Über eine lichtelektrische Methode zur Untersuchung des Phosphoreszenzlichtes und ihre Verwendung bei einigen organischen Substanzen und künstlichen Phosphoren.

Von Alexander Pospielow.

In neuerer Zeit hat sich in erhöhtem Maße das Interesse dem Abklingen des Lumineszenzlichtes zugewandt, da man hoffen konnte, Anhaltspunkte über den Mechanismus, der die bei der Belichtung entstandenen Veränderungen der phosphoreszierenden Substanz rückgängig macht, zu gewinnen. Über diese haben E. Wiedemann und G. C. Schmidt[1]) bereits eingehende Betrachtungen angestellt, die dann mit einer Reihe von Modifikationen von P. Lenard[2]) weitergeführt wurden.

Im Phosphoroskop hat man ein treffliches Mittel, um den Verlauf der oben erwähnten Erscheinung für schnell abklingende Prozesse zu verfolgen, wenn auch die strenge Auswertung der Lichtintensität in einem gegebenen Moment bezw. der Abklingungskonstante bei der Kompliziertheit der Formel rechnerisch mancherlei Schwierigkeiten macht, ja unmöglich ist, wenn man nicht von vornherein voraussetzt, daß die Abklingung nach einer Exponentialfunktion vor sich geht. Man kann aus den beobachteten Helligkeiten nicht ohne weiteres erkennen, ob die Abklingung nach einer Exponentialfunktion oder einer anderen ähnlich verlaufenden Funktion erfolgt. Für langsam abklingende Phosphoreszenzerscheinungen erhält man für die späteren Teile des Prozesses durch photometrische Messungen

---

[1]) Wied. Ann. **56**, 233. 1895.

[2]) Ann. d. Ph. **15**, 225. 1904; Ann. d. Ph. **31**, 641. 1910.

die betreffenden Helligkeiten, durch photographische Aufnahmen die während eines kurzen Zeitraums insgesamt ausgesandten Energien, da bei den kleinen vorhandenen Intensitäten die photographische Platte eine gewisse Zeit bestrahlt werden muß, damit eine merkliche Schwärzung eintritt. Als weitere Schwierigkeit tritt hier noch der Umstand ein, daß untersucht werden muß, inwieweit die Schwärzung der auftreffenden Lichtenergie entspricht. Vollkommen mangelt uns aber bisher eine Methode, um die Lichtintensität zu bestimmen, wenn die Abklingungsgeschwindigkeit eine mittlere ist. Untersuchungen in dieser Richtung werden aber ermöglicht durch die von Elster und Geitel[1]) eingeführte lichtelektrische Zelle verbunden mit dem Einfadenelektrometer, wie es auf ihren Vorschlag mit den von Wulf angegebenen Änderungen von Günther und Tegetmeyer in Braunschweig geliefert wird.

Dieses Instrument wird in neuerer Zeit in steigendem Maße zur Untersuchung der schwachen Lichtintensitäten von Fixsternen benutzt. Elster und Geitel haben erwähnt, daß es zur Bestimmung der Helligkeit des Phosphoreszenzlichtes von Sidotscher Blende verwendet werden kann. Für die späteren Teile des Abklingungsprozesses von Phosphoreszenzlicht hat P. Lenard Untersuchungen[2]) angestellt.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, einmal die mittelschnell abklingenden, festen Lösungen fluoreszierender Substanzen in Gelatine zu untersuchen, andererseits die ersten Stadien des Abklingens von Phosphoren zu verfolgen. Ich erlaube mir zunächst Resultate von den Versuchen in der zweiten Richtung, mit deren Lösung ich im physikalischen Institut zu Erlangen im Jahre 1913/1914 beschäftigt war, mitzuteilen.

Versuchsanordnung.

Die Apparatur bestand aus vier Teilen: 1. der Lichtquelle, d. h. der Entladungsröhre in Verbindung mit Luftpumpe und Stromquelle; 2. der Lichtzelle[3]); 3. dem Elektrometer mit Vor-

[1]) Phys. Zeitschr. 12. 612. 1911.

[2]) Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1912, A. 5; A. 12.

[3]) Den Herren Professoren Dr. Elster und Dr. Geitel, die mir persönlich ihre Methode zeigten, möchte ich meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

richtung für automatischen Erdkontakt; 4. dem photographischen Registrierapparat.

Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich; hier bedeutet R. Entladungsröhre, M.P. Molekularluftpumpe, K.P. Kapselpumpe, I.M. Influenzmaschine, Ph. phosphoreszierende Substanz, Z. Lichtzelle, E. Elektrometer, L. Bogenlampe, K. Erdkontakt-Vorrichtung, W. großer Widerstand, R.A. Registrierapparat.

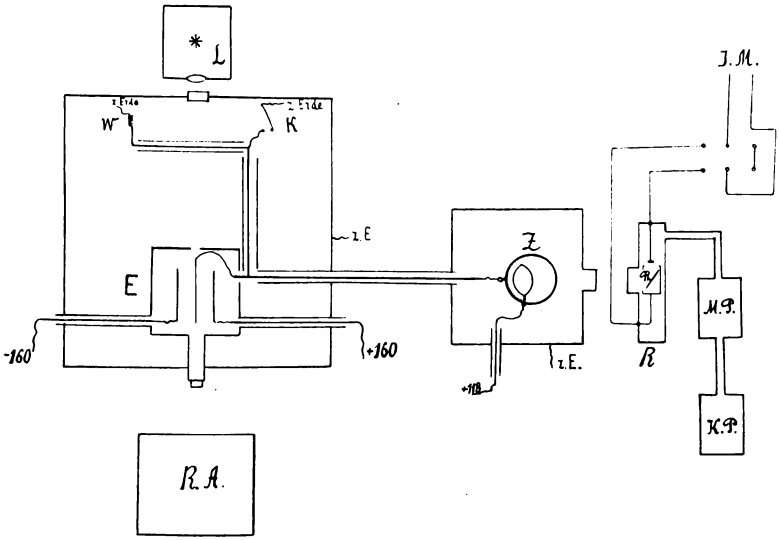


Fig. 1.

Lichtquelle.

Das Phosphoreszenzlicht wurde durch Kathodenstrahlen erregt.

Bevor ich die unten beschriebene Vakuumröhre für die definitiven Versuche verwandte, versuchte ich eine Röhre mit Wehneltkathode zu benutzen; dabei zeigte sich, daß für manche Substanzen diese Art von Erregung gut brauchbar ist; die Kathodenstrahlen von Oxydkathoden rufen ein ruhiges und intensives Leuchten hervor. Ich habe so für eine Reihe von Substanzen die minimale Elektrodenspannung bestimmt, d. h. diejenige, die nötig ist, um die Substanzen gerade zum Leuchten

zu bringen. Da die Werte nicht ohne Interesse[1]) sind, gebe ich sie in Tabelle I wieder.

Tabelle I.

ZnS	100—150	Volt
CaBiNa	250	„
SrBiNa	1225	„
BaBiK	875—900	„
MgPtCyanür	600	„
Anthracen	900	„

Für die definitiven Versuche konnte ich eine Röhre mit Oxydkathode nicht benutzen, da diese von der Kittsubstanz und dem Fett in den Schliffen stark beeinflußt wurde; außerdem waren, um ein intensives Leuchten zu erzeugen, oft höhere Spannungen erforderlich.

Ich gab deshalb der Röhre die Form in der Fig. 2; hier bedeutet K. Kathode, A. Anode, T. kleiner Teller für die phosphoreszierenden Substanzen, F. Quarzfenster, P. Messingverschlußplatte.

Die punktierten Stellen deuten die Lage der Siegellackkittung an.

Die Substanz wurde auf dem Teller durch eine ganz dünne Schicht von Gummi arabicum befestigt, in einem heißen Luftstrom getrocknet und in die Röhre eingebracht.

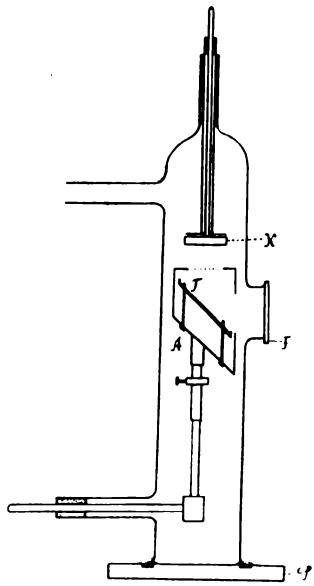


Fig. 2.

Diese wurde dann mit Hilfe einer Molekularluftpumpe in Verbindung mit einer rotierenden Kapselpumpe evakuiert. Als Manometer diente ein Mac-Leod-Manometer mit einer großen Kugel, mit dem man einen Druck bis 0,00001 mm ablesen konnte. Organische Substanzen mußten mittels flüssiger Luft abgekühlt werden, da sonst bei der hohen Dampfspannung sich keine guten Kathodenstrahlen ausbilden konnten. Als Stromquelle

[1]) Vgl. Kayser, Handbuch d. Spektroskopie, Bd. IV, S. 700—701.

diente eine 20plattige Influenzmaschine[1]). Zur plötzlichen Ausschaltung des hochgespannten Stromes der Maschine diente eine Wippe, die mittels einer Schnur von der Beobachtungsstelle aus umgeschaltet wurde.

Lichtzelle.

Die Arbeiten von Elster und Geitel haben zu folgenden wichtigen Resultaten geführt: 1. der Photostrom in der Zelle ist für eine gegebene Wellenlänge der einfallenden Lichtmenge proportional; 2. die Lichtzelle mit einem Belag eines Alkalimetalls als Kathode und mit Edelgasfüllung hat eine mit der Zeit kaum veränderliche Empfindlichkeit.

Diese beiden Eigenschaften der Lichtzellen gestatten, sie zur Photometrie zu benutzen. Ich habe vor und nach jeder Reihe Versuche angestellt, um die Empfindlichkeit der Lichtzelle vermittelst einer Normallampe zu bestimmen. Für die erste Reihe von Versuchen (bei Zimmertemperatur) betrug die Empfindlichkeit der Zelle, bei 118 Volt „Beschleunigungsspannung", 32 Skalenteile pro Sekunde, wenn die Lampe 3 m entfernt war.

Ein Elektrometergang von 1 Skalenteil pro Sekunde entsprach also 3.10^{-3} der Intensität der Gesamtstrahlung der Amylacetatlampe. War die Empfindlichkeit des Elektrometers $0{,}1 \frac{\text{Volt}}{\text{Sekunde}}$, so betrug bei einem Widerstand von $0{,}9.\ 10^{11}\ \Omega$ der Photostrom 4.10^{-12} Ampere.

Da die Zellenempfindlichkeit sich mit den Wellenlängen ändert, so mußten Substanzen gewählt werden, deren Fluoreszenz- und Phosphoreszenzlicht im wirksamen Spektralbereich lag. Ferner mußte darauf geachtet werden, ob während des Abklingens eine Verschiebung des Energiemaximums und damit eine Änderung der Empfindlichkeit stattfand.

Ich habe hier die Angaben von Pohl und Pringsheim[2]) über den selektiven Photoeffekt für Kalium benutzt. Ich habe die nötigen Angaben aus der von ihnen gegebenen Kurve ermittelt und in Prozenten des maximalen Photostromes = I in Tabelle II gegeben.

[1]) Diese war von Herrn Prof. E. Wiedemann aus dem Elisabeth Thompson Fund angeschaffen.

[2]) Verh. D. Phys. Ges. **15**, 181. 1913.

Tabelle II.

λ	I	λ	I	λ	I
300 μμ	1,83	390 μμ	48,78	480 μμ	(60,97)
310	2,41	400	60,97	490	(51,22)
320	3,05	410	74,39	500	(42,08)
330	3,66	420	88,41	510	(35,37)
340	5,18	430	97,13	520	(27,44)
350	7,62	440	(99,69)	530	(20,12)
360	12,8	450	(92,69)	540	(12,8)
370	24,39	460	(81,1)	550	6,1
380	36,58	470	(70,73)	560	(3,66)

Vor der Lichtzelle befand sich ein Momentverschluß, mit dem man das Phosphoreszenzlicht in die Zelle einlassen oder es von ihr abhalten konnte.

Elektrometer.

Als Elektrometer diente ein Einfadenelektrometer. Es besteht im wesentlichen aus einem sehr dünnen (ca. 3 μ) leitenden Faden, der zwischen zwei aufgeladenen Platten elastisch gespannt hängt. Ich habe die sogenannte Nadelschaltung benutzt, d. h. der Faden wurde auf das zu messende Potential geladen, die Platten aber mit dem positiven bezw. dem negativen Pole einer Akkumulatorenbatterie (meistens +160 und —160 Volt), deren Mitte zur Erde abgeleitet war, verbunden.

Da das Elektrometer als „stromanzeigendes" dienen sollte, schaltete ich parallel zu diesem einen sehr großen Widerstand, durch den die Ladung des Fadens sehr langsam zur Erde abfloß. Der Widerstand, ein feiner metallisierter Quarzfaden, betrug $0{,}9 . 10^{11}$ Ω.

Die Empfindlichkeit des Elektrometers bei der ersten Reihe von Versuchen war 0,1 Volt pro Skalenteil in der Sekunde. Das Elektrometer, die Zelle und alle Zuführungsdrähte wurden elektrostatisch durch geerdete Metallröhren geschützt, wie aus Fig. I ersichtlich ist.

Automatischer Erdkontakt des Elektrometers.

Bei den sehr geringen Lichtintensitäten, die von den phosphoreszierenden Substanzen emittiert wurden, gab die Zelle nur ganz kleine Elektrizitätsmengen an das Elektrometer ab, so

daß die Aufladung des Elektrometerfadens nur relativ langsam stattfand. Dasselbe muß auch für die Bewegungen des Elektrometerfadens gelten: diese Bewegungen können auch nicht momentan (ohne „Trägheit“) den kleinen Änderungen der Lichtintensitäten folgen. Um die Empfindlichkeit des Elektrometers zu erhöhen, wurde parallel zu dem Faden der oben erwähnte große Widerstand geschaltet, der die Ladungen des Elektrometers nicht gleich zur Erde ableitete.

Das bewirkt aber zugleich, daß die aufeinanderfolgenden Ladungen (einer zeitlich veränderlichen Lichtemission, z. B. einer phosphoreszierenden Substanz) sich auf dem Faden einfach addieren.

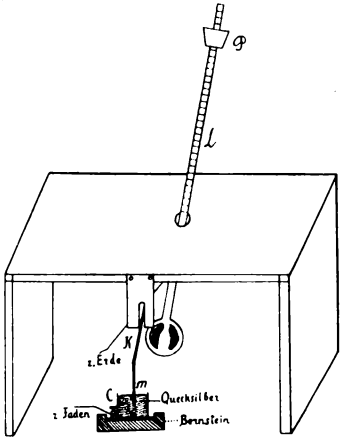


Fig. 3.

Mit anderen Worten: es wird bei dem Elektrometer ein stetig ansteigender Ausschlag beobachtet, wobei nur die Geschwindigkeit dieses Prozesses ein Bild von den zeitlichen Veränderungen der untersuchten Lichtemission gibt.

Die im folgenden beschriebene einfache Vorrichtung[1]) gestattet dagegen den Elektrometergang in immer gleichen Zeitintervallen jedesmal von der Nullage aus zu beobachten bezw. zu registrieren.

Es wurde ein gewöhnliches Metronom mit Glocke genommen. An diese schlägt bekanntlich ein mit dem Pendel durch ein System von Zahnrädern verbundener Hammer nach jeder zweiten, vierten oder sechsten Pendelschwingung. Bei meiner Vorrichtung ist die Glocke entfernt und an den Hammer ein Hebel K (Fig. 3) angelötet, der mit einem senkrecht nach unten gebogenen Platinstift m verbunden ist. Der Hammer wird

---

[1]) Aus einer Notiz in dem eben erschienenen Heft der Physikalischen Zeitschrift (5. 1914) ersah ich, daß Herr Wulf beabsichtigt eine Registrierungsmethode für schnell verlaufende Prozesse in Verbindung mit seinem Einfadenelektrometer zu veröffentlichen.

so eingestellt, daß bei jeder sechsten Schwingung der Hebel mit dem Platinstift nach unten schlägt und zugleich in das Quecksilbernäpfchen c eintaucht. Dieses ist durch eine Bernsteinunterlage isoliert und mit dem Elektrometerfaden verbunden. Dadurch wird dieser geerdet, da alle Metallteile des Metronoms zur Erde abgeleitet sind.

Das verschiebbare Gewicht P gestattet die Schwingungszeit des Pendels zwischen $^1/_6$ Sekunde und 1 Sekunde zu ändern. Die Zeitintervalle zwischen zwei aufeinanderfolgenden Erdkontakten werden sich daher zwischen 1 und 6 Sekunden ändern.

Es wurde auch bei ungeladenem Faden ein kleiner Ausschlag am Elektrometer wahrgenommen. Dieser rührt von der Kontaktstelle (Platin-Quecksilber) her, wie besondere Versuche bestätigten. Bei reinem Quecksilber ist aber der Ausschlag konstant, so daß er in Rechnung gezogen werden konnte. Überdies war er im letzten Falle klein.

Bestrahlungszeit eines Phosphors.

Bevor an die eigentlichen Versuche gegangen werden konnte, mußte untersucht werden, wie lange durch die Kathodenstrahlen der Phosphor bestrahlt werden mußte, ehe er seine maximale Emission erreichte. Einige Werte für den künstlichen Phosphor CaBiNa seien hier mitgeteilt.

Tabelle III.

Die Zeit der Bestrahlung	Die Zeit des Anfangens der Beobachtung	Lichtsumme[1]) in Skalenteilen des Elektrometers	Die Zeit des gesamten Abklingens
0.5 Min.	ca. 12 Sek.	24	3' 5"
1,5 „	„ 12 „	45	2' 50"
2 „	„ 10 „	48	2' 30"
3 „	„ 10 „	55	2' 10"
10 „	„ 10 „	55,5	2' 30"

Ich hoffe später auf diese Frage noch zurükkommen zu können, um in Anschluß an die Arbeit von E. Wiedemann festzustellen, ein wie großer Bruchteil der durch Kathoden-

[1]) Die gesamte Energie des Phosphoreszenzlichtes dieses Phosphors, die von der Lichtzelle aufgenommen wurde.

strahlen zugeführten Energie als leuchtende Energie wieder ausgesandt wird.

Registrierung des Phosphoreszenzlichtes.

Die Ausschläge des Elektrometerfadens werden in Stadien des langsamen Abklingens direkt mittels eines Okulars beobachtet, in denen des schnellen Abklingens photographisch registriert.

Diese Registrierung wurde mittelst eines photographischen Registrierapparates (von der Firma M. Edelmann in München) ausgeführt. Dazu projizierte man mittels einer Bogenlampe (Fig. 1) den Faden auf den Spalt des Registrierapparates und ließ die Trommel mit dem photographischen Papier vor dem Spalt rotieren. Das Aufnehmen der Photogramme fand in folgender Weise statt.

1. Zuerst muß der Phosphor mittels Kathodenstrahlen bis zur maximalen Emission bestrahlt werden.
2. Das Metronom wird in Gang gesetzt.
3. Der Momentverschluß vor der Zelle wird geöffnet.
4. Der photographische Registrierapparat wird in Gang gesetzt und der Verschluß an ihm geöffnet.
5. Man registriert zunächst das Fluoreszenzlicht, d. h. man beobachtet den Ausschlag während des Ganges der Influenzmaschine, und während der automatische Erdkontakt ebenso im Gange ist wie während des eigentlichen Versuchs. Man erhält so Kurven mit gleichen Maximis. Diese entsprechen den Momenten, ehe der Erdkontakt ausgeschaltet wird.
6. Dann wird im Moment eines Erdkontaktes der Strom der Influenzmaschine ausgeschaltet.
7. Der Registrierapparat registriert stückweise das Abklingen des Phosphoreszenzlichtes, bis die Amplituden der Abkllingungskurve zu klein werden; dann schließt man den Verschluß bei der Zelle und am Registrierapparat zu.

Auswertung der photographischen Kurven.

Auf dem Registrierband erhält man eine Reihe von aufeinanderfolgenden Kurven, die langsam ansteigen und plötzlich abfallen. (Fig. 6, 8, 9, 10.)

Das Maximum einer jeden Kurve, d. h. der maximale Ausschlag des Elektrometers gibt ein Maß für die von dem leuchtenden Körper ausgesandte Energie und zwar für die während der Zeit Z zwischen dem Aufheben des Erdkontaktes und dem nachfolgenden Anlegen. Da diese Energie bei einer phosphoreszierenden Substanz im Verlauf der Zeit abnimmt, steigt schon deshalb der Elektrometerausschlag nicht geradlinig, sondern langsamer; durch die Erdung wird die gesamte in dieser Zeit zugeführte Ladung abgeleitet. Der maximale Ausschlag mißt somit die gesamte in Verlauf der Zeit Z dem Elektrometer zugeführte Energiemenge. Bezeichnet man diese Energie mit E, so ist der Mittelwert der Energie, bezogen auf die Zeiteinheit, $E_m = \frac{E}{Z}$. Diese Größe soll als Intensität des Phosphoreszenz- bezw. Fluoreszenzlichtes für einen bestimmten Zeitmoment bezeichnet werden. Wir erhalten somit die Abklingungskurve des Phosphoreszenzlichtes, wenn wir als Abszissen die entsprechenden Mittelwerte der Zeit und als Ordinaten die Werte $J = E_m$ auftragen.

Für jede Substanz wurden Aufnahmen für drei verschiedene Schwingungszeiten des Pendels, nämlich: $^1/_6$, $^1/_2$, 1 Sekunde gemacht. Bei der ersten Schwingungszeit war der Elektrometerfaden $^5/_6$ Sekunde isoliert und $^1/_6$ Sekunde zur Erde abgeleitet. In diesem Falle waren die Elektrometerausschläge klein. Diese Messungen gestatteten aus den erhaltenen Kurven die ersten Stadien des Intensitätsabfalles des Phosphoreszenzlichtes zu verfolgen. Die mittleren Partien des Abfalles werden aus Aufnahmen bestimmt bei einer Schwingungszeit des Pendels von $^1/_2$ Sekunde. In diesem Falle und erst recht bei Aufnahmen mit der Schwingungsdauer von 1 Sekunde waren die Amplituden größer.

Um die Abklingungskurve aus den direkten Beobachtungen und aus den Registrierkurven zu konstruieren, muß man alle Kurven auf eine Expositionszeit reduzieren, dazu dividiert man die gemessenen Maxima durch die entsprechende Beobachtungszeit.

Beobachtungsresultate.

Untersucht wurde eine Anzahl der von P. Lenard[1]) angegebenen Phosphore, die mir die Firma Leppin und Masche lieferte, ferner organische Substanzen, die ich von Kahlbaum bezog. Die Untersuchungen des Abklingens wurden teils bei Zimmertemperatur[2]), teils bei derjenigen der flüssigen Luft angestellt.

I. CaBiNa.

Seine Zusammensetzung: 2 g Sulfid; 0,1 g Na_2SO_4; 0,05 g $Na_2B_4O_7$; 0,05 g $CaFl_2$; 0,00048 g Bi[3]).

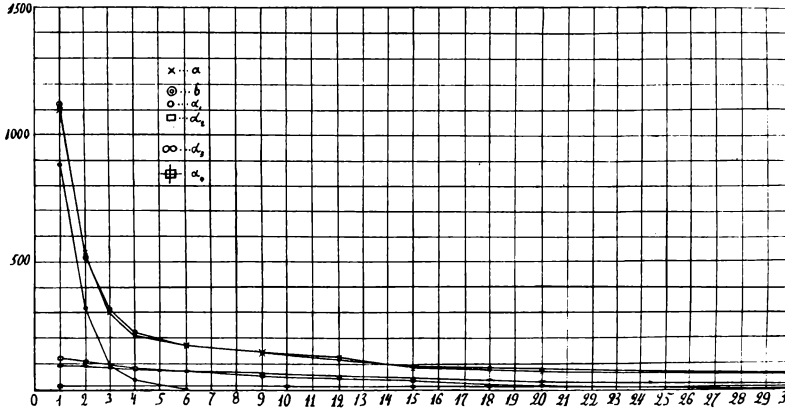


Fig. 4.

Das Emissionsspektrum besteht[4]) aus drei Banden α, β, ν, deren Maxima sind: $\alpha = 445\ \mu\mu$; $\beta = 520\ \mu\mu$; $\nu = 380\ \mu\mu$.

Zunächst wurden die Aufnahmen gemacht, die den Abfall der gesamten Strahlung dieses Phosphors registrieren. Später wurden auch die sogen. „monochromatischen Lichtfilter“ (von der Firma Wratten u. Wainwright, Croydon, England) benutzt, die eine Trennung der Banden gestatteten. Die nach der

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **15**, 225. 1904; Lenard, Ann. d. Phys. **31**, 641. 1910.

[2]) Die Erwärmung der Phosphore durch die Kathodenstrahlen war zu gering, als daß man auf sie Rücksicht zu nehmen brauchte.

[3]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **15**, 659. 1904.

[4]) Pauli, Ann. d. Phys. **34**, 739. 1911.

oben beschriebenen Methode gewonnene Abklingungskurve a des Phosphors ist aus Fig. 4 ersichtlich. Als Abszissen sind abgetragen die Zeit in Sekunden, als Ordinaten die oben definierten Intensitäten (in willkürlichem Maße).

Der erste Teil der Kurve zeigt ein rasches Abnehmen der Intensität, im späteren Verlauf wird ihr Abfall fast geradlinig und erfolgt sehr langsam.

Die gewonnene Kurve läßt sich nicht durch eine Exponentialfunktion ausdrücken, sondern durch die Superposition von mehreren Exponentialfunktionen — ein Verfahren, auf das schon E. Becquerel[1]) hingewiesen hat. Bei CaBiNa genügen 4 Exponentialfunktionen, also:

$$I = Ae^{-\alpha_1 t} + Be^{-\alpha_2 t} + Ce^{-\alpha_3 t} + De^{-\alpha_4 t},$$

wobei I die Intensität des Phosphoreszenzlichtes, t die Zeit in Sekunden, A, B . . . α_1, α_2 . . . u. s. w. Konstante sind. Der Wert der letzteren ist:

$$A = 2385; \quad B = 130; \quad C = 100; \quad D = 25;$$
$$\alpha = 1; \quad \alpha_2 = \tfrac{1}{10}; \quad \alpha_3 = \tfrac{1}{20}; \quad \alpha_4 = \tfrac{1}{300}.$$

In Fig. 4 sind die einzelnen Exponentialkurven durch α_1, α_2, α_3, α_4 gegeben; b gibt die aus der Superposition entstandene Kurve.

Tabelle IV gibt die Werte[2]) der Intensität des Phosphoreszenzlichtes von CaBiNa während 46 Minuten. Die für die ersten 5 Minuten gegebenen Werte sind den photographischen Aufnahmen entnommen, die übrigen sind durch die direkte Beobachtung gewonnen.

Tabelle IV.

t Sekunden	1	2	3	4	6	9	10	12	15	18	20	40
I	1100	540	300	410	170	140	130	120	90	80	70	35
t Minuten	1	2	3	4	5	6	10	20	46			
I	25	15	11	10	9	8	4	1,5	0,37			

In Fig. 6, 8, 9, 10 sind die photographischen Aufnahmen laufend numeriert enthalten. Auf den meisten der Aufnahmen

---

[1]) E. Becquerel, La Lumière I, p. 287.

[2]) Die in Tab. IV und in Fig. 4 gegebenen Intensitäten wurden nach der auf S. 109 entwickelten Theorie ermittelt und der Bequemlichkeit wegen für die Zeitmomente in ganzen Zahlen gegeben.

ist am Anfang außer der Intensität des Phosphoreszenzlichtes auch die des Fluoreszenzlichtes vorhanden.

Im folgenden bedeuten n die Nummer der Kurve[1]), T die Schwingungszeit des Pendels, t die Temperatur, bei der die Substanzen untersucht wurden.

n	Substanz	T	t
1	CaBiNa	1	ca. + 18
2	„ „	$^1/_2$	ca. — 180
3	„ „	$^1/_6$	ca. + 18.

II. CaCuLi.

Ein künstlicher Phosphor nach Lenard. Seine Zusammensetzung[2]): 3 g Sulfid; 0,2 g Li_2SO_4; 0,07 g $CaFl_2$; 0,002 g Cu.

Das Emissionsspektrum[3]) besteht aus 3 Banden α, β, γ, deren Maxima sind: $\gamma = 620\ \mu\mu$; $\alpha = 515\ \mu\mu$; $\beta = 425\ \mu\mu$.

Fig. 6 gibt die photographischen Aufnahmen wieder:

n	Substanz	6 T	t
4	CaCuLi	3	ca. + 18
5	„ „	3	ca. — 180
6	„ „	$1^1/_2$	ca. + 18
7	„ „	3	ca. + 18.

Die mittleren Werte des Intensitätsabfalles bei dieser Substanz gibt Tabelle V.

Tabelle V.

t Zeit nach der Erregung	I beobachtet	I berechnet
$1^1/_2$ Sek.	160	159
3	105	102
$4^1/_2$	80	79
6	60	64
$7^1/_2$	50	53
9	45	46
12	30	29
15	25	27

[1]) Die Nummer der Kurve steht immer am Anfang der betreffenden Kurve, die in einigen Photogrammen von links nach rechts, in anderen dagegen von rechts nach links verläuft.

[2]) Lenard, Ann. d. Phys. **15**, 658, 1904.

[3]) Lenard, Ann. d. Phys. **15**, 253, 1904.

Wie bei dem früher beschriebenen Phosphor, so läßt sich auch bei CaCuLi die gewonnene Abklingungskurve nicht durch eine Exponentialfunktion ausdrücken, sondern durch eine Superposition von drei Exponentialfunktionen:

$$I = 107\, e^{-t} + 120\, e^{-\frac{3}{10} t} + 30\, e^{-\frac{t}{800}}.$$

Die mit Hilfe dieser Formel berechneten Intensitäten des Phosphoreszenzlichtes sind in Tabelle V unter I berechnet gegeben.

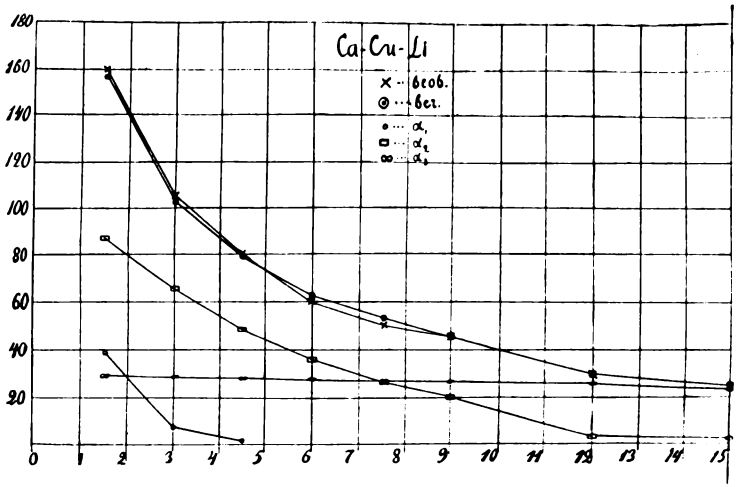


Fig. 5.

In Fig. 5 sind die einzelnen Exponentialkurven durch a_1, a_2, a_3 gegeben; „ber." gibt die aus der Superposition entstandene Kurve; „beob." gibt die aus den Beobachtungen gewonnene Kurve.

III. SrCuLi.

Ein künstlicher Phosphor nach Lenard. Seine Zusammensetzung[1]): 3 g Sulfid, 0,03 g Li_3PO_4; 0,03 g $CaFl_2$; 0,00012 g Cu.

Das Emissionsspektrum besteht aus 2 Banden α und β, deren Maxima sind: $\alpha = 535\ \mu\mu$; $\beta = 465\ \mu\mu$.

---

[1]) Ann. d. Phys. 15, S. 60. 1904.

Fig. 8 gibt die photographischen Aufnahmen wieder:

n	Substanz	6 T	t
8	SrCuLi	3	ca. $+18^0$
9	„ „	$1^1/_2$	ca. $+18^0$.

Die nach oben beschriebener Methode gewonnene Abklingungskurve a des Phosphors ist auf Fig. 7 ersichtlich. Als Abszissen sind die Mittelwerte der Zeit und als Ordinaten die Werte der oben definierten Intensitäten aufgetragen.

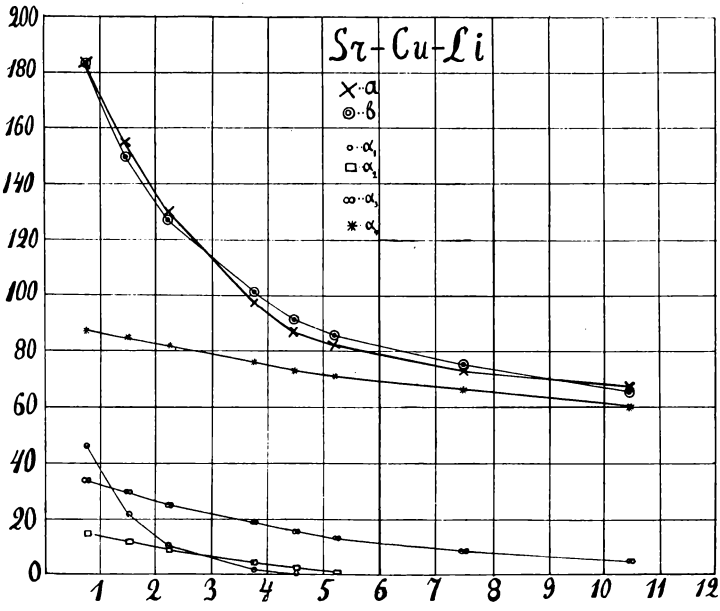


Fig. 7.

Die gewonnene Kurve läßt sich nicht durch eine Exponentialfunktion ausdrücken, sondern durch die Superposition von vier Exponentialfunktionen, also:

$$I = A_1 e^{-\alpha_1 t} + A_2 e^{-\alpha_2 t} + A_3 e^{-\alpha_3 t} + A_4 e^{-\alpha_4 t},$$

wobei $A_1 = 100$; $A_2 = 25$; $A_3 = 40$; $A_4 = 90$;

$\alpha_1 = 1$; $\alpha_2 = \frac{1}{3}$; $\alpha_3 = 0{,}2$; $\alpha_4 = 0{,}04$.

In Fig. 7 sind die einzelnen Exponentialkurven durch α_1, α_2, α_3, α_4 gegeben. b gibt die aus der Superposition entstandene Kurve.

Tabelle VI gibt die Werte der Intensität des Phosphoreszenzlichtes von SrCuLi während 10,5 Sekunden nach der Erregung unter Bezeichnung $I_{beob.}$; $I_{ber.}$ bezeichnet die nach der obigen Formel ermittelten Werte.

Tabelle VI.

t Sek.	0,75;	1,5;	2,25;	3,75;	4,5;	5,25;	7,5;	10,5
$I_{beob.}$	183	155	130	98	87	82	73	67
$I_{ber.}$	183	150	127	102	92	86	75	65

IV. Versuche bei tiefen Temperaturen.

Über die Art der Verwendung der flüssigen Luft wie über Versuche über die Abklingung der einzelnen Banden des Phosphoreszenzlichtes werde ich später näheres berichten. Es zeigte sich, daß der Charakter der Abklingungskurven im großen und ganzen der gleiche ist wie bei gewöhnlicher Temperatur; das Phosphoreszenzlicht klingt aber bei dieser tiefen Temperatur viel langsamer ab als bei Zimmertemperatur, wie aus Tab. VII hervorgeht. Besonders charakteristisch ist das Verhalten von CaCuLi.

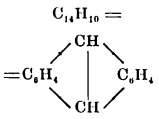
Tabelle VII.

Zeit nach Erregung	CaBiNa		CaCuLi	
	$I_{-180°}$	$I_{+18°}$	$I_{-180°}$	$I_{+18°}$
3	300	300	105	105
6	180	170	88	60
9	150	140	80	45
12	135	120	70	30

V. Verschiedene Substanzen.

Aus einer großen Reihe von untersuchten Substanzen will ich vorläufig nur für die folgenden die Photogramme mitteilen und die Versuchsresultate in Tabelle VIII geben.

Tabelle VIII.

n	Substanz	Zusammensetzung	Emissionsspektrum	6 T	t	Bemerkungen
10	ZnCu[1])	Zinksulfid (mit Zusatze von Cu)	$\alpha = 515\ \mu\mu$ $\gamma = 560\ \mu\mu$	$1^1/_2$	ca. +18	Von Firma Leppin u. Masche (Berlin)
11	CaWr Calcium-Wolframat		Continuirliches Spektrum zwischen 540—400 $\mu\mu$. Intensive blaue Fluoreszenz, grüne Phosphoreszenz	3	ca. +18	Von Firma Gehler (Leipzig) als „Verstärker" für Röntgenschirme eingeführt
12	„ „			$1^1/_2$	„ „	
13	Anthracen	$C_{14}H_{10} =$ 	Banden: 610, 577, 531, 496, 469, 443, 420 (Hagenbach)	$1^1/_2$	ca. +18	Kahlbaum (Adlershof bei Berlin)
14	„		4 Banden 380–450 $\mu\mu$	„	ca. —180	
15	„		(J. Stark)	3	ca. +18	
16	„		„ „	„	ca. —180	
17	Phenathren	$C_{14}H_{10} = \begin{matrix} C_6H_4-CH \\ \vert \quad\quad \Vert \\ C_6H_4-CH \end{matrix}$	17 Banden 298—453 $\mu\mu$ (Stark)	3	ca. +18	„ „
18	Diphenylamin	$C_6H_5-NH-C_6H_5$	Violette Fluoreszenz; blaue Phosphoreszenz	$1^1/_2$	ca. —180	„ „
19	Pentadecylparatolylketon		Weißlich-blaue Fluoreszenz, grüne Phosphoreszenz	$1^1/_2$ —	ca. +18 —	„ „
20	Hydrochinon	$C_6H_4(OH)_2$	Bande 313—450 $\mu\mu$	3	ca. —180	„ „
21	„ „		(J. Stark)	$1^1/_2$	„ „	
22	Aeskulin	$C_{15}H^{16}O_9 + 1^1/_2\ H_2O$	Weißlich-blaue Fluoreszenz, weißliche Phosphoreszenz	3	„ „	„ „
23	Toluidin (para)	$C_6H_4\underset{1}{CH_3}\underset{4}{NH_2}$	Bande 500—580 $\mu\mu$ Grüne Phosphoreszenz	3	„ „	„ „

[1]) Nach P. Lenard soll das Zinksulfid als ZnCu-Phosphor betrachtet werden. Ann. d. Phys. **31**, 652. 1910.

Resultate.

1. Zunächst wird eine neue Methode beschrieben, die unter Anwendung der Elster- und Geitelschen lichtelektrischen Apparatur gestattet, das Abklingen der phosphoreszierenden Substanzen zu verfolgen. Dazu werden die Ausschläge eines Einfadenelektrometers photographisch registriert. Ferner wurde eine automatische Vorrichtung konstruiert, die in gewissen Zeitintervallen das Elektrometer zur Erde ableitet. Diese Vorrichtung gestattet auch wohl die anderen schnell verlaufenden Prozesse, wie die Ausstrahlung radioaktiver Substanzen u. s. w., zu registrieren.

2. Die Methode ist besonders geeignet zur Untersuchung von Substanzen, deren Phosphoreszenzlicht in einigen Sekunden abklingt. Bei größerer Abklingungszeit dürfte die direkte Beobachtung mit der oben erwähnten lichtelektrischen Apparatur vorzuziehen sein. Bei rasch abklingenden, so z. B. bei den untersuchten organischen, Substanzen ist das Phosphoroskop zu verwenden. (Mit Versuchen nach dieser Richtung bin ich beschäftigt.)

3. Die Grenzen der Anwendung dieser Methode liegen in der Empfindlichkeit der Lichtzelle gegen verschiedene Wellenlängen. So versagt sie[1]) z. B. bei dem künstlichen Phosphor BaCuLi, weil sein Phosphoreszenzlicht außerhalb des wirksamen Spektralbereiches liegt.

4. Es wurden die Abklingungskurven des Phosphoreszenzlichtes bei der Kathodolumineszenz der künstlichen Phosphore Ca—Bi—Na, Ca—Cu—Li und Sr—Cu—Li ermittelt.

5. Das zeitliche Abklingen des Phosphoreszenzlichtes bei diesen Substanzen läßt sich durch eine Summe von Exponentialfunktionen wiedergeben.

6. Es wurde das Abklingen des Phosphoreszenzlichtes für diese Phosphore sowie für andere Substanzen bei der Temperatur flüssiger Luft untersucht.

7. Untersucht wurden ferner künstliche Phosphore, wie ZnCu, CaWr, und organische Substanzen, wie Anthracen, Phenathren, Diphenylamin, Pentadecylparatolylketon, Hydrochinon, Aesculin, Toluidin (para).

---

[1]) Das gilt nur für die von mir verwendete Kaliumzelle.

8. Die gewonnenen Abklingungskurven gelten nur für die Erregung der phosphoreszierenden Substanzen durch Kathodenstrahlen.

Bei der Photolumineszenz verläuft das Abklingen wegen der anderen Art der Erregung in abweichender Weise. Bei der Kathodolumineszenz handelt es sich um eine gute Ausbildung des sogen. „Momentanprozesses“ des Abklingens.

Vorstehende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Erlangen ausgeführt.

Den Herren Geheimrat Prof. Dr. E. Wiedemann, Prof. Dr. R. Reiger, Dr. J. Würschmidt und vor allem Herrn Dr. J. Frank möchte ich meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

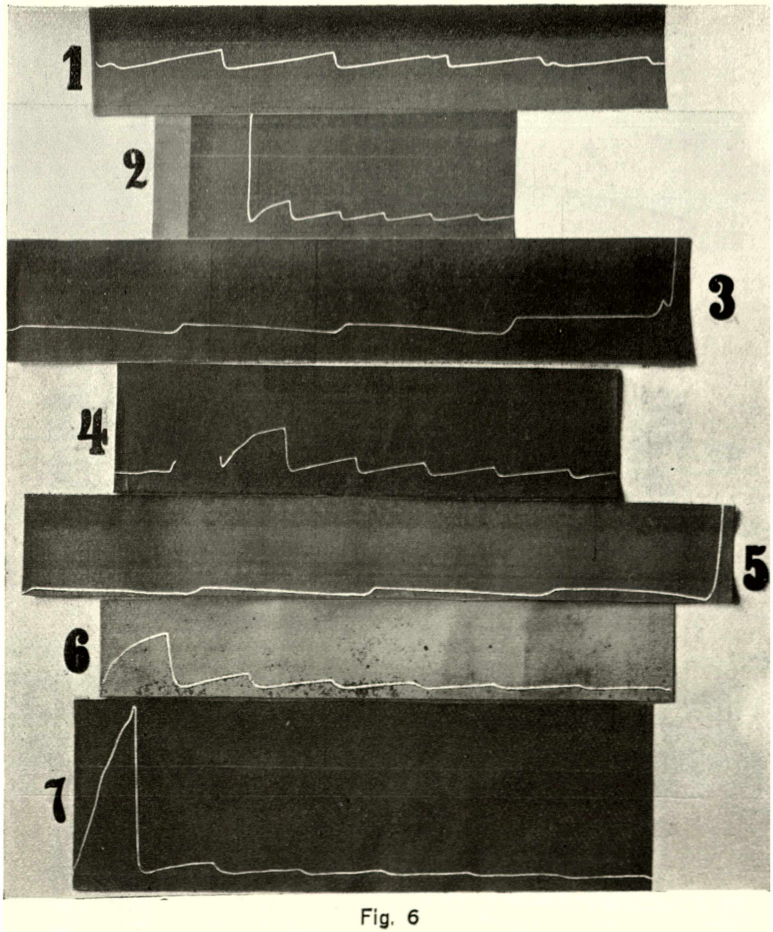


Fig. 6

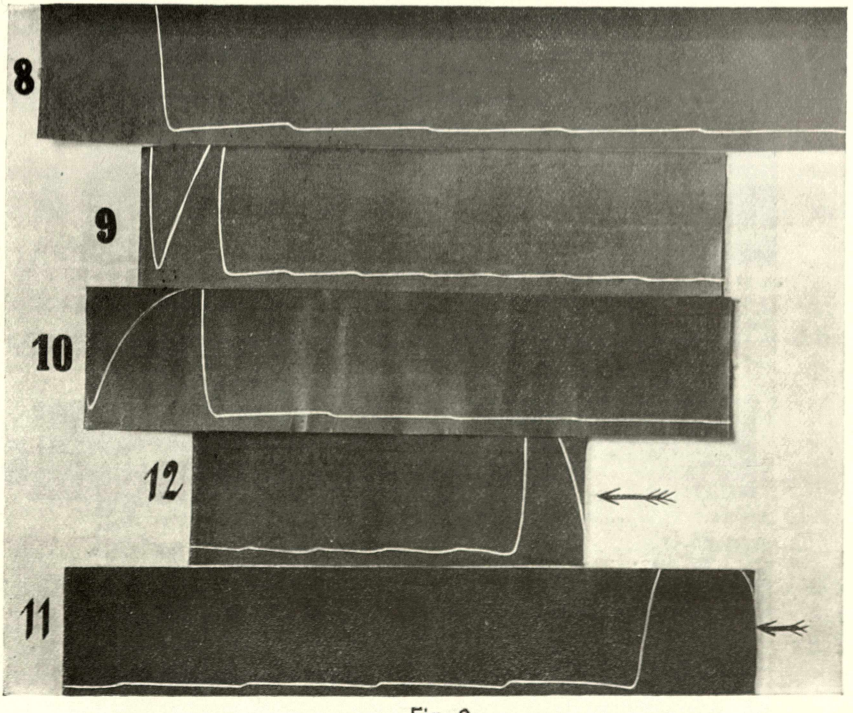


Fig. 8

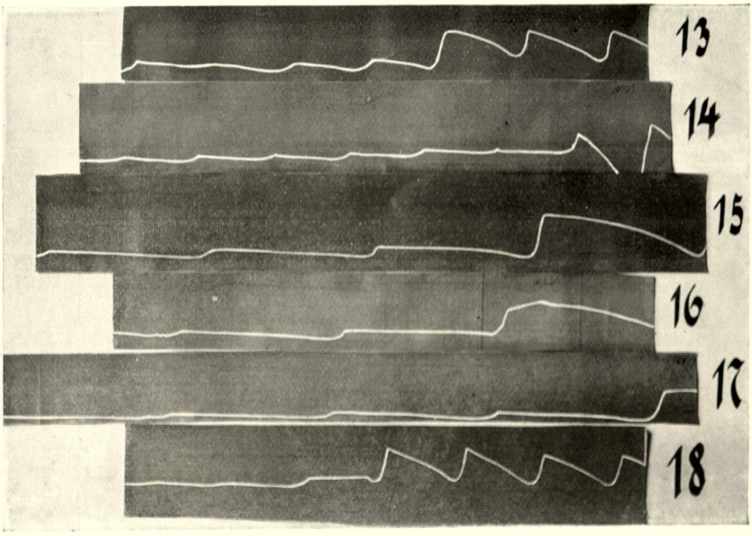


Fig. 9

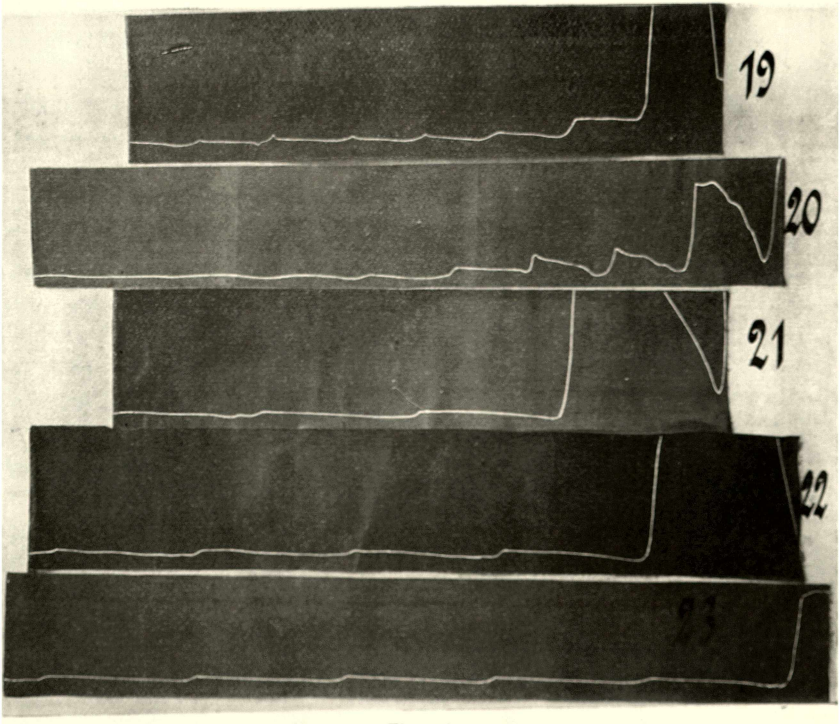


Fig. 10

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: 1913

Band/Volume: 45

Autor(en)/Author(s): Pospielow Alexander

Artikel/Article: Über eine lichtelektrische Methode zur Untersuchung des Phosphoreszenzlichtes und ihre Verwendung bei einigen organischen Substanzen und künstlichen Phosphoren. 100-118