A. E.-G. zu Berlin, das von 500 Volt zu 500 Volt getheilt, bis 10000 Volt reichte und die Entladungspotentiale der Kathodenstrahlen maß.

Zur Ausschaltung dieses Voltmeters während der photographischen Aufnahme, bei welcher der Unterbrechung der Kathodenstrahlen halber ein continuirliches Öffnen und Schließen des Stromes stattfand, diente der Ausschalter T mit zwei in Paraffin gebetteten Näpfechen N_1 und N_2 .

2. Die Entladungsröhre.

Zum Zweck der Luminescenzerregung wurde die Substanz in die Entladungsröhre R gebracht. Diese hatte die Gestalt, wie die Figur 4 zeigt, und bestand aus einer in einem nahezu rechten Winkel gebogenen Glasröhre mit den Schenkeln R_1 und R_2 , deren Durchmesser 24.0 mm betrug. An diese Röhre war zwischen den zwei Schenkeln R_1 und R_2 ein dritter Schenkel R_3 angeschmolzen und zwar so, daß alle drei Schenkel in einer

Ebene lagen. In den Schenkel R_1 konnte mittelst eines luftdichten Schliffes S die Röhre R_4 eingesetzt werden, in die die Electrode E_k eingeschmolzen war.

Diese endigte in einem Aluminiumscheibchen von 16,0 mm Durchmesser. An der Stelle D war die andere Electrode E_a angebracht. Sie bestand lediglich aus einem eingeschmolzenen Aluminiumdraht von 25,0 mm Länge. Die Substanz wurde durch den Schliff S in die Röhre eingeführt und bedeckte den calottenförmigen Boden in Gestalt einer kreisförmigen Fläche; durch Drehung des Schliffes und mittelst eines seitlich angebrachten Magneten konnten die Kathodenstrahlen in passende Richtung gebracht werden, so daß sie axial auf die Substanz fielen und eine fast bis an den äußersten Rand gleich intensiv luminescirende runde Fläche erzeugten. Das von der luminescirenden Substanz ausgesandte Licht fiel durch die Röhre R_1 und die darauf luftdicht aufgekittete planparallele Glasplatte auf die oberhalb der Glasplatte rotirende lichtempfindliche Schicht.

Die Röhre R_2 , die gleichfalls oben mittelst einer luftdicht aufgekitteten planparallelen Glasplatte abgeschlossen war, hatte den Zweck, den in der Röhre befindlichen Körper event. mit Hilfe anderen Lichtes zur Phosphorescenz zu bringen. Endlich war an der Röhre R_1 noch seitlich ein Schliff angeschmolzen zum Zwecke der Herstellung der Verbindung mit der Quecksilberpumpe.

Die Electroden der Vacuum-Röhre waren durch zwei schwache Drähte mit den Quecksilbernäpfen Q_a und Q_b verbunden, die mit der Röhre, welche eine Höhe von 140,0 mm hatte, auf einem Holzboden B befestigt waren. Durch Drehung der zwei Schliffe der Verbindungsröhre konnte diese in geeigneter Lage fixirt werden. Ueber das Ganze wurde ein lichtdichter Kasten gestülpt, der seitlich einen Ausschnitt hatte, um die während der Belichtung eventuell eintretenden Umpolarisationen der Electrisiermaschine wahrzunehmen. Dieser Kasten hatte oben genau über die Röhre R_2 einen kreisrunden Ausschnitt, der mit dem Spalt der Kassette coincidirte, und durch welchen die Belichtung der lichtempfindlichen Schicht erfolgte.

3. Die Unterbrechung der Kathodenstrahlen.

Die Gründe, durch welche die periodische Unterbrechung der Kathodenstrahlen bedingt ist, sind bereits oben eingehend auseinandergesetzt worden. Aus ihnen ergiebt sich unmittelbar, daß die während der Aufnahme eines Schwärzungsbandes nothwendigen Unterbrechungen sämmtlich von gleich langer Dauer sein müssen.

Mit der Erfüllung dieser Bedingung erfolgt andererseits bei constanter Rotationsgeschwindigkeit auch immer eine gleich lange Belichtung der Substanz durch die Kathodenstrahlen während einer Umdrehung der den Film tragenden Rolle.

Aus einer Reihe von Vorversuchen ergab sich als Resultat, daß ein regelmäßiges Intermittiren der Kathodenstrahlen am besten und einfachsten durch die automatische Einschaltung eines Kurzschlusses in den Stromkreis erreicht wird. Die diesbezügliche constructive Anordnung, bei der außerdem noch die Belichtungsdauer der Kathodenstrahlen beliebig regulirt und sonst irgend welches bestimmte Verhältniß zwischen dieser und der Intermittirungsdauer der Kathodenstrahlen geschaffen werden kann, ergiebt sich leicht aus nachstehender Darstellung.

a) Um der rotirenden lichtempfindlichen Schicht die nothwendige, völlig gleichförmige Bewegung zu ertheilen, wurde ein kleiner Electromotor von 12 Volt Spannung benützt, der von Accumulatoren betrieben wurde, und dessen Tourenzahl durch einen Schieberrheostaten leicht variirt werden konnte. Er war getrennt von der Entladungsröhre auf einem gesonderten Tisch aufgestellt, um jede Erschütterung sowie die damit event. eintretenden Undichtigkeiten zu vermeiden, und konnte durch einen an passender Stelle angebrachten Stromunterbrecher leicht in Betrieb gesetzt und ausgeschaltet werden.

b) Die Vorrichtung zur Unterbrechung der Kathodenstrahlen bestand aus 2 von einander getrennten Theilen I_1 und I_2 .

Wie aus der Zeichnung - Fig. 2 - ersichtlich ist, besteht der Theil I_1 zunächst aus einem kleinen electromagnetischen Unterbrecher bekannter Construction und dann aus dem schon oben erwähnten Glasgefäß G . R ist eine Draht-

rolle, die in den Klemmschrauben K_1 und K_2 endigt, und in der der Eisenkern E steckt.

H ist ein zwischen zwei Säulen S leicht beweglicher Hebelarm, der vorne einen 80,0 mm langen, nach abwärts gebogenen und in einer feinen Spitze S_p endigenden Aluminiumdraht trägt; an seinem anderem Ende ist die kleine Eisenplatte P befestigt, die, sobald durch R ein Strom geht, von dem magnetisch gewordenen Eisenkern angezogen und nach Unterbrechung des Stromes wieder losgelassen wird. Die mit einer Schraube regulierbare Spiralfeder F zieht beim Unterbrechen des Stromes den Hebelarm nach abwärts, während die Schraube S_1 , wie schon erwähnt, mit der Klemmschraube K'_2 des Commutators in Verbindung steht.

Auf dem angegebenen Wege kann also ein abwechselndes Auf- und Niedergehen der Spitze S_p bewirkt werden. Das mit Hg gefüllte Glasgefäß G hat zwei seitlich angeschmolzene und in die Höhe gebogene Röhren, die mittelst eingesteckter Drähte mit der Commutator-Klemmschraube K'_1 resp. dem Näpfchen Q_n verbunden sind.

Teil I'_2 besteht, wie Fig. 3 zeigt, aus einem von federn-dem Messingdraht hergestellten 200,0 mm langen Hebelarm H , der an seinem gerade auslaufenden hinteren Ende in zwei auf einem 110,0 mm hohen Holzklotz K befindlichen Klemmschrauben gut befestigt ist. Auf der anderen Seite ist er ca. 70,0 mm lang nach abwärts gebogen und endigt in einer feinen Spitze S : oben hat er eine Oese O .

N ist ein mit einer Schraube S höher und tiefer verstellbarer mit Hg. gefüllter Porzellannapf, in welchen beim Herabdrücken die Spitze S mehr oder minder eintauchen konnte.

Zwischen I'_1 und I'_2 war nun — wie Fig. 1 zeigt — folgende leitende Verbindung hergestellt.

Von der Klemmschraube K_1 des Theiles I'_1 führte ein Draht zu dem einen Pol einer Accumulatordoppelzelle, während der andere Pol dieser Zelle mit der Klemmschraube K'_1 des Theiles I'_2 verbunden war. Außerdem war das Näpfchen N durch eine Leitung, in die noch ein Ausschalter und ein Schieber-

rheostat W_1 zur Stromregulirung eingeschaltet war, mit der Klemmschraube K_2 verbunden.

Mittelst des federnden Hebelarmes H war es nun möglich, in dem Quecksilbernäpfchen N den Strom zu schließen und zu unterbrechen, wodurch das schon oben erwähnte Auf- und Niedergehen der Spitze S_p und mit letzterem zugleich ein Eintauchen derselben in das das Glasgefäß G füllende Quecksilber bewirkt wurde. Dadurch wurde — wie aus Fig. 1 hervorgeht — in die Strombahn von K_1 durch das Glasgefäß G , von da zur Entladungsröhre R und zurück zu K_2 , immer dann ein Kurzschluß eingeschaltet, wenn die Spitze S_p in das Quecksilber des Glasgefäßes G eintauchte.

Die Folge davon war, daß der Strom von K_1 nicht durch die Entladungsröhre R geht, sondern den Weg des Kurzschlusses, — von K_1 durch den Hebelarm H , die Schraube S zu K_2 , — nimmt.

Solange also die Spitze S_p in das Quecksilber des Glasgefäßes G eintaucht, wird ein Intermittiren der Kathodenstrahlen eintreten.

Wird andererseits durch Höhergehen der Spitze S_p dieser Kurzschluß aufgehoben, so geht der von der Influenzmaschine kommende Strom durch die Entladungsröhre; es treten die Kathodenstrahlen auf, und damit beginnt die Luminescenz der in der Röhre befindlichen Substanz.

Durch regelmäßiges Öffnen und Schließen des Stromes in dem Quecksilbernäpfchen N ist es also möglich, die Kathodenstrahlen ebenso gleichmäßig in Thätigkeit zu setzen bezw. zu unterbrechen.

Ein vollkommen regelmäßiges Öffnen und Schließen dieses Stromes läßt sich nun auf mechanischem Wege unschwer durch folgende Einrichtung herstellen.

Die rotirende lichtempfindliche Schicht ist auf einer Rolle aufgespannt, welche durch den Electromotor in der unten näher beschriebenen Cassette um eine Axe A bewegt wird.

An dem einen Ende dieser Axe ist ein Excenter angebracht, der an seinem unteren Ende durch die Oese O mit dem Hebelarm H verbunden werden kann.

Rotirt die Rolle, so wird die Spitze dieses Hebelarmes *H* durch den Excenter in auf- und niedergehende Bewegung versetzt, wodurch sie abwechselnd in das *Hg* des Napfes *N* eintaucht, bezw. aus demselben emporgehoben wird. Dieses dadurch bewirkte fortwährende Oeffnen und Schließen des Stromes wird ein vollkommen regelmäßiges sein, sobald auch der Gang des Electromotors, was ja vorausgesetzt wird, ein regelmäßiger ist.

Da das Niveau des Quecksilbers im Näpfchen *N* durch Heben oder Senken des Näpfchens mittels der Schraube *S* — siehe Fig. 3 — leicht verstellbar ist, so kann man dadurch bewirken, daß die Spitze *S* mehr oder minder tief in das Quecksilber eintaucht, und wir haben ein Mittel in der Hand, die Dauer der Kathodenstrahlen nach Belieben zu reguliren.

An der Cassette war endlich ein Zeiger angebracht, mittelst dessen man an der einen Seite der Schnurlaufscheibe den Moment des Eintauchens wie den des Herausgehens der Spitze *S* aus dem Quecksilberniveau markiren konnte. Dadurch konnte leicht die Dauer des Eintauchens, also die Einwirkungszeit der Kathodenstrahlen bestimmt werden.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auf die Quecksilberoberfläche im Gefäße *G* eine dünne Schicht Paraffinöl gegossen wurde, um das Auftreten kleiner Funkenstrecken zwischen dieser und der eintauchenden Spitze thunlichst zu vermeiden.

Die photographische Aufnahme.

1. Das lichtempfindliche Material.

Als lichtempfindliches Material benützte ich, wie schon erwähnt ist, Bromsilbergelatinefilms. Und zwar bediente ich mich der von Hesekei & Co., Berlin, hergestellten sog. Secco-films, bei denen die Bromsilbergelatine auf einem feinem Colloidumhäutchen ausgebreitet ist, und die gegenüber ähnlichen Präparaten manche Vortheile mit sich brachten.

So sind sie zunächst

1. außerordentlich lichtempfindlich, namentlich für grün, gelbgrün und blau, wodurch die Expositionszeit ungewöhnlich kurz gewählt werden konnte;

2. haben sie eine sehr geringe Schichtdicke von ca. 0,025 mm;
3. konnten mehrere Films gleichzeitig ohne Schichtverletzung entwickelt werden, ein Umstand, der namentlich für meine Zwecke sehr wünschenswerth war, und
4. liegen die erhaltenen Negativstreifen völlig glatt, ohne sich irgendwie zu rollen.

Der Hauptwerth ihrer Verwendung lag aber für mich darin, daß die Seccofilms in großen Flächen — 64 cm breit und in beliebiger Länge — erhältlich sind. Aus diesen Tafeln konnte ich die Filmstreifen in benöthigter GröÙe herausschneiden, wodurch mir die Sicherheit gegeben war, stets das für meine Aufnahmen erforderliche, vollkommen homogene lichtempfindliche Material von der gleichen Schichtconstante ϑ verwenden zu können.

2. Die Cassette.

Diese war der nothwendigen Schwere und Festigkeit halber aus einer einzigen, viereckigen Holzplatte hergestellt, die 140 mm breit, 160 mm lang und 60 mm tief war. Aus diesem Holzstück war ein Cylinder ausgebohrt, dessen Durchmesser 120 mm und dessen Tiefe 50 mm betrug; die offene Seite konnte mit einem lichtdicht passenden und übergreifenden Holzdeckel verschlossen werden.

An diesen Deckel und in der ihm gegenüberliegenden Seite waren die zwei Führungen angeschraubt, welche als Lager für die die rotirende Rolle tragende Axe dienten.

Die Rolle selbst hatte einen Umfang von 360,0 mm und eine Höhe von 38,0 mm.

Unten am Boden hatte diese Cassette eine mittelst eines Schiebers verschließbare rechteckige Oeffnung, in welche ein aus sehr dünnem Messingblech hergestellter Spalt von 3,0 mm Breite und 20,0 mm Länge eingelegt werden konnte durch den die Belichtung des Films erfolgte.

Der Film wurde an diesem Spalt so nahe, als es nur möglich war, vorbeibewegt, um zu vermeiden, daß von der luminescirenden Substanz Licht am Rande des Spaltes vorbei zu

Stellen der lichtempfindlichen Schicht gelangte, die noch nicht oder schon belichtet waren.

Zur Befestigung des Films hatte die Rolle einen sectorförmigen Ausschnitt, in den die beiden Enden derselben eingelegt und mit einem gut passenden Korkstück straff angezogen werden konnten.

Die Cassette wurde oben auf den Deckel des über der Entladungsröhre befindlichen Kastens aufgesetzt. Es befand sich alsdann der kleine Spalt genau in der Mitte der luminescirenden Substanz.

3. Die Belichtungsdauer.

Da die Herstellung der Schwärzungsbänder nicht durch eine einmalige continuirliche Exposition der lichtempfindlichen Schicht erfolgen kann, so ist damit der Fall der intermittirenden Belichtung gegeben, und es wird eine bestimmte Zeit erforderlich sein, während welcher die Schicht vor der dem wiederholten Abklingungsproceß unterworfenen Substanz vorbei bewegt werden muß.

Diese Gesamt-Rotationsdauer des Films wird sich nun nach jenem Zeitminimum richten, welches im Falle einer continuirlichen Belichtung und bei einer entsprechenden Entwicklungsdauer nothwendig ist, damit von Seiten der schwachen Intensitäten am Ende einer Abklingung noch eine genügende photochemische Wirkung hervorgerufen wird.

Mit Rücksicht darauf, daß sich zwar die intermittirenden Belichtungen einfach addiren, wie die continuirlichen, daß aber der photochemische Effect der ersteren ein geringerer ist als der einer gleich lange dauernden continuirlichen Belichtung, wird man dann dieses Zeitminimum entsprechend verlängern müssen.

Dieser solcherweise sich ergebenden nothwendigen Expositionszeit, welche durch Vorversuche genau bestimmt wurde, ist nun die Gesamttrotationsdauer T des Films direct proportional, und wir haben

$$T = \lambda \cdot t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Die Größe des Proportionalitätsfactors λ ergibt sich leicht aus einer einfachen arithmetischen Ueberlegung, wobei man davon ausgeht, daß bei einer einmaligen Rotation der ganzen lichtempfindlichen Schicht ein Punkt derselben immer so lange belichtet worden ist, als er Zeit brauchte, um von einem Rande des Cassettenspaltes zum anderen zu gelangen. Die Bahn, die hierbei ein Punkt der lichtempfindlichen Schicht beschreibt, ist stets ein Kreisbogen; aber bei der geringen Breite des Spaltes kann man diesen Bogen als gerade und der Spaltbreite gleich annehmen.

Sei d die Breite des Spaltes und U der Umfang der Rolle, so ergibt sich für λ :

$$\lambda = \frac{U}{d} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

und es wird die nothwendige Gesamttrotationsdauer

$$T = \frac{U}{d} \cdot t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

sein.

Will man bei verschiedenen Aufnahmen, daß jede Stelle der einzelnen Films immer nur die Zeit t hindurch belichtet werde, so braucht man, da U und d Constante sind, lediglich die Rotationszeiten T gleich groß zu wählen.

4. Die Entwicklung und Fixirung der Films.

Mit Rücksicht auf die Abhängigkeit der Schwärzung einer Bromsilberschichte von der Entwicklungsart ist es bei photographischen Intensitätsbestimmungen unerläßlich, daß sämtliche Films völlig gleich entwickelt werden, d. h. also, daß für diese nur Entwickler gleicher chemischer Zusammensetzung, gleicher Temperatur, bei gleich langer Entwicklungsdauer zur Anwendung kommen dürfen.

Außer der Entwicklung sind aber auch noch bezüglich der Fixirung sowie der Trocknung der Negative in allen Fällen die gleichen Regeln zu beachten; so wird z. B. die Dichtigkeit eines Negatives nicht unwesentlich durch die Geschwindigkeit des Auftrocknens der Schicht beeinflusst²⁾.

Zum Hervorrufen von Schwärzungen benützte ich den von Eder angegebenen Eisenoxalatentwickler, welcher auch von Hurter und Driffield, Rae, Schellen u. a. verwendet wurde und gewissermaßen ein Normalentwickler ist. Er reducirt das Silberbild mit grauer Farbe, die Bildstellen bestehen nach dem Fixiren aus metallischem Silber, das frei von Farbstoffen ist.

Zur Herstellung des Entwicklers löst man

A. Neutrales Kaliumoxalat	1 Theil
Wasser	4 Theile
B. Eisenvitriol	1 Theil
Citronensäure	0,01 Theil
Wasser	3 Theile

Unmittelbar vor dem Gebrauche mischt man 4 Theile von A mit einem Theil von B.

Ein Zusatz von Bromkalium ist nicht nothwendig.

Was die Temperatur des Entwicklers anbelangt, so darf man sie bei Anwendung von normalen Eisenoxalatentwicklern nicht über 20° C. nehmen, wenn man bei 2 Minuten Entwicklungsdauer noch schleierfreie Films erhalten will. Denn, wie Schellen³⁾ gefunden hat, wurde bei einer Entwickler-temperatur von 20° C. ab auch der nicht belichtete Theil der Platten geschwärzt.

Ich habe in Folge dessen nach dem Vorgang von Eder und Schellen einen Entwickler von 18° C. benützt.

Das Versuchszimmer diente zugleich als Dunkelraum; das Einlegen der Films sowie alle weiteren Arbeiten geschahen bei möglichst gedämpftem rothen Licht.

Sämmtliche Films, die in Streifen von 42 cm Länge und 2,5 cm Breite geschnitten waren, und zwar sowohl jene, auf denen die Schwärzungsbänder aufgenommen waren, als auch die mit den Vergleichsschwärzungen wurden zugleich entwickelt, fixirt, gewaschen und getrocknet.

Da bei dem sonst üblichen Hin- und Herziehen der Films in der Hervorrufungsflüssigkeit eine völlig gleichmäßige Entwicklung sämmtlicher Schichtstellen, wie ich dieselbe voraussetzen muß, wenn nicht ganz unmöglich, so doch mindestens

sehr schwer ist, so habe ich zur Vermeidung aller möglichen diesbezüglichen Fehler Entwicklungsschalen von 45 cm Länge und 10 cm Breite benützt, in denen die Streifen ihrer ganzen Länge nach bequem Platz finden konnten.

Die Filmstreifen wurden in die Entwicklungsflüssigkeit, die den Boden der Schale ca. 1,5 cm hoch bedeckte, mit der empfindlichen Schicht nach unten eingelegt und in dieser genau 120 Sekunden gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurden die Films alle zusammen ganz gleichmäßig in frisches Wasser gebracht, so daß für sämmtliche die Entwicklungsdauer genau nach der festgesetzten Zeit unterbrochen war. Nach nochmaligem Auswaschen in einem neuen Wasserbade kamen sie in das Fixirbad. Die Fixirnatronlösung war nicht angesäuert und bestand aus 1 Theil unter schwefligsaurem Natron auf 6 Theile Wasser.

Nach der Fixirung erfolgte abermalige Wässerung der Films, und daraufhin kamen sie in ein Glycerinbad. Nach Aufpressung der Schutzfolien in diesem Bade wurde sie gleichmäßig getrocknet. War dieses erfolgt, so wurden die Schutzfolien abgezogen und die Films beschnitten.

Diese letzteren Prozesse wurden der Gebrauchsanweisung gemäß vorgenommen, wie solche allen Seccofilms beigegeben wird.

Die Photometrirungen.

Die photometrische Auswerthung der Films behufs Bestimmung der Schwärzungszahlen S an den einzelnen Stellen erfolgte mit dem von F. F. Martens neu construirten und von F. Schmidt & Haensch in Berlin hergestellten Polarisationsphotometer.

Genanntes mechanisches Institut hat dieses Photometer in einer kleinen Broschüre*) aufs genaueste beschrieben; ich erlaube mir, auf diese zu verweisen, und werde nur insoweit, als es unumgänglich nothwendig ist, auf einzelne Details der Construction an dieser Stelle eingehen.

Es ist ein außerordentlich handliches Instrument, von

*) Sonderabzug aus der Physikal. Zeitschrift, I. Jahrgg. p. 299—303.

vielseitiger Verwendbarkeit, mit dem ich sehr rasch und exact zu arbeiten vermochte.

Außer zur Bestimmung der Schwärzungszahlen benützte ich es bei vorliegender Arbeit auch noch zu den directen absoluten Intensitätsbestimmungen.

1. Die Formel für die Schwärzungszahl S .

1. Der Schwärzungsgrad an irgend einer Stelle L der beleuchteten lichtempfindlichen Schicht wird nach pag. 8 gemessen durch die Zahl S , welche definirt ist als der Logarithmus der Undurchsichtigkeit bezogen auf die Basis des Brigg'schen Logarithmensystems.

$$\text{Da:} \quad u = 10^S \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$\text{und} \quad u = \frac{I_a}{I_d}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$$\text{so ist} \quad S = \log \left(\frac{I_a}{I_d} \right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Nun ist bekanntlich der Extinctionscoefficient α eines absorbirenden Körpers von der Dicke d

$$\alpha = \frac{1}{d \log e} \log \left(\frac{I_a}{I_d} \right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

wobei I_d die Intensität bedeutet, zu der auffallendes Licht von der Intensität I_a beim Durchgange durch den Körper abgeschwächt wird.

Nennen wir den Extinctionscoefficienten an der Stelle L α_l so ist nach Gleichung (3) und (4) an dieser Stelle die Schwärzungszahl S_l

$$S_l = \alpha_l d \cdot \log e \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Unter Anwendung des Martens'schen Polarisationsphotometers ist nun der Extinctionscoefficient α einer absorbirenden Substanz von der Dicke d leicht ermittelbar, indem man die Substanz vor die hiefür bestimmte Oeffnung des Photometers — in dem die Einsteckblende mit den zwei excentrischen Oeffnungen a und b sich befindet — bringt und die andere freiläßt.

Zur Beleuchtung nimmt man weißes oder besser monochromatisches Licht, z. B. Na-Licht.

Alsdann dreht man das Analysatornicol so lange, bis auf gleiche Flächenhelligkeit beider Vergleichsfelder im Polarisationsphotometer eingestellt ist. Ist φ dieser Winkel von der Nullstellung des Analysatornicols an, so berechnet sich der Extinctionscoefficient a_i aus der Formel:

$$a_i = \frac{2 \log \operatorname{tg} \varphi_i}{d \log e} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Aus (7) ergibt sich somit für S_i

$$S_i = 2 \log \operatorname{tg} \varphi_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Mit Hülfe des Polarisationsphotometers ist also an jeder beliebigen Stelle der geschwärzten lichtempfindlichen Schicht die zugehörige Schwärzungszahl S auf sehr einfache Weise bestimmbar.

2. Die Bestimmung der Auslöschungspunkte des Photometers.

Beim Martens'schen Photometer ist der Drehungswinkel φ des Analysatornicols immer dann gleich Null angenommen, wenn, wie auf Seite 12 genannter Broschüre angegeben ist, das durch die Oeffnung b der Einsteckblende beleuchtete Feld 2 völlig ausgelöscht ist.

Der einer solchen Stellung des Analysatornicols am Photometertheilkreis entsprechende Punkt, der Auslöschungspunkt, von dem ab also der Drehungswinkel φ gezählt wird, kann einfach auf folgende Weise gefunden werden.

Da nämlich, sowohl rechts wie links vom Auslöschungspunkt, dem Analysatornicol stets eine solche Lage gegeben werden kann, daß das von der Oeffnung a beleuchtete Feld 1 und das von b beleuchtete Feld 2 gleiche Flächenhelligkeit besitzen, und da die diesen jeweils am Theilkreis entsprechenden Punkte symmetrisch zum Auslöschungspunkt liegen, so brauche ich nur den diese zwei Punkte verbindenden Bogen des Theilkreises zu halbieren, um den Auslöschungspunkt selbst zu erhalten.

Nun giebt es bekanntlich zwei solche Auslöschungspunkte, die einander diametral gegenüber liegen.

Ich habe die Bestimmung der beiden Auslöschungspunkte zugleich mit der der Photometer-Constanten C_1 vorgenommen. Zu diesem Behufe wurde über das vordere Ende des Photometers das auf Seite 11 in der obengenannten Broschüre beschriebene Lampengehäuse geschoben, das eine zur Beleuchtung der oben mehrfach erwähnten Oeffnung b dienende Glühlampe enthielt.

Diese kleine Glühlampe, die einer Spannung von 4 Volt entsprach, wurde durch Accumulatoren, die von der Batterie zur Betreibung meines Electromotors leicht abgeschaltet werden konnten, gespeist.

Mit Hülfe eines in den Stromkreis eingeschalteten Ampèremeters sowie eines Schieberheostaten wurde die Stromstärke und damit die Intensität der Glühlampe constant erhalten; während der Beobachtungen traten fast gar keine Veränderungen der 0,8 Ampère betragenden Stromstärke ein.

Zur Beleuchtung des unteren Feldes durch Oeffnung a benutzte ich eine Hefnerlampe, deren ich mich gleichfalls wegen der Bestimmung der Photometer-Constante C_1 bedienen mußte.

Zum Schutze gegen Luftzug stand sie in einem geschwärzten Gehäuse, das seitlich zwei mit Glimmer verschlossene Fenster zur Beobachtung und Regulirung der Flammenhöhe hatte. Photometer und Gehäuse mit der Hefnerlampe befanden sich auf einer Photometerbank, wodurch deren gegenseitige Entfernungen leicht verändert und gemessen werden konnten.

Der Theilkreis hatte am Photometer eine solche Lage, daß der eine der gesuchten Auslöschungspunkte in der Nähe des Theilstriches 360, der andere in der Nähe des Theilstriches 180 lag.

Nenne ich den ersteren A_1 , den anderen A_2 , so werden dieselben als Mittelwerte aus einer Reihe von Einstellungen auf die rechts und links von A_1 resp. A_2 sich ergebenden gleichen Flächenhelligkeiten der beiden photometrischen Vergleichsfelder 1 und 2 gefunden mit Hilfe der Formeln:

$$(1) \quad A_1 = \frac{S}{n} + 180 \text{ und } A_2 = \frac{S}{n} \quad (2)$$

Hierin ist

S die Summe aller Ablesungen $= \Sigma_1 + \Sigma_2 + \Sigma_3 + \Sigma_4$ und
 n die Anzahl aller Ablesungen.

Es betrug

$$S = 10788,35 \text{ und } n = 60,$$

sodaß Auslöschungspunkt $A_1 = 359,81$ und Auslöschungspunkt
 $A_2 = 178,81$ ist.

3. Die Photometrirung der Film.

Um an den verschiedenen Stellen eines Filmstreifens die Schwärzungen zu photometrieren, wurden diese zwischen zwei dünne, reine Spiegelglasstreifen von 45 mm Breite und 500 mm Länge, die durch Holzklammern fest auf einander gepreßt werden konnten, gelegt und in passender Lage fixirt.

Das in horizontaler Lage befindliche Photometer trug an seinem vorderen Ende einen kleinen nach oben und unten verstellbaren Holzrahmen, der als Führung für die zwei Spiegelglasstreifen diente, denen eine solche Stellung gegeben wurde, daß der Schwärzungstreifen genau vor der Oeffnung b der Einsteckblende vorbeigeführt werden konnte.

Das auf den geschwärzten Filmstreifen auffallende Licht I_a erfährt nun bei seinem Durchgange durch diesen nicht nur eine Absorption von Seiten des Silberniederschlages selbst, sondern es erfolgt auch eine solche von dem die lichtempfindliche Schicht tragendem dünnen Collodiumhäutchen. Es mußte daher jedesmal vor die freie Öffnung der Einsteckblende ein kleines unbelichtetes, aber entwickeltes und fixirtes Stückchen des jeweils zur Photometrirung kommenden Films gebracht werden.

Die zwei Spiegelglasstreifen konnten auf einem Schlittenapparat, der mit dem Photometer auf ein und demselben Brett befestigt war, genau vertikal befestigt werden; sie wurden alsdann mit Hülfe der Mikrometerschraube desselben ganz gleichmäßig vor dem Photometer vorbeigeführt.

Die Größe einer jeweiligen Verschiebung konnte an einem unterhalb der Mikrometerschraube befindlichen in Millimeter getheilten Maßstabe abgelesen werden. Um Verschiebungen messen

zu können, die event. kleiner als 1 Millimeter waren, war noch an der Mikrometerschraube eine Trommeltheilung angebracht, die eine directe Ablesung von 0,01 mm gestattete.

Als Lichtquelle wurde eine Auerlampe benützt, die sich genau in der Höhe und Axe des Photometers befand. Wie leicht ersichtlich ist, wurden mit dem Martens'schen Polarisationsphotometer auf diesem Wege vorgenommene Absorptionsbestimmungen durch eventuelle, während der Beobachtung eintretende Intensitätsänderungen der Lichtquelle nicht alterirt. Das Zimmer war während der Messungen verdunkelt. Einen Nonius besaß das Photometer nicht; die Ablesungen wurden mit einer stark vergrößernden Lupe vorgenommen und Zehntel der Grade geschätzt.

Die Schwärzungsbestimmungen erfolgten von 5 zu 5 resp. von 10 zu 10 Millimeter.

Hin und wieder traten Unregelmäßigkeiten in den Schwärzungen auf, die durch Entwicklungsfehler oder sonstige äußere Gründe hervorgerufen waren. Solche Stellen waren leicht erkennbar; es wurden dann nicht diese, sondern benachbarte in die Messungen mit einbezogen.

Zur Bestimmung des Drehungswinkels φ des Analysator-nicols wurde jeweils eine Serie von Einstellungen auf gleiche Flächenhelligkeit der beiden photometrischen Vergleichsflächen in der Weise vorgenommen, daß ein Theil derselben durch Drehung des Nicols von links, der andere Theil von rechts her erfolgte. Es waren für gewöhnlich je 10 solche Einstellungen.

Die Herstellung der Vergleichsschwärzungs-Curven.

Einen integrierenden Bestandtheil der photographischen Intensitätsbestimmungsmethode bilden die Vergleichsschwärzungscurven, deren Herstellung, wie schon erwähnt, in völlig übereinstimmender Weise mit jenen der Schwärzungsbänder zu erfolgen hat.

1. Im vorliegenden Falle entstand zunächst die Aufgabe, durch die zu untersuchenden kathodoluminescirenden festen Lösungen bei verschiedenen aber bekannten Intensitäten eine Reihe

entsprechender Schwärzungsstellen auf einem Filmstreifen zu erzeugen. Diese Schwärzungsstellen haben am besten die Form von kreisrunden Flächen, etwas größer als die Oeffnungen der Photometereinsteckblende.

Zur Erzielung solcher Schwärzungskreise waren auf einem Streifen schwarzen, undurchlässigen Papiers, der ca. 4 mm breiter war als der Film selbst, kleine kreisförmige Oeffnungen angebracht, die ca. 10 mm Durchmesser hatten und deren Mittelpunkte, 15 mm von einander abstehend, alle auf einer Geraden lagen.

Unter diesem Streifen befand sich ein aus dem gleichen Papier hergestellter Schieber mit nur einer einzigen solchen Oeffnung.

Beide Streifen wurden über dem auf der rotirenden Rolle befindlichen Film befestigt, wodurch dessen Belichtung an verschiedenen Punkten entsprechend der jeweiligen Stellung des Schiebers möglich war und eine Reihe von Schwärzungsflecken auf dem gleichen Film erzielt werden konnte.

2. Die Variirung der Intensitäten erfolgte durch Abstandsänderungen der lichtempfindlichen Schicht von der leuchtenden Fläche. Zu diesem Behufe wurden successive Holzklötzchen auf einander gefügt, die alle von gleicher Höhe und concentrisch in einem Durchmesser von 38,0 mm durchbohrt waren. Die Cassette konnte jeweils am Ende derselben lichtdicht aufgesetzt werden.

Bei der Herstellung der Vergleichsschwärzungscurve benützte ich nur die relativen Intensitäten, bezogen auf die Intensität I_0 , bei der die lichtempfindliche Schicht den gleichen Abstand d_n von der leuchtenden Substanz hatte wie bei der Aufnahme der Schwärzungsbänder.

Dieser Abstand d_n betrug 172,0 mm; die Höhe h der einzelnen Holzklötzchen 50,0 mm.

Die auf diese Weise wirksam gewesenen Intensitäten sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt, wobei:

$K_p = \left(\frac{d_n}{d_n + p \cdot h} \right)^2$ ist und p die Anzahl der jeweils aufeinander geschichteten Holzklötzchen bedeutet.

Im Abstand d_p ist alsdann die Intensität I_p :

$$I_p = K_p \cdot I_o$$

Schwärzungs- fleck	Abstand	Intensität	$K_p \cdot I_o$
I	172,0 mm	I_1	1,0000000 I_o
II	222,0 „	I_2	0,6002857 I_o
III	272,0 „	I_3	0,3998727 I_o
IV	372,0 „	I_4	0,2137857 I_o
V	422,0 „	I_5	0,1661269 I_o
VI	472,0 „	I_6	0,1327939 I_o
VII	522,0 „	I_7	0,1085725 I_o

3. Bei der Herstellung der Vergleichsschwärzungen ist endlich noch in Berücksichtigung zu ziehen, daß bei der Aufnahme der Schwärzungsbänder der Fall der intermittirenden Belichtung gegeben war, deren photochemische Wirkung, sich etwas geringer erweist als jene einer gleich großen Lichtmenge bei continuirlicher Belichtung.

Der Unterschied beider ist hauptsächlich bedingt durch das Verhältniß der Pause zur Dauer der Einzelbelichtung und wird in sehr geringem Grade beeinflusst durch die absolute Größe der Belichtungsdauer und der Lichtintensität für sich.

Ich habe daher die Vergleichsschwärzungen ebenfalls im Wege der intermittirenden Belichtung aufgenommen, und zwar so, daß das in Frage kommende Verhältniß hier den gleichen Werth hatte wie bei der Aufnahme der Schwärzungsbänder.

Wie aus der oben gegebenen Formel für die nothwendige Gesamtbelichtungs- oder Rotationsdauer:

$$T = \frac{U \cdot t}{d} \quad \text{resp.} \quad t = \frac{d \cdot T}{U}$$

hervorgeht, ist dieses leicht zu erreichen, wenn ich in beiden Fällen sowohl die Zeit T wie die Rotationsgeschwindigkeit des Films selbst gleich groß wähle.

4. Zur Photometrirung der Schwärzungsflecke wurde an einer der möglichen Stellen auf gleiche Flächenhelligkeit eingestellt

und alsdann 15—20 Ablesungen in der bereits oben beschriebenen Weise vorgenommen. Das arithmetische Mittel hieraus zusätzlich der Correctur zu $0,19^0$ ergab den Drehungswinkel φ des Analysatornicols. Aus φ ergibt sich alsdann die Schwärzungszahl $S = 2 \log t g \varphi$.

5. Die Curven selbst wurden sodann in der Art festgelegt, daß die verschiedenen Intensitäten als Ordinaten, die entsprechenden Schwärzungszahlen als Abscissen eingetragen wurden.

Die Aufnahme der Schwärzungsbänder und deren Auswerthung.

1. Obwohl die Entladungsröhre vollkommen lichtdicht abgeschlossen war, wurden zur Erreichung größtmöglicher Sicherheit sämtliche photographische Aufnahmen im verdunkelten Zimmer vorgenommen, das lediglich zur Inbetriebsetzung und Regulirung des Electromotors, zur Stromcommutirung bei Umpolarisationen, sowie zur Ablesung des Voltmeters und der Secundenuhr durch eine rothe Lampe beleuchtet war.

Die Evacuirung der Entladungsröhre mit dem Präparat erfolgte zunächst, nachdem mehrere Male über Phosphorsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure streichende Luft hindurch gesaugt worden war, durch Vorpumpen mit einer Körtling'schen Wasserpumpe. Sodann wurde durch eine Quecksilberluftpumpe das Vacuum auf den nöthigen Grad der Verdünnung gebracht.

Genaue Sorgfalt wurde besonders darauf verwendet, daß während der Aufnahme keine Druckänderungen eintraten. Zur Erreichung dieses Zweckes wurde bei entsprechender Hahnstellung die Quecksilberpumpe continuirlich im Gange erhalten und außerdem noch eine Flasche von ziemlich großem Volumen eingeschaltet, um störende Wirkungen sich event. dennoch einstellender kleiner Druckschwankungen thunlichst auszugleichen. Der Gang des Electromotors war sehr gleichmäßig, wodurch eine constante Rotationsgeschwindigkeit gesichert war. Die Tourenzahl dieses sowie jene des die Influenzmaschine betreibenden Wassermotors wurden vor und nach jeder Aufnahme aufgenommen. Auch dieser letztere arbeitete ziemlich regelmäßig,

so daß die Stromlieferung ebenfalls so ziemlich ohne Schwankungen vor sich ging; eine solche dürfte indessen bei der außerordentlich geringen Dauer der Kathodenstrahlen einen nennenswerthen Einfluß nicht ausüben.

Correspondirend mit dem an der Rolle zur Befestigung des Films angebrachten Ausschnitt trug die Axe an ihrer Stirnseite eine Marke.

Beim Beginn einer jeden Aufnahme hatte nun diese Marke stets die gleiche Stellung, und zwar so, daß sie am tiefsten nach abwärts stand und der Anfang des Films sich zum Theil noch direct über der Entladungsröhre befand. Der federnde Hebel H_2 — Fig. 3 — hatte hierbei eine solche Lage, daß seine Spitze fast das Quecksilberniveau des Napfes berührte. Im gleichen Moment, wo der Electromotor in Bewegung gesetzt wurde, wurde die Cassette geöffnet. Durch das unmittelbar darauf erfolgte Eintauchen der Spitze von H in das Quecksilber wurde der Strom geschlossen, und die Substanz in der Entladungsröhre luminescirte. Der Anfang des Films war dadurch stets dem Fluorescenzlicht des luminescirenden Körpers exponirt, so daß nicht allein die photochemischen Wirkungen des Abklingungsprocesses, sondern auch jene des ganzen Belichtungsprocesses auf ihm registrirt wurden.

2. Aus Vorversuchen ergab sich, daß die auf Seite 20 unter Ziff. 3 besprochene Expositionszeit t ca. 3 Secunden betragen muß.

Nach Formel (3) pag. 21 ergibt sich somit, da $d = 3,0$ mm und $U = 360,0$ mm betrug, eine Gesamttrotationsdauer T von 360 Secunden oder 6 Minuten; hiebei erzielte man in allen Partien gut brauchbare Aufnahmen.

3. Die photometrische Auswerthung dieser Schwärzungsbänder eines Abklingungsprocesses erfolgte alsdann gemäß der auf pag. 27 unter Ziff. 3 angegebenen Weise.

Die den hiebei gewonnenen Schwärzungszahlen S zugehörigen Intensitäten wurden endlich aus der betreffenden Vergleichsschwärzungcurve durch Interpolation entnommen.

Die Untersuchung der festen Lösung $\text{CaSO}_4 + \text{MnSO}_4$.

I.

Die zur quantitativen Bestimmung des Abklingungsprocesses von $\text{CaSO}_4 + \text{MnSO}_4$ nothwendige Vergleichsschwärzungscurve wurde entsprechend den verschiedenen wirksam gewesenen Intensitäten durch 7 Punkte festgelegt.

Die photometrische Auswerthung der für die einzelnen Intensitäten sich ergebenden Schwärzungsflecke lieferte nachstehende Resultate, wobei φ den Drehungswinkel des Analysatornicols und S die Schwärzungszahl bedeutet.

Schwärzungsflecke	I	II	III	IV	V	VI	VII
φ	77° 12' 18"	70° 59' 6"	66° 57' 0"	62° 32' 42"	61° 17' 24"	60° 14' 6"	58° 57' 36"
S	1,28756	0,92532	0,74220	0,56872	0,52290	0,48536	0,44108

Eine Zusammenstellung der einander entsprechenden Werthe — Intensitäten und Schwärzungszahlen — enthält die untenstehende Tabelle; aus diesen ergibt sich alsdann die der festen Lösung $\text{CaSO}_4 + \text{MnSO}_4$ zugehörige und auf Tafel I gezeichnete Vergleichsschwärzungscurve selbst.

Schwärzungsflecke	I	I_p	φ	S
I	I_1	1,0000000 I_0	77° 12' 18"	1,28756
II	I_2	0,6002857 —	70° 59' 6"	0,92532
III	I_3	0,3998727 —	66° 57' 0"	0,74220
IV	I_4	0,2137857 —	62° 32' 42"	0,56872
V	I_5	0,1661269 —	61° 17' 24"	0,52290
VI	I_6	0,1327939 —	60° 14' 6"	0,48536
VII	I_7	0,1085725 —	58° 57' 36"	0,44108

II.

Die photographische Aufnahme des Abklingungsprocesses wurde bei verschiedenen Entladungspotentialen sowie bei veränderter Rotationsgeschwindigkeit der Films vorgenommen, nachdem das Präparat jedesmal vor dem Versuche gehörig geglüht worden war.

Die Ergebnisse der photometrischen Auswerthung der verschiedenen Schwärzungsbänder sind in den nachstehenden Tabellen I, II und III enthalten; hierin bedeutet *F. S.* die jeweilige Filmstelle, an der die Schwärzungsmessung vorgenommen wurde, *S* die sich hiefür ergebende Schwärzungszahl und *J* die zugehörige Intensität.

Ein Bild der Abklingungsprocesse endlich ist gegeben durch die auf Tafel II dargestellten Curven, bei denen die Intensitäten als Ordinaten, die zugehörigen Filmstellen als Abscissen eingetragen sind.

Film I.

Tourenzahl d. Wassermotors: 107.

Tourenzahl d. Elektromotors: 133.

Entladungspotential: 5400 V.

Rotationsdauer *T*: 6'.

<i>F. S.</i>	<i>S.</i>	<i>J.</i>
0	1,2866	0,999
1	1,2866	0,999
2	1,2866	0,999
3	1,2521	0,960
4	1,1555	0,855
5	1,0522	0,740
6	0,9480	0,625
7	0,8635	0,530
8	0,6702	0,320
9	0,5363	0,180
10	0,4063	0,108
11	0,3088	0,075
12	0,2681	0,065
13	0,2234	0,055
14	0,2234	0,055
15	0,2234	0,055

Film II.

Tourenzahl d. Wassermotors: 107.

Tourenzahl d. Elektromotors: 125.

Entladungspotential: 5600 V.

Rotationsdauer *T*: 6'.

<i>F.S.</i>	<i>S.</i>	<i>J.</i>
0	1,3222	1,040
1	1,2866	0,999
2	1,2521	0,960
3	1,2196	0,925
4	1,1881	0,890
5	1,1616	0,860
6	1,0674	0,760
7	0,8869	0,560
8	0,7106	0,365
9	0,4539	0,115
10	0,3046	0,075
11	0,2438	0,060
12	0,2234	0,055
13	0,2234	0,055
14	0,2234	0,055

Film III.

Tourenzahl d. Wassermotors: 106.

Tourenzahl d. Elektromotors: 180.

Entladungspotential: 5600 V.

Rotationsdauer T : 6'

<i>F.S.</i>	<i>S.</i>	<i>J.</i>
0	1,3980	1,120
1	1,3980	1,120
2	1,3980	1,120
3	1,3593	1,080
4	1,2865	0,999
5	1,2188	0,925
6	1,1292	0,825
7	1,0397	0,725
8	0,8869	0,560
9	0,7313	0,390
10	0,5556	0,200
11	0,4267	0,108
12	0,3250	0,085
13	0,3046	0,075
14	0,2681	0,065
15	0,2234	0,055
16	0,2234	0,055

Bemerkung: Die Tourenzahl des Wassermotors wie des Elektromotors ist stets gezählt pro Minute.

I. Ueberblicken wir den Verlauf der drei Curven I, II, III, von denen

der Curve I das Entladungspot. 5400 V. u. d. Rotationsgeschwindigk. 133

" " II " " " 5600 V. " " " " 125

" " III " " " 5700—5900 V. u. d. " " " 180

zukommt, so finden wir einen fast conformen Verlauf der Curven I und III, während sich II nur in ihrem oberen Intensitätsabfall von ihnen unterscheidet.

Diese — ja an und für sich geringen — Abweichungen lassen sich auf verschiedene Ursachen zurückführen.

Zunächst ist nicht ausgeschlossen, daß das Präparat, dessen Abklingungsproceß durch die Curve II dargestellt wird, in Folge der, wie aus dem Anfang hervorgeht, geringen Insolationsdauer der Kathodenstrahlen weniger erwärmt wurde, und daß dadurch gegenüber II und III eine langsamere Rückbildung der molecularen Verschiebung des gelösten Mediums bedingt wurde.

Indessen ist auch die Annahme nicht unberechtigt, daß fragliche Abweichung durch äußere Gründe — sei es bei der Entwicklung, sei es bei der Photometrirung — hervorgerufen wurde.

Was namentlich letztere anbelangt, so ergeben sich z. B. nach Precht bei ganz schwarzen Stellen Fehler bis zu 5%, während bei geringeren Schwärzungen eine Sicherheit der Einstellungen bis zu 0,5% zu erreichen war.

Aber auch in der Entwicklung kann die Ursache der Abweichungen liegen, und ich habe eine Aufnahme vom Präparat $\text{CaSO}_4 + \text{MnSO}_4$, — dargestellt durch die Curve IV —, bei der nachgewiesenermaßen Störungen beim Entwickeln vorliegen, so zwar, daß die oberen Partien unbrauchbar sind, während der gut entwickelte untere Theil der Abklingung wieder mit den Curven I, II und III völlig übereinstimmt. Die Abweichungen der drei Curven sind indessen, wie schon gesagt, so gering, daß über den Verlauf der Curve kein Zweifel sein kann.

II. Bei den Abklingungscurven muss man zwei Stadien unterscheiden:

a) den oberen horizontalen Verlauf, der von der photochemischen Wirkung des unter der directen Einwirkung der Kathodenstrahlen luminescirenden Körpers herrührt und die Intensität des Fluorescenzlichtes darstellt.

b) den vom Phosphorescenzlicht herrührenden, sich daran anschließenden noch übrigen Theil der Curve.

In Bezug auf das Fluorescenzlicht nehmen E. Wiedemann und G. C. Schmidt an, daß ein Theil der gespaltenen Ionen sich schon während der Wirkung der erregenden Strahlen wieder mit einander vereinigen; dadurch nun, daß bei ihren molecularen Bewegungen stets Zeiten vorkommen, wo sie so gegen einander und gegen die auffallenden Strahlen gerichtet sind, daß letztere keine Wirkung auf sie ausüben können, würde das Leuchten während der Belichtung, die sog. Fluorescenz, bedingt sein.

Bei III sehen wir eine große Anfangshelligkeit, die zweifellos von dem hohen Entladungspotential herrührt. Das Potential betrug anfangs etwas über 6000 Volt, ging indessen sodann auf die obengenannte Höhe zurück.

Bei I und II unterschieden sich die Entladungspotentiale wenig von einander.

Untersuchen wir den zeitlichen Verlauf des Abklingungsprocesses, worüber wir uns mit Hilfe der bekannten Rotationsgeschwindigkeit eingehend informiren können, so finden wir, daß der horizontale Theil der Curve im Maximum 0,03 bis 0,05 Sek., der jähe Abfall bei allen 3 Curven gleichlange, nämlich 0,1 Sek. währt.

Charakteristisch für die Curven ist der Umstand, daß das langsame Abklingen, das sogenannte Nachleuchten, in allen Fällen von einer bestimmten, fast ganz gleichen Intensität ab und zwar bei

Curve	I	von J = 0,108
„	II	„ J = 0,115
„	III	„ J = 0,108
„	IV	„ J = 0,110

beginnt, und daß sich alsdann der weitere Verlauf bei gleichen Endintensitäten völlig conform vollzieht.

III. Den Verlauf der Curven, soweit er vom Phosphorescenzlicht herrührt, kann man wieder in zwei Theile unterscheiden: den anfänglichen jähen Intensitätsabfall und den sich daran anschließenden langsamen, asymptotischen Endverlauf; dieser letztere Curventheil erinnert an eine e^{-kt} Function, wo t die Zeit und k eine Constante ist; stellt er thatsächlich eine solche Function dar, so haben wir es mit einer Reaction I. Ordnung zu thun, bei der ein einziger Körper seine Concentration ändert.

Nach dem Guldberg-Waage'schen Gesetz gilt für die Reactionsgeschwindigkeit in diesem Fall die Gleichung:

$$\frac{dU}{dt} = \lambda (A - U) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

worin A die Anfangsconcentration und U die umgewandelte Menge zur Zeit t bedeutet.

Durch Intergration bekommen wir

$$U = A (1 - e^{-\lambda t}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

oder
$$\lambda = \frac{1}{t} \lg \left(\frac{A}{A-U} \right) \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (3)$$

Ist Gleichung (3) bei meiner Curve erfüllt, so stellt sie in der That eine Exponentialfunction dar, und der Proceß der End-Abklingung gehorcht der Gleichung (2):

$$U = A (1 - e^{-\lambda t}).$$

In nachstehenden Tabellen sind die nach Gleichung (3) der den jeweiligen Zeiten t entsprechenden Werthe der Constante λ enthalten.

Curve I.		Curve II.		Curve III.	
t	λ	t	λ	t	λ
1	0,0173	1	0,0175	1	0,0158
2	0,0338	2	0,0174	2	0,0248
3	0,0435	3	0,0170	3	0,0277
4	0,0509	4	0,0170	4	0,0332
5	0,0551	5	0,0165	5	0,0378
6	0,0824	6	0,0227	6	0,0502
7	0,1063	7	0,0384	7	0,0655
8	0,1208	8	0,0568	8	0,0935
9	0,1249	9	0,1063	9	0,1129
10	0,1187	10	0,1142	10	0,1120
11	0,1175	11	0,1126	11	0,1067
		12	0,1064	12	0,1033
				13	0,1007

Berücksichtigt man, daß an dem äußersten Ende der Schwärzungsbänder, woselbst außerdem noch die Dichte des Silberniederschlags eine ganz minimale ist, leicht Einstellungsfehler vorkommen können, so darf man, da die Werthe in der zweiten Decimale ohnehin noch übereinstimmen würden, bei Curve I von $t = 8$ und bei II und III von $t = 9$ an ein constantes λ annehmen.

In den Tabellen auf pag. 33 und 34 ergaben sich für die allerletzten Intensitäten constante Werthe. Dieses rührt davon her, daß die photochemischen Werthungen dieser außerordentlich geringen Intensitäten photometrisch sehr schwer

unterscheidbar sind. Daß die Intensitäten indessen immer mehr und mehr abnehmen, um schließlich ganz zu erlöschen, dürfte keinem Zweifel unterliegen. Bei meinen Aufnahmen trat dieser Zeitpunkt nie ein, da stets vor dem vollständigen Abklingen eine neue Insolation durch die Kathodenstrahlen stattfand.

Obige Constanz des λ beweist also, daß wir es im fraglichen Stadium der Abklingung thatsächlich mit einem chemischen Proceß zu thun haben. Ueber die Natur desselben haben E. Wiedemann und G. C. Schmidt die Hypothese aufgestellt, daß die Kathodenstrahlen den gelösten Körper, in unserem Fall das MnSO_4 , dissociiren. Es bedarf dann mehr oder weniger langer Zeit, bis daß sich die in das umgebende Medium eingewanderten Ionen, sei es durch moleculare Bewegung, sei es in Folge von Kräften zwischen den verschiedenartigen Ionen, wieder in ihrer ursprünglichen gegenseitigen Wirkungssphäre umlagern.

Durch diesen Wiedervereinigungsvorgang wird das im Endverlauf der Curve sich äußernde Nachleuchten bedingt.

Insofern also diese Reaction ebenfalls eine Reaction I. Ordnung ist, spricht letztere Tabelle zu Gunsten unserer oben genannten Annahme.

Der noch verbleibende Theil der Abklingung, welcher durch den jähen Abfall der Curve dargestellt ist, kann so aufgefaßt werden, daß während dieser Zeit die MnSO_4 -Moleküle in ihrem Streben, sich wieder zu vereinigen, anfänglich gedämpfte Schwingungen vollführen, deren Anzahl allerdings außerordentlich hoch erscheint.

Hieran anknüpfend, möchte ich zum Schlusse noch erwähnen, daß ich die vorstehend beschriebene Methode, Intensitäten auf photographischem Wege zu bestimmen, auch noch in einigen weiteren Fällen benützt habe, in denen Photoluminescenzerscheinungen vorlagen.

1. Zunächst handelte es sich um die Energiebestimmungen phosphorescirender Schwefelcalciumverbindungen,

speciell der Balmain'schen Leuchtfarbe, und zwar jener Bewegungsenergie der Atome und Moleküle, durch die das ausgestrahlte Licht hervorgerufen wird, und die Herr E. Wiedemann den Leuchtenergieinhalt nennt.

Dieser Energiebetrag ist im Falle der Phosphorescenz gegeben durch das Integral:

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

wo i_0 die Intensität zur Zeit Null und b die Abklingungsconstante darstellt.

Im Zusammenhange hiermit stand die Bestimmung der Abklingungsintensitäten.

Ist i_t die zur Zeit t herrschende Intensität eines phosphorescirenden Körpers, so ist die während der Zeit t_0 bis t_1 ausgesandte Energie

$$E = \int_{t_0}^{t_1} i. \, dt.$$

Der Grad der Schwärzung einer photographischen Platte, durch den, wie bekannt, das Resultat einer auf diese ausgeübten photochemischen Wirkung gemessen wird, wird daher eine allerdings noch genauer zu untersuchende Function dieser GröÙe E sein.

Kennt man nun diese Beziehungen, und kann man ferner die Schwärzungen mit einander vergleichen, so ist man unschwer in der Lage, sich die Abklingungcurve der Intensitäten auf constructivem Wege zu verschaffen.

2. Ferner hat Herr E. Wiedemann den Nutzeffect des Luminescenzlichtes der Balmain'schen Leuchtfarbe festzustellen versucht, indem er die hiebei ausgestrahlte Energie mit der das Luminescenzlicht erregenden, eingestrahlten Energie verglich.

Beide Energieen lassen sich durch die entsprechenden Helligkeiten messen, wenn man der verschiedenen physiologischen Wirkung der Farben Rechnung trägt.

Diese Bestimmungen wurden mit dem Zöllner'schen Photometer vorgenommen, wobei es jedoch wegen der zu geringen Intensitäten nicht möglich war, die letzten Reste zu berücksichtigen.

Wie schon frühere Versuche ergaben, so fand auch ich, daß insolirte phosphorescirende Körper, die im Dunkeln keine Luminescenz mehr zeigten, wieder leuchteten, sobald sie erwärmt wurden, wobei jedoch die neu auftretende Intensität mit wachsender Zeit außerordentlich rasch abnimmt. Bei den Versuchen von Herrn E. Wiedemann wurden nur jene Lichtmengen in den Bereich der Messungen einbezogen, die bei der Belichtungstemperatur selbst vom Körper ausgestrahlt wurden. Um das Maximum der Lichtmengen zu erhalten, habe ich also noch jene Energiemengen berücksichtigen müssen, die bei der Temperatursteigerung auftraten.

Zu diesem Zwecke benützte ich einen Apparat, welcher die Form eines Meyer'schen Luftbades*) hatte. Die doppelten Wandungen waren an zwei gegenüberliegenden Stellen durchbrochen und an diesen zwei Rohrstutzen hart eingelöthet, die nach außen durch an Flanschen aufschraubbare doppelte Fenster luftdicht abgeschlossen werden konnten.

Im inneren Kessel befand sich der zur Aufnahme des zu untersuchenden Körpers dienende flache, rechteckige Trog, der von außen um eine verticale Axe drehbar war; während durch das eine Fenster eine Insolation des phosphorescirenden Körpers vorgenommen werden konnte, war am anderen die Cassette mit der photographischen Platte angebracht. Die Erwärmung erfolgte durch eine zwischen den doppelten Wandungen zum Sieden gebrachte Flüssigkeit, wodurch im inneren Kessel eine gut constante Temperatur erzeugt werden konnte.

Wegen des ziemlich langsamen Abklingungsprocesses wurde der lichtempfindlichen Schicht keine rotirende Bewegung ertheilt, sondern die Cassette ließ sich der Länge nach in einem

*) Cfr. Berichte dtsch, chem, Ges. Bd. XVIII, p. 17,

Rahmen verschieben, in welchem behufs Belichtung ein rechteckiger Spalt von 10×30 mm angebracht war. Auf diese Weise konnten jeweils auf einer Platte 12 getrennte Schwärzungsfelder in der Form des Spaltes aufgenommen werden.

3. Wenn man ferner einen noch phosphorescirenden Körper unmittelbar nach seiner Belichtung erwärmt, so wird sein Leuchten zwar ein intensiveres, aber zugleich damit auch ein wesentlich kürzeres werden; will man diese Erscheinungen bei verschiedenen Temperaturen studiren, so braucht man den eben beschriebenen Apparat nur mit Flüssigkeiten entsprechend aus einander liegender Siedepunkte zu beschicken.

Bei all' diesen Untersuchungen, bei denen es sich um mittlere oder relativ geringe Intensitäten handelte, ließ sich nun die photographische Intensitätsbestimmungsmethode mit dem gleichen Vorthail anwenden wie bei den kathodoluminescirenden Substanzen, bei denen die Abklingungsverhältnisse ganz anders gelagert waren.

Ich will indessen auf die ersteren hier nicht weiter eingehen, da sie mir gewissermaßen nur als Versuchsfeld dazu dienten, inwieweit und nach welcher Richtung hin sich die bei vorliegender Abhandlung in Rede stehende Methode auf quantitative Bestimmungen von Lumineszenzprocessen anwenden läßt.

Resultate.

1. Es wurde eine neue Methode ausgearbeitet, um quantitativ den Intensitätsabfall an kathodoluminescirenden Körpern nach der Erregung zu verfolgen.

Diese Methode besteht im Wesentlichen darin, daß die von solchen Körpern zu bestimmten Zeiten abgegebenen Lichtenergieen auf bewegten (rotirenden) Films photographisch aufgenommen und die hieraus resultirenden Schwärzungen, nachdem sie mit dem Martens'schen Polarisationsphotometer bestimmt waren, zur Ermittlung der gesuchten Intensitäten benützt wurden.

Diese Ermittlung selbst erfolgte unter Anlehnung an die Schwarzschild'sche Formel, wonach gleiche Schwärzungen auf einer bestimmten lichtempfindlichen Schicht immer dann er-

zeugt werden, wenn die Productwerthe $i \cdot t^{\theta}$ gleich sind, sowie unter Anwendung einer Vergleichsschwärzungscurve.

2. Mit Hülfe dieser neuen Methode wurde eine Reihe von Körpern, vor allem eingehend die schön grün leuchtende feste Lösung $\text{CaSO}_4 + \text{MnSO}_4$ untersucht.

3. Die Intensität des Fluorescenz- und damit auch des Phosphorescenzlichtes nimmt innerhalb gewisser Grenzen mit dem Entladungspotential zu und ist natürlich um so größer, je weniger Zeit seit der Erregung verflossen ist.

4. Aus den Zahlen und den der Abhandlung beigegebenen Curven ergibt sich, daß sich beim Abklingungsproceß an das Fluorescenzlicht, dessen Verlauf durch den oberen horizontalen Theil der Curve dargestellt ist, ein außerordentlich schneller, jäher Intensitätsabfall anschließt, der erst von einem gewissen Augenblick ab in einen langsamen Verlauf übergeht.

5. Der Beginn dieses zweiten langsamen Abklingens findet bei ein und demselben Präparat stets von einer bestimmten Zeit nach der Erlöschung des Fluorescenzlichtes an statt und ist unabhängig von den Versuchsbedingungen, wie solche z. B. bei einer größeren Rotationsgeschwindigkeit der Films gegeben sind.

6. Ferner beginnt derselbe bei sämtlichen Aufnahmen mit fast der gleichen Intensität und vollzieht sich alsdann bei gleichen Endintensitäten völlig conform.

7. Den Abklingungs- oder Phosphorescenzproceß kann man in zwei Stadien unterscheiden: den jähen Intensitätsfall und den langsamen Endverlauf.

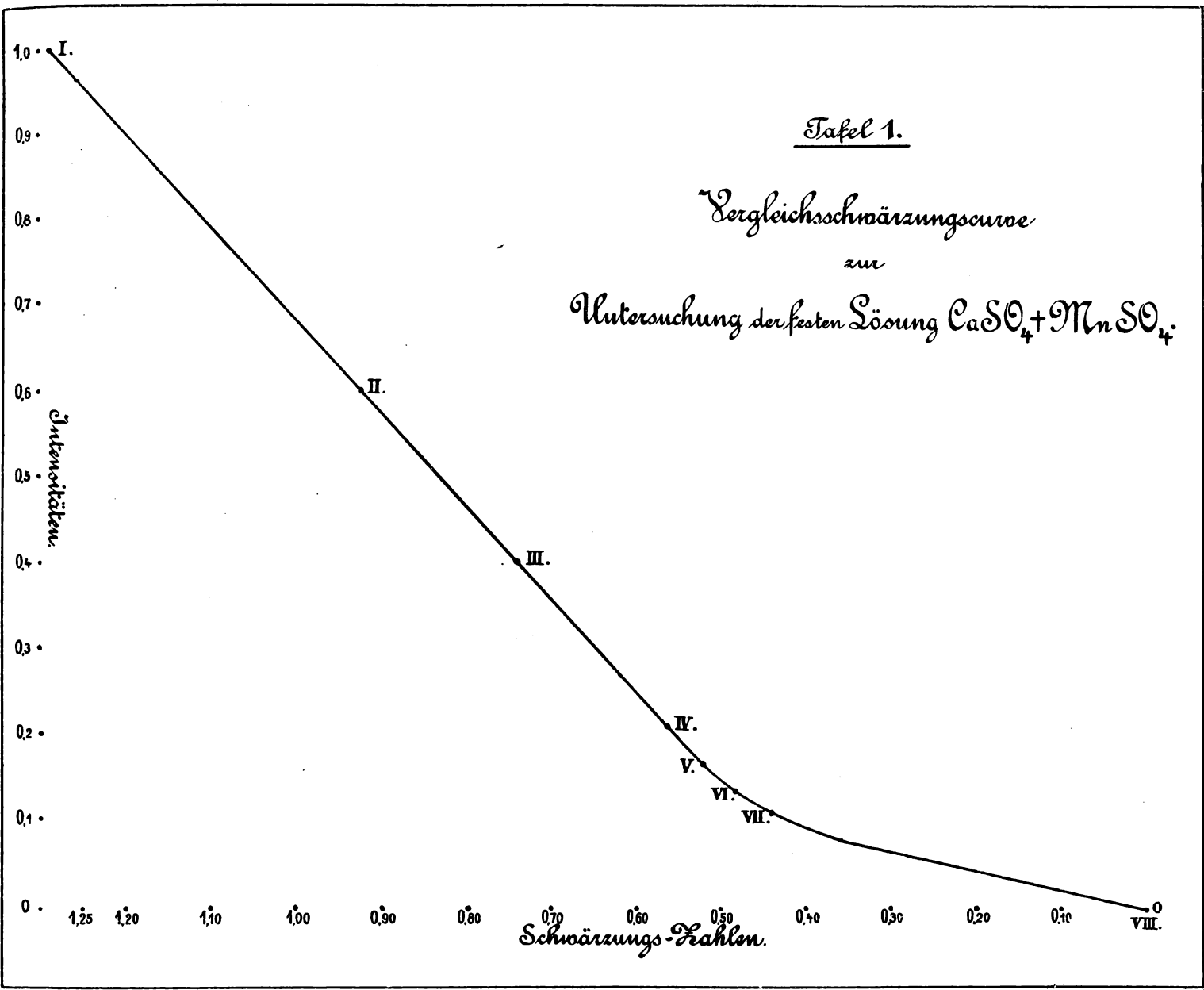
8. Die Curve dieses letzteren Abklingens stellt eine e^{-kt} Function dar, woraus folgt, daß wir es hier mit einer Reaction I. Ordnung zu thun haben.

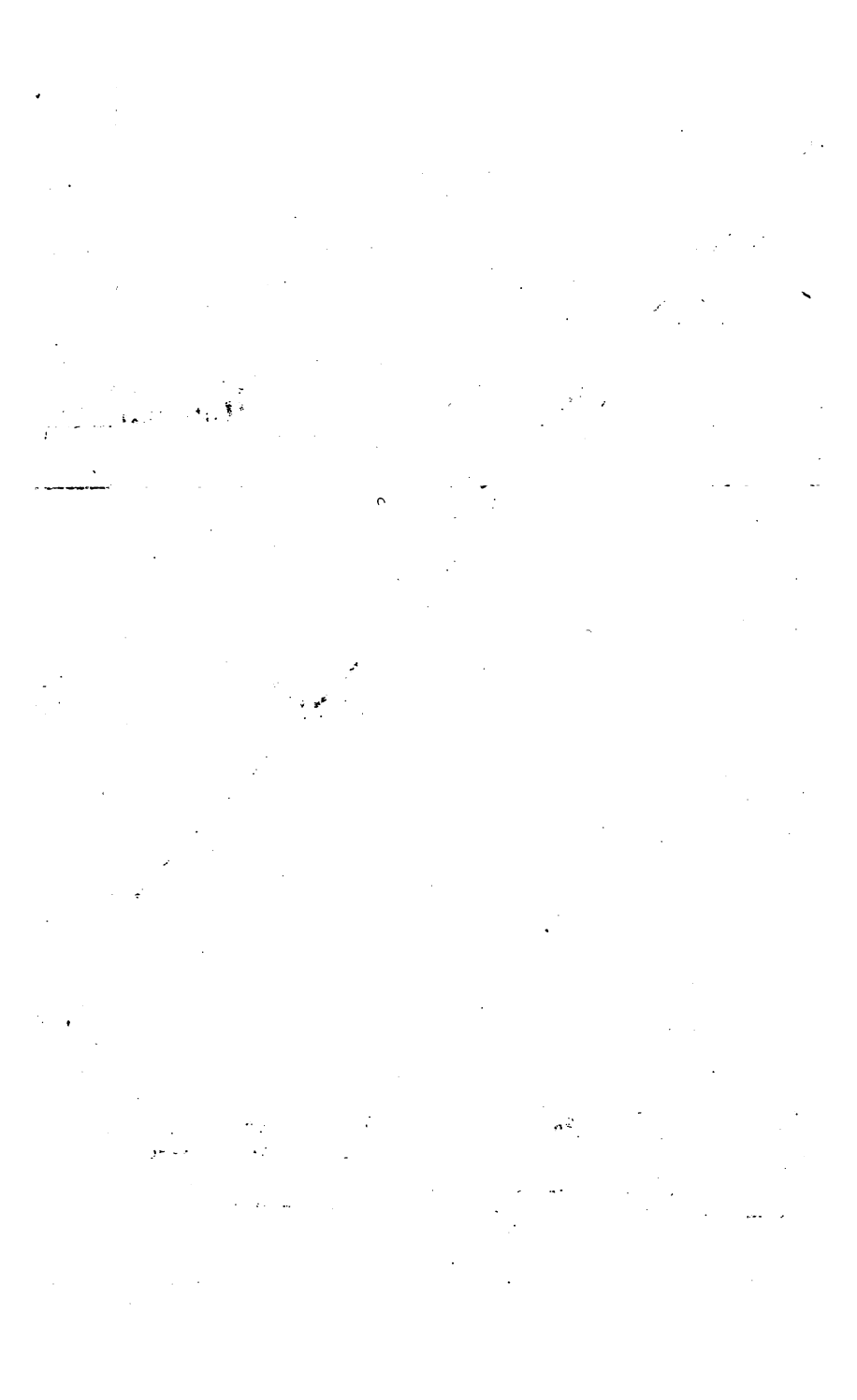
9. Im Anschluß an die von E. Wiedemann und G. C. Schmidt geäußerte Hypothese über die beim Nachleuchten auftretenden chemischen Processe kann man sich die Vorstellung bilden, daß das Phosphorescenzlicht davon herrührt, daß die durch die Kathodenstrahlen zerlegten Atome, nämlich die Ionen, allmählich sich unter Lichtentwicklung wieder zu indifferenten Molekülen vereinigen.

Hiebei kann man sich den raschen Intensitätsabfall dadurch erklären, daß während dieser Zeit die MnSO_4 -Moleküle in ihrem Streben, sich zu vereinigen, gedämpfte Schwingungen in außerordentlich hoher Anzahl vollführen.

Litteraturbericht.

1. E. Wiedemann und G. C. Schmidt: Wied. Ann. **54**, p. 605, **56** p. 201.
 2. Bunsen und Roscoe: Pogg. Ann. **100**, p. 43, 1857.
 3. Precht, Arch. wiss. Photographie **1**, p. 57, 149, 1899.
 4. Abney, Eders Jahrbuch **9**, p. 149, 175, 1895.
 5. Hurter und Driffield, Soc. chem. Ind. 1890. Eders Jahrb. 1894, p. 24.
 6. Miethe,)
7. Michalke,)
8. Schellen,)
9. Eder,) Die Litteratur über diesen Gegenstand, welche sehr
) umfangreich ist, findet sich zusammengestellt in
) Eder's Handbuch, sowie in dem Jahrbuch für Photo-
) graphie.
 10. Schwarzschild, Photogr. Korresp., Febr. 1899, p. 109, 171.
 11. Englisch, Physik. Ztschr. **1**, p. 47. Arch. wiss. Photographie **1**, p. 117,
 12. Schwarzschild, Beibl. **23**, p. 994.
 13. Englisch, Arch. wiss. Photographie **2**, p. 243.
-





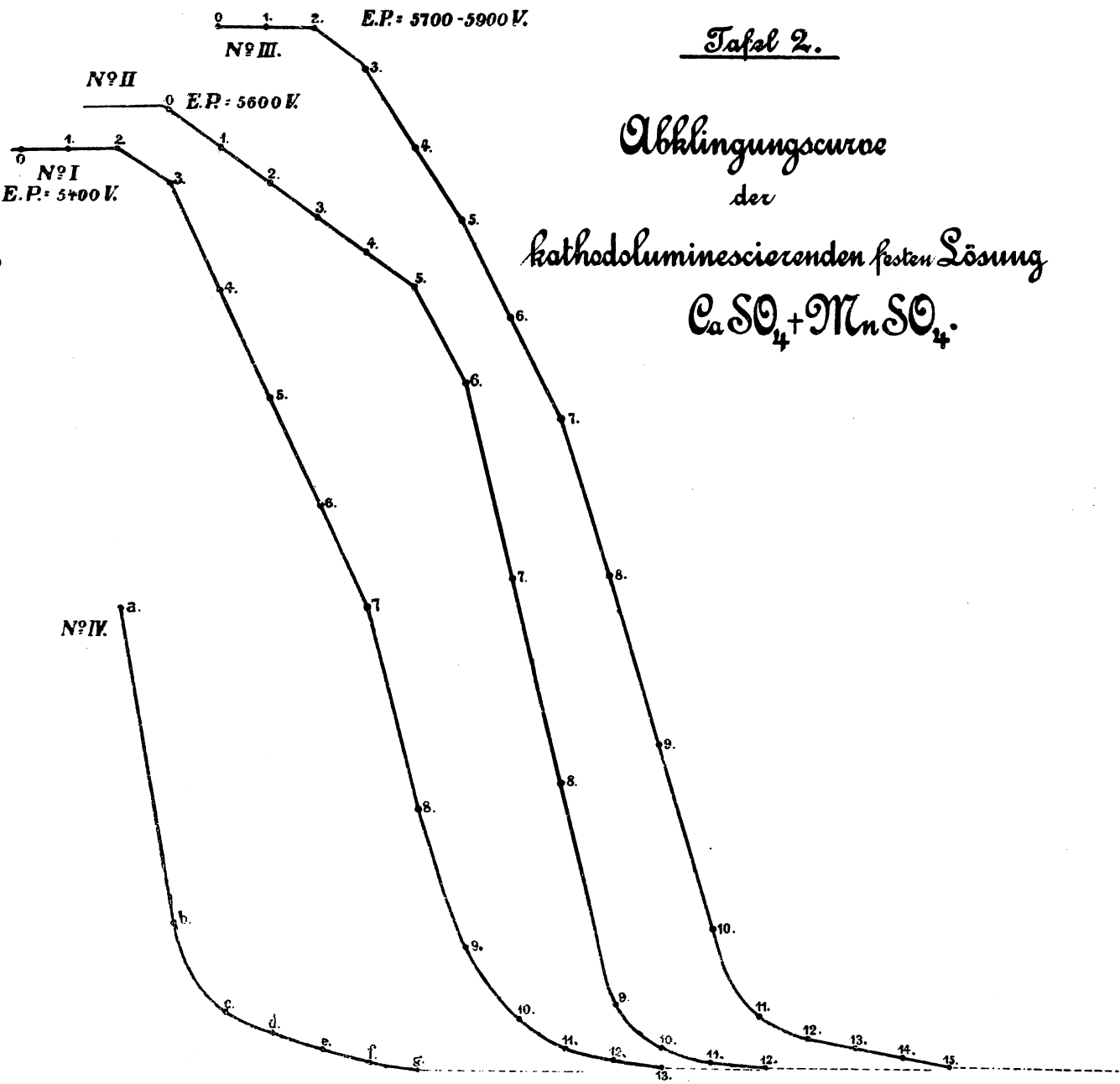
.15
 .1
 .10
 .09
 .08
 .07
 .06
 .05
 .04
 .03
 .02
 .01
 .00

Intensitäten.

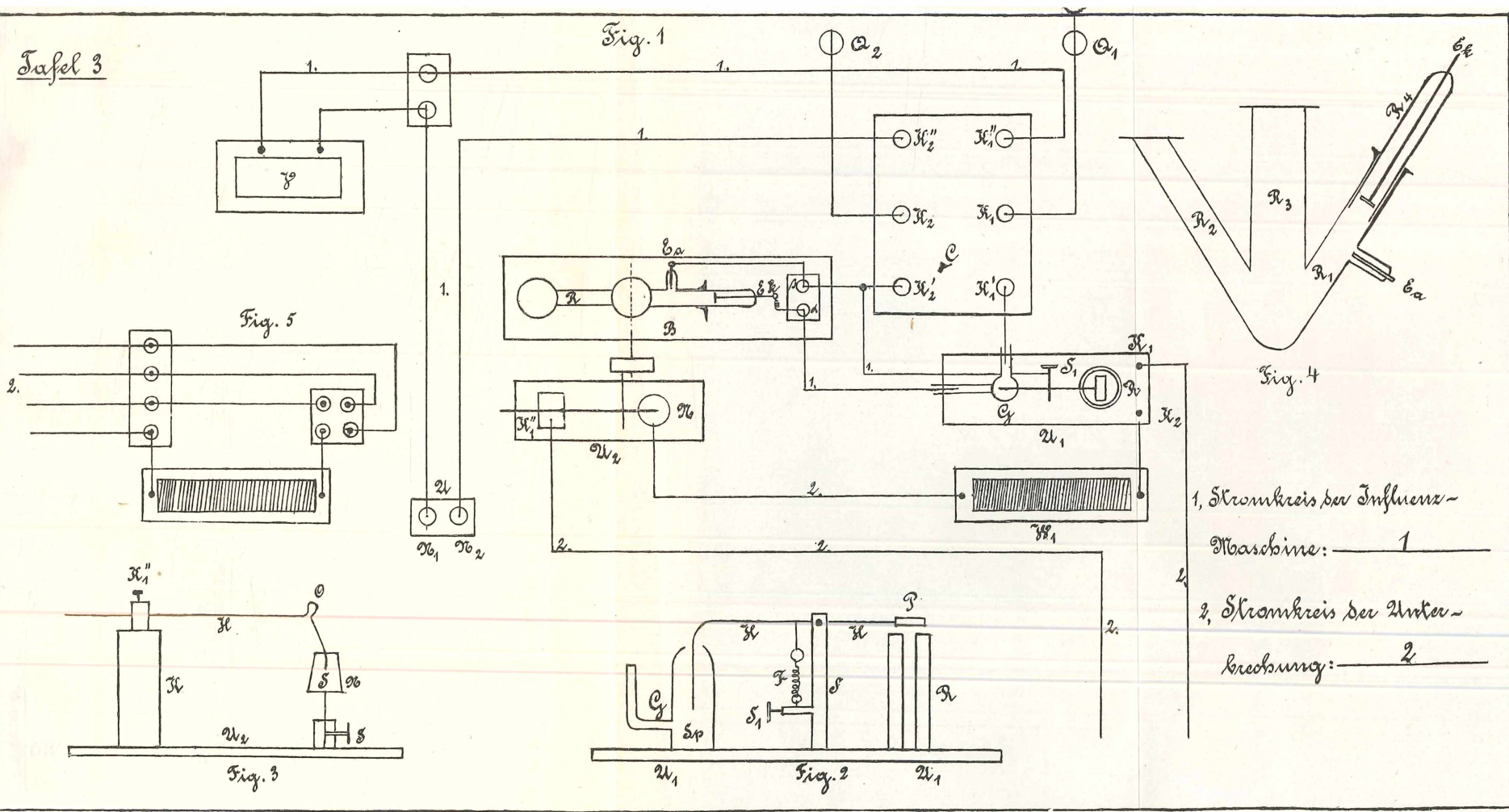
N° I
 E.P.: 5700 V.
 N° II
 E.P.: 5600 V.
 N° III.
 E.P.: 5700-5900 V.

Tafel 2.

Abklingungscurve
 der
 kathodoluminescierenden festen Lösung
 $\text{CaSO}_4 + \text{MnSO}_4$.



Tafel 3



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1901-1903

Band/Volume: [34](#)

Autor(en)/Author(s): Buchner Fritz

Artikel/Article: [Neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Abklingungsintensitäten phosphorescirender Körper. 1-44](#)