

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XVI. Jahrgang 1886.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1887.

In Commission bei G. Franz.

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften.

Mathematisch-physikalische Classe.

Sitzung vom 6. November 1886.

Herr E. Lommel theilt mit:

„Beobachtungen über Phosphorescenz.“

Nach den Methoden, welche ich in einer früheren Abhandlung¹⁾ bereits beschrieben habe, wurde eine Reihe mit verschiedenen Farben phosphorescirender Substanzen, bezogen von Herrn Dr. Schuchardt in Görlitz, untersucht.

Ueber die Darstellungsweise der Präparate konnte ich nichts näheres erfahren; doch geben die Bezeichnungen, welche den Proben seitens der Bezugsquelle beigeschrieben waren, wenigstens über ihre chemische Beschaffenheit im allgemeinen Aufschluss. Da das optische Verhalten der Präparate mit diesen Angaben in Uebereinstimmung war, so schien mir ein Zweifel an deren Zuverlässigkeit nicht gerechtfertigt zu sein.

Die Präparate, weisse Pulver (Nr. 2 und 11 etwas röthlich, Nr. 3, 5, 13 bis 16 etwas gelblich), waren wie folgt bezeichnet:

1) Lommel, Spectroskop mit phosphorescirendem Ocular; Beobachtungen über Phosphorescenz. Sitzungsber. der k. b. Akad. d. Wiss. 13. p. 408. 1883. Wied. Ann. 20. p. 847. 1883.

1) Hellhimmelblau	Ca S 15.	9) Purpurrosa	Ca S 8.
2) Hellrosa	Ca S 16.	10) Rosa 0	Ca S 4.
3) Hellblau 3	Ca S 5.	11) Rosenroth 00—0	Ca S 12.
4) Blau 2	Ca S 13.	12) Orange 12	Ca S 2.
5) Grünlichblau 5	Ca S 7.	13) Grün 8	Sr S 1.
6) Blaugrün 5—6	Ca S 11.	14) Gelb 8—9	Sr Sb S 14.
7) Violett 1	Ca S 3.	15) Gelb 9	Sr Sb S 10.
8) Lila 0—1	Ca S 9.	16) Goldgelb 10	Sr Sb S 6.

Hienach sind die 12 ersten Substanzen als Schwefelcalcium, die übrigen als Schwefelstrontium bezeichnet, von welchen wieder die drei letzten unter Zusatz von Schwefelantimon zubereitet zu sein scheinen. Die Farbenangaben beziehen sich auf den Farbenton des Phosphoreszenzlichts, den jedes Präparat nach frischer Belichtung im Dunkeln zeigt. Die Ordnungsnummern sind von mir hinzugefügt; im folgenden werden die einzelnen Substanzen durch Nennung ihrer Phosphoreszenzfarbe und Beifügung der Ordnungsnummer oder auch blos durch die letztere citirt werden.

Wie aus diesen Angaben ersichtlich ist, zeigen die als Schwefelcalcium bezeichneten Substanzen die verschiedensten Phosphoreszenzfarben von Roth bis Violett. Man weiss, dass diese Verschiedenheit der Farbentöne nicht durch die chemische Zusammensetzung des Präparates, sondern durch Umstände, welche die Darstellung begleiten, bedingt wird, z. B. durch die Natur und physikalische Beschaffenheit der Calciumverbindung, von welcher man bei der Darstellung ausging, von der Höhe der Temperatur, welcher das Präparat ausgesetzt war, und vielleicht noch von anderen Bedingungen, welche sich der Wahrnehmung und Kontrolle entziehen und anscheinend geringfügig und zufällig sind.

Wenn nun auch auf den ersten Blick die Beschaffenheit des ausgestrahlten Lichtes nicht, wie bei den fluorescirenden Körpern, von der chemischen Zusammensetzung (von dem inneren Bau des Moleküls), sondern von äusseren Umständen

in anscheinend regelloser Weise abzuhängen scheint, so drängt sich doch die Frage auf, ob nicht vielleicht doch das ausgestrahlte Phosphorescenzlicht bei spectraler Analyse Merkmale zeige, welche allen Präparaten gleicher chemischer Zusammensetzung (z. B. allen Schwefelcalciumsorten) gemeinsam sind.

Diese Untersuchung wurde nach der bereits früher beschriebenen Methode vorgenommen. Als erregendes Licht diente Sonnen- oder elektrisches Licht, welches durch zwei blaue und zwei violette Gläser und eine Lösung von schwefelsaurem Kupferammonium gegangen war, und nur noch die schwach leuchtenden brechbaren Strahlen etwa von $F\frac{1}{2}G$ an nebst den ultravioletten Strahlen enthielt. Das phosphorescirende Pulver befand sich in einem kleinen cylindrischen Gefäße aus Glimmer, auf dessen Wandung das einfallende Licht mittels einer Linse concentrirt wurde. Auf den so erzeugten phosphorescirenden Lichtfleck wurde das Spaltrohr des Spectroskops gerichtet. Da das Spectrum des weniger brechbaren Phosphorescenzlichts über dasjenige des erregenden Lichtes, welches theils durch Spiegelung an der Glimmerwand, insbesondere aber durch Diffusion an dem weissen Pulver in das Spectroskop eindringt, nur wenig übergreift, so konnte das Phosphorescenzlicht schon während der Bestrahlung beobachtet werden, was desshalb von Belang ist, weil das Phosphorescenzlicht, wie ich früher gezeigt habe, während der Bestrahlung nicht nur weit lichtstärker, sondern oft auch anders zusammengesetzt ist als nachher, indem nach der Insolation gewisse Theile desselben rascher abklingen als andere.

Die Ablesungen an der (Bunsen'schen) Skala des Spectroskops wurden durch graphische Interpolation auf Wellenlängen reducirt. Die Curve, durch welche diese Reduction bewirkt wurde, konnte durch Rechnung auch in das ultraroth und in das ultraviolette Gebiet fortgesetzt werden, was

für die folgenden auch auf diese Spectralgebiete sich erstreckenden Untersuchungen erforderlich war. Wie dies geschah, ergibt sich aus der folgenden Auseinandersetzung.

Der Steinheil'sche Spectralapparat, welcher bei diesen wie bei den früheren Untersuchungen gebraucht wurde, enthielt ein Flintprisma von $59^{\circ} 46'$ brechendem Winkel, das auf dem Tischchen des Apparates so fixirt war, dass die Fraunhofer'sche Linie A sich im Minimum der Ablenkung befand. Es wurden zunächst für dieses Prisma die Brechungscoefficienten der Linien A bis H, welche in der unten folgenden Tabelle angegeben sind, spectrometrisch bestimmt. Aus den hiedurch bekannten Ablenkungen eines jeden Strahles ergab sich alsdann der Winkelwerth eines Theilstrichs der Skala zu $1' 45''$, so dass nun rückwärts für jeden Theilstrich die zugehörige Ablenkung angegeben und daraus der entsprechende Brechungscoefficient berechnet werden konnte. So ergaben sich z. B. die in der folgenden Tabelle aufgeführten Brechungscoefficienten für die Theilstriche 51, 57 und 63 ($D = 100$), welche nach der bereits citirten früheren Arbeit die Grenzen der dunkeln Streifen im Ultraroth angeben, die durch die auslöschende Wirkung dieser Strahlen auf den dort besprochenen phosphorescirenden Substanzen hervorgerufen werden.

Für eben diese Grenzen habe ich aber daselbst auch die Wellenlängen mittels Beugungsgitter bestimmt ($\lambda = 0,942$; $0,861$; $0,804$), so dass ausser für das leuchtende Spectrum auch noch für diese drei Stellen im Ultraroth sowohl die Wellenlängen als auch die Brechungscoefficienten jenes Prismas bekannt sind. Die oben erwähnte Interpolationscurve konnte demnach (und zwar auch ohne Kenntniss der Brechungscoefficienten) rein empirisch ins Ultraroth wenigstens bis zur Wellenlänge $0,942$ weitergeführt werden.

Nun habe ich früher¹⁾ dargethan, dass die Dispersionsformel mit vier Constanten (λ_0^2 , a, b, c):

$$n^2 - 1 = \frac{a + b\lambda^2 + \frac{c}{\lambda^2}}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}$$

nicht nur im sichtbaren Spectrum, sondern auch weit in's Ultraviolett hinein (für Kalkspath) die Dispersion mit grosser Treue darstellt. Später hat Herr Wüllner²⁾ gezeigt, dass diese Formel schon mit drei Constanten, (wenn man die sehr kleine vierte c weglässt), nämlich die Formel:³⁾

$$n^2 - 1 = \frac{a + b\lambda^2}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}$$

auch im Ultraroth die Messungen von Mouton⁴⁾ und Langley⁵⁾ mit hinreichender Genauigkeit wiedergibt.

Wie die folgende Tabelle erkennen lässt, wird dieses Ergebniss auch durch die Messungen an dem hier vorliegenden Flintglas bestätigt. Die erste Columnne dieser Tabelle enthält die Theilstriche der Spectroskopskala, die zweite die

1) Lommel, über das Dispersionsgesetz. Wied. Ann. 13. p. 357. 1881.

2) Wüllner, Ausdehnung der Dispersionstheorie auf die ultrarothern Strahlen. Sitzungsber. der k. b. Ak. d. W. 14. p. 245. 1884. Wied. Ann. 23. p. 306. 1884.

3) Die Formel Wüllner's

$$n^2 - 1 = -P\lambda^2 + Q \frac{\lambda^4}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

ist in der That mit der obigen identisch, und diese geht in jene über, wenn man:

$$\lambda_0^2 = \lambda_m^2, \quad a = P\lambda_m^2, \quad Q - P = b$$

schreibt.

4) Mouton, Comptes Rendus. 88. p. 1078 und 1189. 1879.

5) Langley, American Journal of Science. 27. 1884.

Fraunhofer'schen Linien und die Wellenlängen, die dritte die beobachteten, die vierte die nach vorstehender Formel berechneten Brechungscoefficienten, die letzte die Unterschiede zwischen Beobachtung und Rechnung in Einheiten der vierten Decimale. Die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Werthe der Constanten sind am Kopfe der Tabelle angegeben.

$$\lambda_0 = 0,12969 \quad a = 1,53229 \quad \log b = 7,0718084 - 10$$

Theil- striche	λ	n beobachtet	n berechnet	D
51	0,942	1,6008	1,6009	— 1
57	0,861	1,6026	1,6027	— 1
63	0,804	1,6045	1,6044	+ 1
67	A 0,7604	1,6061	1,6059	+ 2
78	B 0,6867	1,6093	1,6092	+ 1
84	C 0,6562	1,6111	1,6109	+ 2
100	D 0,5889	1,6157	1,6158	— 1
121	E 0,5269	1,6221	1,6222	— 1
140	F 0,4861	1,6277	1,6279	— 2
178	G 0,4307	1,6386	1,6387	— 1
212	H 0,3968	1,6482	1,6480	+ 2

Da sich jene Formel hienach sowohl im Ultraviolett als auch im Ultraroth, soweit hier zusammengehörige Messungen von Brechungscoefficienten und Wellenlängen vorliegen, mehrfach bewährt hat, so scheint es erlaubt, dieselbe zu benutzen, um die Graduirung der Spectroskopskala nach Wellenlängen auch in diese unsichtbaren Gebiete des Spectrums hinein fortzusetzen. Da nämlich zu jedem Theilstrich der Skala der zugehörige Brechungscoefficient ermittelt werden kann, so lässt sich die entsprechende Wellenlänge aus obiger Formel berechnen. Von dieser theoretischen Graduirung der Spectroskopskala wurde übrigens bei den folgenden Untersuchungen nur wenig Gebrauch gemacht, da sich die

meisten Messungen in dem empirisch festgestellten Gebiete der Skala bewegen.

Wir kehren nach dieser die Graduirung des Spectralapparates betreffenden Abschweifung zurück zur Analyse des Phosphorescenzlichts.

Als besonders ausgezeichnet stellte sich dar das Phosphorescenzspectrum¹⁾ der Substanz Nr. 1. „Hellhimmelblau,“ derselben Substanz, welche unter der Bezeichnung „himmelblaues Schwefelcalcium“ bereits in der früheren Abhandlung beschrieben wurde. Das Spectrum ihres Phosphorescenzlichtes erstreckt sich während der Bestrahlung von $\lambda = 0,650$ bis $\lambda = 0,428$ (von Roth bis Violett, etwa von C bis G); es erscheint durch zwei Minima der Lichtstärke, ein sehr dunkles im Grüngelb bei $\lambda = 0,545$, und ein sehr schwaches undeutliches etwa bei $\lambda = 0,480$ (hinter F) in drei Theile zerlegt. Das Maximum (I) des ersten Theils, welcher sich als ein von dem übrigen Spectrum scharf abgetrennter heller Streifen darstellt, liegt im Gelb bei $\lambda = 0,584$; der zweite von $\lambda = 0,530$ bis $\lambda = 0,490$ (etwa von E bis F) sehr lichtstarke Theil hat sein Maximum (II) im Grün bei $\lambda = 0,517$ (b); das Maximum (III) des dritten Theils, welcher von $\lambda = 0,470$ bis $\lambda = 0,440$ sehr hell ist, liegt im Blau bei $\lambda = 0,462$. Die Reihenfolge der Maxima hinsichtlich ihrer Helligkeit ist während der Einwirkung des Lichtes (I), (II), (III). Nach Aufhören der Bestrahlung sinkt der erste aus Roth und Gelb bestehende Streifen rasch zu sehr geringer Lichtstärke herab und verschwindet bald, während das übrige aus Grün und Blau bestehende Spectrum von $\lambda = 0,530$ bis $0,440$ noch lange mit langsam abnehmender Lichtstärke fort-

1) Als „Phosphorescenzspectrum“ bezeichnen wir das Spectrum des Phosphorescenzlichts, als „phosphorescirendes Spectrum“ das auf der phosphorescirenden Substanz entworfene Spectrum, welches die Einwirkung der verschiedenen Strahlengattungen auf diese zur Anschauung bringt.

leuchtet. Die Helligkeitsfolge der Maxima ist jetzt (II), (III), (I), wobei (II) und (III) fast gleich lichtstark erscheinen, (I) dagegen viel schwächer und nur anfangs sichtbar ist. Aus diesem Verhalten des Phosphoreszenzspectrums erklärt es sich, warum diese Substanz unmittelbar nach der Belichtung, da noch Gelb in ihrem Phosphoreszenzlicht enthalten ist, entschieden grünlichblau leuchtet und erst später himmelblau wird.

Das mit Nr. 2 „Hellrosa“ bezeichnete Schwefelcalcium zeigt in seinem Phosphoreszenzspectrum während der Beleuchtung dieselben drei Maxima der Lichtstärke wie das vorige, dagegen sind die ebenfalls an denselben Stellen wie vorhin auftretenden Minima, auch das erste bei $\lambda = 0,545$, nur schwach ausgeprägt. Das erste während der Bestrahlung lichtstärkste Maximum verschwindet nach Abschluss des erregenden Lichts zwar ebenfalls rascher als das dritte, jedoch verhältnissmässig weniger rasch als bei der vorigen Substanz, und wird durch das zweite an Raschheit des Abklingens bald überholt. Daher kommt es, dass bei diesem Körper das Phosphoreszenzlicht im Dunkeln zuerst gelblichgrün, dann grünlichblau und endlich bläulichviolett erscheint. Seine Phosphoreszenz ist übrigens bedeutend weniger lichtstark als die der vorigen Substanz.

Das Schwefelcalcium Nr. 3 „Hellblau“, welches ebenfalls in der früheren Abhandlung schon angeführt ist, zeigt während der Bestrahlung ein Phosphoreszenzspectrum, das zwar auch von Roth bis Violett (etwa von C bis G) sich erstreckt, jedoch nur zwei Maxima, im Grün und im Blau, aufweist, von welchen das letztere das lichtstärkere ist. Diese Maxima liegen an denselben Stellen, wie die Maxima (II) und (III) der beiden vorigen Substanzen, nämlich bei $\lambda = 0,517$ und $\lambda = 0,462$; zwischen ihnen ist ein sehr schwaches Minimum bei $\lambda = 0,480$ angedeutet. Nach Abschluss der Beleuchtung verschwindet der roth-gelb-grüne Theil des Spectrums rasch.

während der blaue Theil mit langsam abnehmender Lichtstärke noch lange Zeit sichtbar bleibt, und die prachtvoll hellblaue Phosphorescenz dieses Körpers bedingt.

Ganz ähnlich wie diese Substanz verhält sich der Balmain'sche Phosphor, nur dass das Maximum (II) dem Maximum (III) an Lichtstärke ungefähr gleichkommt, und nach der Belichtung etwas weniger rasch abklingt, so dass die Phosphorescenzfärbefangs etwas mehr ins Grünliche zieht.

Auch Nr. 4 „Blau“ zeigt die nämlichen beiden Maxima (II) und (III), das erste schwächer und rasch abklingend; Phosphorescenz schön blau.

Nr. 5 „Grünlichblau“ besitzt bei gleicher Erstreckung des Phosphorescenzspectrums (von C bis G) nur ein einziges Maximum, nämlich das grüne (II; $\lambda = 0,517$); nach Abschluss des einfallenden Lichts bleibt das Spectrum noch lange sichtbar von $\lambda = 0,630$ bis $0,450$. Phosphorescenz sehr hell grünlichblau.

Hievon kaum verschieden ist Nr. 6 „Blaugrün“, nur dass das Spectrum nach beendeter Erregung, unter Festhaltung des Maximums (II), etwas rascher abklingt. Die Phosphorescenz ist übrigens sehr stark, hell blaugrün.

Die Schwefelcalciumsorten Nr. 7 bis 11 haben mit einander das Merkmal gemeinsam, dass ihrem Phosphorescenzspectrum das Maximum (II) gänzlich fehlt, und durch einen dunklen Zwischenraum ersetzt ist, welcher das, übrigens wie bei den vorigen von C bis G reichende, Spectrum in eine weniger brechbare roth-gelb-grüne Hälfte mit dem Maximum (I; $\lambda = 0,584$) und in eine blauviolette Hälfte mit dem Maximum (III; $\lambda = 0,462$) spaltet. Jene erste Partie ist während der Belichtung viel heller als die zweite; nach Abschluss des Lichtes aber sinkt ihre Lichtstärke bei den Sorten Nr. 7 bis 9 schnell unter diejenige der zweiten Partie (Maximum III) herab und verklingt viel rascher als diese. Bei den Sorten Nr. 10 und 11 erscheint nach Aufhören der Bestrahlung

die erste Partie etwa gleich lichtstark wie die zweite, und erlischt mit dieser fast gleichzeitig. Diesem Verhalten seines Spectrums entsprechend erscheint das Phosphoreszenzlicht bei Nr. 10 und 11 zuerst mehr orangeroth resp. fleischfarben, und erst später rosenroth. Die oben beschriebene Substanz Nr. 2 „Hellrosa,“ bei welcher das grüne Maximum noch schwach vorhanden ist, bildet ein Mittelglied zwischen Nr. 1 und den Substanzen der gegenwärtigen Gruppe.

An diese Gruppe schliesst sich endlich noch an das orange phosphorescirende Schwefelcalcium Nr. 12, bei welchem sowohl während als nach der Bestrahlung nur die roth-gelb-grüne Partie des Phosphoreszenzspectrums mit dem Maximum (I) wahrzunehmen ist.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass alle Schwefelcalciumsorten, so mannigfaltig auch die Farbentöne ihres Phosphoreszenzlichtes sein mögen, dennoch darin übereinstimmen, dass das von ihnen ausgestrahlte Licht drei Maxima der Lichtstärke zeigt, welche für alle Schwefelcalciumpräparate an denselben Stellen des Spectrums liegen; sie unterscheiden sich nur dadurch von einander, dass diese Maxima bei den verschiedenen Sorten verschieden stark entwickelt sind, so zwar, dass eines oder zwei derselben auch ganz fehlen können. Durch die verschiedene relative Ausbildung dieser drei Maxima der Emission wird die verschiedene Farbenmischung des ausgestrahlten Phosphoreszenzlichtes bedingt.

Es lassen sich hienach die beobachteten Schwefelcalciumsorten in folgende fünf Gruppen ordnen:

- 1) Alle drei Maxima (I, II, III) vorhanden; Nr. 1 und 2. Phosphoreszenzfarbe weisslich blau (himmelblau) oder bläulichviolett.
- 2) Vorhanden Maximum (II) und (III); (I) fehlt: Nr. 3, 4 und die Balmain'sche Leuchtfarbe. Phosphoreszenz blau.

- 3) Nur Maximum (II) vorhanden: Nr. 5 und 6. Phosphorescenz grünblau.
- 4) Vorhanden die Maxima (I) und (III), (II) fehlt: Nr. 7 bis 11. Phosphorescenz violett bis rosenroth. Nr. 2 bildet den Uebergang zwischen Nr. 1 und dieser Gruppe.
- 5) Nur Maximum (I) vorhanden: Nr. 12. Phosphorescenz orange.

Geringere Uebereinstimmung in der Zusammensetzung ihres Phosphorescenzlichts zeigten die seitens der Bezugsquelle als Schwefelstrontiumsorten bezeichneten Präparate Nr. 13 bis 16. Ihre Emissionsspectren während und nach der Bestrahlung besitzen nur ein Maximum der Lichtstärke, welches bei Nr. 13 im Grün ($\lambda = 0,542$), bei Nr. 14 im Gelbgrün ($\lambda = 0,556$), bei Nr. 15 und 16 im Gelb ($\lambda = 0,578$) auftrat. Während der Belichtung erstreckt sich das Spectrum bei Nr. 13, 14, 15 von $\lambda = 0,646$ (Roth) bis $\lambda = 0,470$ (Blau), bei Nr. 16 dagegen war das Roth schon von $\lambda = 0,678$ an wahrnehmbar. Nach Abblendung des erregenden Lichtes verkürzen sich die Spectra, indem sie rasch zu geringerer Lichtstärke herabsinken, von beiden Enden her, wobei zugleich das Maximum bei Nr. 14 und 15 mehr gegen das brechbarere Ende hin zu rücken schien, was aber wegen des raschen Abklingens nicht mit Sicherheit constatirt werden konnte.

Als unzweifelhaft aber ergibt sich, dass das Emissionsspectrum der Schwefelstrontiumsorten von demjenigen des Schwefelcalciums so wesentlich verschieden ist, dass Schwefelstrontium und Schwefelcalcium, auch wenn der Farbenton ihres Phosphorescenzlichtes gleich oder ähnlich erscheinen sollte, spectroscopisch leicht zu unterscheiden sind.

In der bereits mehrfach citirten früheren Abhandlung habe ich gezeigt, dass sich die dort untersuchten Schwefelcalciumsorten hinsichtlich der zuerst anfachenden und dann auslöschenden Wirkung der weniger brechbaren, insbesondere

der ultrarothten, Strahlen (oder überhaupt bei Erwärmung) verschieden verhalten, was die Dauer der Anfachung und den Verlauf der Auslöschung ihrer Phosphorescenz anlangt. Mittels der daselbst näher beschriebenen Beobachtungsmethode (Spectroskop mit phosphorescirendem Ocular) wurden nun auch die hier besprochenen Substanzen nach dieser Richtung untersucht, nachdem von jeder derselben in der dort angegebenen Weise ein in das Ocular des Spectralapparats einzuschiebendes phosphorescirendes Schirmchen hergestellt war. Das einfallende Licht ging bei diesen Versuchen, um die hellsten Strahlen abzublenzen, durch rothes oder durch rothes und blaues Glas. Bei den Schwefelcalciumsorten Nr. 7 bis 12 war das Aufleuchten der vorher durch Tageslicht schwach erregten Substanz, welches dem Dunkelwerden vorhergeht, sehr schwach und von so kurzer Dauer, dass es in der Regel nur während der Bestrahlung wahrzunehmen war, und unmittelbar nach Aufhören derselben unter Zurücklassung des dunklen Spectralbildes verschwand. Auch bei Nr. 2 und 3 dauert das angefachte Licht, heller als bei den vorigen, nur kurze Zeit, ist aber nach Ablendung der einfallenden Strahlen noch deutlich wahrnehmbar. Besser wirkt Nr. 4, sowie die Balmain'sche Leuchtfarbe, noch besser Nr. 1: das angefachte Licht ist bei diesen Substanzen schön hell und leuchtet im Dunkeln noch einige Minuten fort. Sehr hell und langdauernd ist das Aufleuchten bei Nr. 6; alle anderen Substanzen werden aber in dieser Hinsicht übertroffen durch Nr. 5; bei dieser Sorte dauert das Leuchten während der Einwirkung der ultrarothten Strahlen stundenlang an, und bleibt nach Aufhören der (nicht zu starken) Bestrahlung allmählig abklingend noch 15 bis 20 Minuten sichtbar, um dann erst dem nachfolgenden dunklen Spectralbild auf hellem Grunde Platz zu machen. Es ist daher diese Substanz, welche ich verwende, um in der bereits früher beschriebenen Weise das ultrarothte Gebiet des Spectrums hell in bläulich-

grüner Farbe neben dem rothen Ende des gleichzeitig sichtbaren Farbenspectrums objectiv darzustellen.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass ein starkes Aufleuchten von erheblicher Dauer nur jene Schwefelcalciumsorten auszeichnet, in deren Emissionsspectrum das grüne Maximum (II) gut entwickelt und dauernd vorhanden ist.

Mag das Aufleuchten durch Anfachung von kurzer oder von längerer Dauer sein, so treten bei allen Schwefelcalciumsorten im angefachten Spectrum die nämlichen beiden schon früher beschriebenen Maxima der Lichtstärke als helle Streifen hervor, von welchen der erste hellere von $\lambda = 0,942$ bis $\lambda = 0,861$, der zweite weniger helle von $\lambda = 0,804$ bis $\lambda = 0,725$ reicht. Das angefachte Licht zeigt im allgemeinen den Farbenton des direct erregten Phosphorescenzlichts, bei den blau phosphorescirenden Substanzen jedoch mit einem entschiedenen Stich ins Grünliche.

Ebenso entwickelt sich nach Aufhören der Bestrahlung bei allen diesen Substanzen das nämliche dunkle Spectralbild, je nach der Dauer des Anfachungsstadiums mehr oder weniger rasch; in demselben, welches etwa von $\lambda = 1,07$ im Ultraroth bis über F ($\lambda = 0,486$) hinaus als dunkles Band auf dem schwach leuchtenden Grund des phosphorescirenden Schirmchens sich hinstreckt, treten die Gegenbilder jener beiden hellen Streifen nunmehr als entsprechend dunklere Streifen mehr oder weniger deutlich hervor, sehr verwaschen und undeutlich bei Nr. 5 bis 12, sehr deutlich bei Nr. 4 und dem Balmain'schen Phosphor, am nettesten aber schärfsten bei Nr. 3.

Die vier Schwefelstrontiumsorten (Nr. 13 bis 16) zeigten nur schwaches und kurzdauerndes Aufleuchten, welches sehr bald nach Abschluss der einfallenden Strahlen einer Verdunkelung wich, die vom Ultraroth mit einem Maximum im

äussersten Roth bis etwas über F hinaus reichte, ohne dass dunkle Streifen wahrzunehmen waren.

Mit Hilfe des phosphorescirenden Oculars wurden nun noch die Phosphorescenz erregenden Strahlen ermittelt, indem das auf den Schirmchen sich zeigende „phosphorescirende Spectrum“ beobachtet wurde. Da das Phosphorescenzlicht bekanntlich durch die brechbareren Strahlen etwa von F an, insbesondere auch durch ultraviolette Strahlen erregt wird, in dem durch ein Flintprisma gegangenen Lichte aber die letzteren sehr geschwächt sind, so wurde bei dieser Beobachtungsreihe das Flintprisma des Spectroskops durch ein Quarzprisma von 60° ersetzt, bei welchem die optische Axe senkrecht stand zur Halbirungsebene des brechenden Winkels. Das Prisma war in der Stellung der kleinsten Ablenkung für die Linie D auf dem Tischchen des Spectroskopes befestigt, die Skala mit dem Theilstriche 100 auf die Linie D eingestellt. Die Angaben der Skala wurden graphisch auf Wellenlängen reducirt, im sichtbaren Spectrum durch unmittelbare Ablesung der Fraunhofer'schen Linien, im ultravioletten Gebiet mit Hilfe der von Mascart gegebenen Brechungscoefficienten des ordentlichen Strahles im Quarz und der zugehörigen Wellenlängen; denn da der Winkelwerth eines Theilstrichs ($1' 45''$) bekannt war, konnte für jeden Brechungscoefficienten der zugehörige Theilstrich mittels des Brechungsgesetzes berechnet werden. Die Graduirung war hiemit auf durchaus empirischem Wege durchgeführt, obwohl sie auch theoretisch mittels der obigen Dispersionsformel, deren Giltigkeit auch für den Quarz von Hrn. Wüllner nachgewiesen worden ist, hätte bewirkt werden können.

Die Glaslinsen des Collimators und des Fernrohrs mussten beibehalten werden, da passende Quarzlinsen nicht zu Gebote standen. Es war aber durch das Quarzprisma wenigstens erreicht, dass die ultravioletten Strahlen beträchtlich intensiver waren, als bei Anwendung eines Glasprismas. Ich

überzeugte mich ferner noch, dass, wenn das Spectrum auf den phosphorescirenden Substanzen mittels Quarzlinse und Quarzprisma entworfen wurde, die Erscheinung von der im Spectroskop mit Quarzprisma beobachteten nicht merkbar abwich.

Da während der Bestrahlung der von den sichtbaren (blauen und violetten) Strahlen erregte Theil des phosphorescirenden Spectrums von jenen überlagert wird und nur durch sie gleichsam hindurchschimmert, so dass nur der von den ultravioletten Strahlen erregte Theil unvermischt zur Wahrnehmung gelangt, so wurden die folgenden Beobachtungen, um das ganze phosphorescirende Spectrum überblicken zu können, sämmtlich kurz nach Abschluss des erregenden Lichtes angestellt.

Bei allen Schwefelcalciumsorten erstreckt sich die Erregung etwa von $\lambda = 0,490$ (vor F) bis $\lambda = 0,345$ (Linie O). Durch ein Minimum bei $\lambda = 0,390$ (etwas jenseits H) wird diese leuchtende Strecke in zwei Partien zerfällt, deren erstere ihr Maximum der Lichtstärke bei $\lambda = 0,430$ (etwa bei G), deren letztere das ihrige bei $\lambda = 0,360$ (Linie N) zeigt. Bei Nr. 1 und 4 besitzt das erregte Licht in seiner ganzen Erstreckung denselben Farbenton, dort grünlich hellblau, hier blau; bei Nr. 3, 5 und 6 dagegen erscheint nur der erste Theil blau, der zweite dagegen grün, und zwar schon vor dem Minimum mit dieser Farbe beginnend. Bei Nr. 2 sowie bei Nr. 7 bis 12 ist das Minimum ganz dunkel, und scheidet das Spectrum in zwei durch diesen dunklen Zwischenraum weit getrennte und völlig verschieden, doch jeder für sich gleichmässig, gefärbte Theile; bei allen diesen Substanzen ist nämlich die zweite von den ultravioletten Strahlen erregte Partie (Maximum $\lambda = 0,360$) orange, die erste dagegen, welche von den blauen und violetten Strahlen hervorgerufen wird (Maximum $\lambda = 0,430$), violett (bei Nr. 7, 8, 9), oder blau (Nr. 2, 10, 11), oder grünlichblau (Nr. 12). Bei Nr. 7,

8 und 9 ist der orangefarbene zweite Theil lichtschwächer als der erste violette und verklingt rascher als dieser; bei Nr. 2, 10 und 11 sind beide Theile etwa gleichhell, und veeschwinden etwa gleichzeitig; bei Nr. 12 ist der orangefarbene zweite Theil der kräftigere und länger dauernde.

Es ergibt sich also die bemerkenswerthe Thatsache, dass bei diesen Substanzen die weniger brechbaren Strahlen des ausgestrahlten Phosphorescenzlichts grade durch die brechbaren des erregenden Lichts hervorgerufen werden.

Bei den Schwefelstrontiumsorten Nr. 13 bis 16 erstreckte sich die erregende Wirkung von $\lambda = 0,470$ ebenfalls bis $\lambda = 0,345$ im Ultraviolett. Bei Nr. 13 erschien dieses phosphorescirende Spectrum in seiner ganzen Erstreckung gleichmässig hellgrün mit einem Maximum bei $\lambda = 0,375$ (M). Bei Nr. 14, 15 und 16 dagegen war es durch einen sehr dunklen Zwischenraum mit dem Minimum bei $\lambda = 0,400$ in zwei verschieden gefärbte Theile zerlegt, deren erster sein Maximum bei $\lambda = 0,433$ (etwas vor G), der zweite bei $\lambda = 0,370$ hatte. Bei Nr. 14 war der zweite durch ultraviolette Strahlen erregte Theil (von $\lambda = 0,390$ bis $\lambda = 0,345$) goldgelb, der erste grünlich gelb; bei Nr. 15 der zweite Theil schmutzig gelb, der erste grünlich gelb; bei Nr. 16 der zweite Theil hell grünlich gelb, der erste schmutzig grün-gelb. Auch bei diesen Substanzen werden demnach, da der zweite Theil des phosph. Sp. einen mehr gelben, der erste einen mehr grünlichen Farbenton zeigt, durch die brechbarsten Strahlen des erregenden Lichts vorzugsweise die weniger brechbaren Bestandtheile des Phosphorescenzlichtes hervorgerufen.
