DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND VIII.

*I. Das Stokes'sche Gesetz;
von Eduard Hagenbach.*

Im Jahre 1852 hat bekanntlich Stokes¹⁾ in seiner bahnbrechenden Arbeit über Fluorescenz aus zahlreichen Versuchen das Gesetz abgeleitet, dass die Brechbarkeit der erregenden Strahlen die obere Grenze sei der Brechbarkeit der Bestandtheile des Fluorescenzlichtes, oder mit anderen Worten, dass im Fluorescenzlichte nie Strahlen enthalten seien, die brechbarer sind als die, welche die Fluorescenz erregen. Gegen dieses von verschiedenen Beobachtern bestätigte Gesetz trat im Jahre 1871 Lommel²⁾ auf und suchte aus seinen Versuchen zu zeigen, dass bei den Lösungen von Naphthalinroth (Magdalaroth) und von Blattgrün (Chlorophyll) durch Fluorescenz auch brechbarere Strahlen entstehen; Lommel nennt daher das Stokes'sche Gesetz nur eine Regel, und die fluorescirenden Körper werden von ihm in zwei Classen getheilt; die eine enthält die Substanzen, welche der genannten Regel gehorchen, und die andere die, welche ihr nicht gehorchen. In einer im Jahre 1872 publicirten experimentellen Arbeit³⁾ über die Fluorescenz von 36 verschiedenen Körpern hielt ich Lommel gegenüber das Stokes'sche Gesetz für alle fluorescirenden Substanzen, insbesondere auch für das Naphthalinroth, aufrecht. Zwei Jahre später veröffentlichte O. Lubarsch⁴⁾ eine Arbeit über Fluorescenz, in welcher

1) Pogg. Ann. Ergbd. IV. p. 238. 1854.

2) Pogg. Ann. CXLIII. p. 26. 1871.

3) Pogg. Ann. CXLVI. p. 65, 232, 375, 508. 1872.

4) Pogg. Ann. CLIII. p. 420. 1874.

er zuerst das Stokes'sche Gesetz bestätigte und dazu noch das weitere Gesetz beifügte, dass das Fluorescenzspectrum einer Substanz nie Strahlen enthalte, die an Brechbarkeit oberhalb des Absorptionsmaximums oder des Maximums im Fluorescenzspectrum liegen. Im Jahre 1876 erschien dann eine neue Arbeit von Lommel¹⁾ über Fluorescenz, in welcher er infolge mannichfacher Versuche mit Naphthalinroth, Chlorophyll und dem unterdessen entdeckten Eosin für diese drei Körper die Ausnahme von der Stokes'schen Regel festhielt und noch von drei neuen Körpern berichtete, dem Chamaelëinroth, dem Chamaelëinblau und dem Chamaelëingrün, welche beide Arten der Fluorescenz zeigen, die, welche von der Stokes'schen Regel abweicht, sowie die, welche derselben gehorcht. Diese Arbeit veranlasste mich aufs neue, Versuche zur Prüfung der Richtigkeit des Stokes'schen Gesetzes anzustellen; ich wiederholte so gut wie möglich die Versuche von Lommel und war infolge dessen auf dem Punkte, mit ihm Ausnahmen vom Stokes'schen Gesetze anzuerkennen, als ich bei genauerer Prüfung die Ursache meiner Täuschungen entdeckte und mich aufs neue von der Richtigkeit des genannten Gesetzes überzeugte. Diesem gegenüber stehen Versuche, die von B. Brauner²⁾ im physikalischen Institute zu Prag angestellt und zu Gunsten der Lommel'schen Anschauung interpretirt worden sind. Bei Gelegenheit der Versammlung deutscher Naturforscher in München im September 1877 hatte ich dann Gelegenheit, mich persönlich mit Lommel über das Stokes'sche Gesetz ausein-

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 514. 1876. Bei dieser Gelegenheit theile ich mit, was mir die Untersuchung des Fluorescenzspectrums des Eosins ergeben hat. Das Spectrum beginnt bei 73 (30), ein erstes Maximum liegt bei 161 (45), ein Minimum bei 198 (52), ein zweites Maximum bei 273 (65) und das Ende des Spectrums bei 339 (76). Die Zahlen beziehen sich auf die in meiner frühern Arbeit über Fluorescenz angenommenen Scaln. Meine Resultate stimmen im wesentlichen mit den Angaben von Lommel überein.

2) Wiener Anzeiger Nr. XIX. p. 178—180. 1877. — Wied. Beiblätter II. p. 152. 1878.

der zu setzen; gegenüber seinen, in einem Vortrage vor der physikalischen Section geäußerten Ansichten über die Eintheilung der fluorescirenden Körper, je nachdem sie der Stokes'schen Regel gehorchen oder nicht, hielt ich an der Richtigkeit des Stokes'schen Gesetzes für alle fluorescirenden Substanzen fest.¹⁾ Von der Münchener Versammlung zurückgekehrt, habe ich dann noch eine grössere Reihe von Versuchen angestellt, die mich alle in der Anschauung bestätigten, dass bis jetzt eine Ausnahme von dem Stokes'schen Gesetze experimentell nicht erwiesen ist; die Versuche waren schon anfangs November 1877 abgeschlossen; anderweitige Arbeiten haben mich bis jetzt an der Publication derselben verhindert. Ich erwähne hier noch, dass Lubarsch²⁾ in seiner neuesten Arbeit der Ansicht von Lommel beigetreten, und dass vor kurzem eine Notiz von Lamansky³⁾ erschienen ist, der, gestützt auf seine Versuche über die Brechbarkeit des durch homogene Strahlen erregten Fluorescenzlichtes, an dem Stokes'schen Gesetze festhält.

Bevor wir nun zu der Beschreibung und Besprechung der nach verschiedenen Methoden angestellten Versuche übergehen, müssen wir noch einiges Allgemeine über die Intensität des Fluorescenzlichtes besprechen. Es ist dieser Gegenstand von Lommel⁴⁾ in einer besondern Abhandlung behandelt worden, und so gern ich das Verdienst des Verfassers anerkenne, durch einlässliche Erörterung der verschiedenen hier in Betracht kommenden Punkte manches ins richtige Licht gestellt zu haben, so kann ich doch mehrere der aufgestellten Sätze nicht anerkennen, und zwar gerade hauptsächlich die, welche von Lommel

1) Wied. Ann. III. p. 113. 1873. Amtlicher Bericht der 50. Versammlung deutscher Naturforscher u. Aerzte. München 1877. p. 113.

2) Wied. Ann. VI. p. 248. 1879.

3) Compt. rend. de l'Acad. d. Sciences. 9 juin 1879.

4) Pogg. Ann. CLX. p. 75. 1877.

zu Gunsten seiner Beobachtungsmethode gegenüber der meinigen verwerthet worden sind.

Wenn es sich um die Beurtheilung der Intensität des Fluorescenzlichtes im Spectralapparat handelt, so sind zwei Umstände in Betracht zu ziehen, nämlich einerseits die Art der Beleuchtung und die daraus folgende Leuchtkraft des fluorescirenden Körpers, und andererseits die Art der Beobachtung, d. h. die Stellung des Spectralapparates zu dem fluorescirenden Körper. Lommel hat gleich mit einer Formel die beiden einwirkenden Umstände zu umfassen gesucht, der leichtern Uebersicht wegen trennen wir die beiden Fragen und untersuchen zuerst, inwiefern die Lichtstärke im Spectralapparate von der Stellung desselben zum fluorescirenden Körper abhängt.

Wir bezeichnen die Leuchtkraft einer fluorescirenden Fläche, d. h. die bei senkrechtem Ein- und Ausfalle von der Oberflächeneinheit zu der in der Einheit abstehenden Oberflächeneinheit überstrahlende Lichtmenge, mit F ; bedeuten dann ω und ω_1 die Grössen der leuchtenden und der beleuchteten Fläche, d ihre Distanz, e den Emanationswinkel, d. h. den Winkel, den das aus der Fläche tretende Licht mit dem Lothe macht, und i den Incidenzwinkel, d. h. den Winkel, den das einfallende Licht mit dem Lothe der bestrahlten Fläche macht, so ist nach den seit Lambert in der Photometrie angenommenen Grundsätzen die von der Fläche ω auf die Fläche ω_1 strahlende Lichtmenge:

$$\frac{\omega \cdot \omega_1 \cdot F \cdot \cos i \cdot \cos e}{d^2}.$$

Es fragt sich nun vor allem, inwiefern diese Grundsätze der Photometrie für eine durch Fluorescenz leuchtende Fläche angenommen werden dürfen.

Die Abnahme mit dem Quadrate der Entfernung und die dem Cosinus des Incidenzwinkels proportionale Wirkung gelten für jede geradlinige Strahlung, und es ist somit nicht nöthig, dieselben für einen fluorescirenden Körper besonders zu rechtfertigen; immerhin habe ich zum Ueberflus mich noch durch den Versuch davon überzeugt,

dass die Leuchtkraft der Fluorescenz bei schiefem Einfall des erregenden Lichtes merklich kleiner ist. Anders verhält es sich mit der Abhängigkeit vom Emanationswinkel, die einer besonderen Untersuchung bedarf.

Bekanntlich sind in dieser Hinsicht ganz verschieden ein glühendes Metallblech und eine breite Gasflamme; im ersten Falle gilt das Lambert'sche Gesetz, im zweiten Falle nicht. Man bemerkt diesen Unterschied schon mit blossem Auge, insofern das glühende Blech bei schiefem Ansehen gleich hell erscheint, wie bei senkrechtem Ansehen, während eine Gasflamme für das Auge heller wird, wenn man sie dreht. Mit Hülfe eines Photometers lässt sich dieser Unterschied noch deutlicher nachweisen. Man kann dabei entweder so verfahren, dass man die von dem ganzen Blech oder der ganzen Flamme ausgehende Lichtmenge auf das Photometer fallen lässt, oder so, dass man mit einem zur Richtung der auffallenden Strahlen senkrecht stehenden Diaphragma stets einen gleich grossen Lichtkegel abgrenzt. Im ersten Falle nimmt, wenn man von der senkrechten zu der schiefen Stellung übergeht, beim Bleche die Beleuchtung ab, bei der Gasflamme bleibt sie gleich; im zweiten Falle bleibt die Beleuchtung bei dem Bleche gleich und nimmt bei der Gasflamme zu. Es entsteht nun die Frage, ob eine durch Fluorescenz leuchtende Oberfläche sich in dieser Hinsicht verhalte wie ein glühendes Blech oder wie eine brennende Gasfläche. A priori wird man eher das erste erwarten dürfen; in Hinsicht auf die Erscheinungen des Glühens gehen in den meisten Punkten die flüssigen Körper mit den festen, und die Annahme einzelner, von einander getrennter, glühender Theilchen, die das eigenthümliche Verhalten der breiten Gasflamme erklärt, findet offenbar auf eine fluorescirende Oberfläche keine Anwendung. Auch sprechen theoretische Gründe für die Annahme der dem Cosinus des Winkels proportionalen Ausstrahlung aus einer Fläche, und zwar besonders die Reciprocität von Emanation und Incidenz, resp. Absorption. Den bestimmten Entscheid

über die vorliegende Frage kann jedoch nur das Experiment geben, zu dem ich deshalb meine Zuflucht nahm. Wenn man eine stark fluorescirende Flüssigkeit, z. B. eine Lösung von Naphthalinroth, entweder senkrecht oder schief ansieht, so kommt sie so gut als ein glühendes Blech dem Auge gleich hell vor; auch braucht es in beiden Fällen zum Auslöschen des Lichtes eine gleiche Anzahl übereinander gelegter grüner Gläser. Man kann sich ferner leicht davon überzeugen, dass eine durchscheinende weisse Fläche, z. B. eine rauh geschliffene Glasplatte, von einer durch Fluoreszenz leuchtenden Fläche sehr merklich stärker beleuchtet wird, wenn bei gleicher Entfernung und stets senkrechtem Auffallen das Licht senkrecht, als wenn es schief ausstrahlt. Dass man bei solchen Versuchen durch Anwendung richtig gestellter Blendungen die Störungen durch fremdes Licht sorgfältig vermeiden muss, versteht sich von selbst. Wir haben somit alle Ursache, anzunehmen, dass das Lambert'sche Ausstrahlungsgesetz für eine fluorescirende so gut als für eine glühende Fläche gilt, und wenden deshalb ohne Bedenken die obige Formel an, um zu bestimmen, wie viel Licht unter verschiedenen Umständen in einen gegebenen Spectralapparat fällt.

Fig. 1.

$C_1 C_2$ sei die Collimatorlinse eines Spectralapparates; es handelt sich darum, die Lichtmenge zu bestimmen, welche derselben durch die Spalte S von einem beliebigen, mit der Leuchtkraft F fluorescirenden Körper AB zu-

strahlt; es ist dieselbe offenbar gleich dem Lichte, das von dem zwischen A_1 und B_1 liegenden Theile der Fläche auf die Spalte S fällt.

Die Grösse der Spalte sei ω ; ein beliebiges Element der Fläche bei D_1 zwischen A_1 und B_1 sei $d\omega_1$, seine Distanz von der Spalte sei δ , der Winkel, den seine Normale mit der zur Spalte gezogenen Geraden bildet, sei e , und der Winkel, den diese Gerade mit der Normalen der Spaltöffnung oder der Axe des Collimatorfernrohres bildet, sei i . Wir beschreiben mit dem Radius D eine Kugel um die Spalte und projeciren aus dem Mittelpunkte das Element $d\omega_1$ auf die Kugel; das projecirte Element bei D_2 heisse $d\Omega$.

Es fällt nun auf die Spalte:

von dem Elemente $d\omega_1$:

$$\frac{F \cdot \cos i \cdot \cos e \cdot \omega \cdot d\omega_1}{\delta^2},$$

von dem Elemente $d\Omega$:

$$\frac{F \cdot \cos i \cdot \omega \cdot d\Omega}{D^2}.$$

Diese beiden Ausdrücke sind gleich; wir erhalten somit die gesuchte Lichtmenge, wenn wir den auf der rechten Seite stehenden Ausdruck über die ganze Fläche $A_2 B_2$ integriren. Es ist:

$$d\Omega = 2 \cdot \pi \cdot D^2 \cdot \sin i \, di$$

und somit die auf die Linse auffallende Lichtmenge:

$$L = 2 \cdot \pi \cdot F \cdot \omega \int_0^{i_1} \sin i \cdot \cos i \, di = \pi \cdot F \cdot \omega \cdot \sin^2 i_1.$$

Bezeichnet r den Radius der Linsenöffnung $C_1 C_2$, o die Oberfläche derselben und a den Abstand der Spalte vom Rande der Linse, d. h. SC_1 , so ist:

$$\sin i_1 = \frac{r}{a} \quad \text{und also} \quad L = F \cdot \omega \cdot \frac{o}{a^2}.$$

Die Stärke des Lichtes im Spectralapparate ist somit proportional der Leuchtkraft des fluorescirenden Körpers, der Grösse der Collimatorlinse und umgekehrt proportional dem Quadrate der Grösse a , die nahezu gleich der Brennweite der Collimatorlinse ist. Die Lichtstärke ist jedoch vollkommen unabhängig von dem Abstände des Spectralapparates von der Oberfläche des fluorescirenden Körpers und von der Richtung der Axe des Collimatorfernrohres zu der leuchtenden Oberfläche. Diese Unab-

hängigkeit von Distanz und Schiefe gilt bekanntlich auch für die sogenannte sichtbare Helligkeit, die *claritas visa*, wie sie seiner Zeit von Lambert genannt worden ist. Da unser Satz in gleicher Weise für alle Farben gilt, so wird auch die Farbenmischung mit der Entfernung oder Schiefe der Beobachtung sich nicht ändern können.

Wir können somit folgenden von Lommel aufgestellten Sätzen unsere Zustimmung nicht geben:

Die Annäherung der Spalte des Spectralapparates an die fluorescirende Substanz vergrößert die absolute Lichtintensität.

Das Verhältniss des von der oberflächlichen Schicht herrührenden Fluoreszenzlichtes zu dem aus grösserer Tiefe kommenden wird um so kleiner, aus je grösserer Entfernung man beobachtet.

Das Fluoreszenzlicht zeigt bei Beobachtung aus grösserer Entfernung eine andere Farbenmischung, in welcher die absorbirbareren Strahlen in geringerem Verhältnisse vertreten sind.

Die bis jetzt angestellte Betrachtung gilt vorerst nur für eine leuchtende Fläche; bei einem fluorescirenden Körper haben wir nun aber mehrere Schichten übereinander, die alle mit einer nach innen zu abnehmenden Leuchtkraft ihr Licht nach aussen schicken. Insofern das Licht der unteren Schichten keine Absorption erleidet, wird für eine Reihe übereinander liegender Schichten dasselbe gelten wie für eine einzelne Schicht. Wenn jedoch die oberen Schichten das von unten kommende Licht absorbiren, so wird die Absorption eine Schwächung bewirken und unter Umständen auch die Farbenmischung modificiren; und dieser Einfluss wird mit der Schiefe des Ausfalls wachsen, jedoch nur in sehr unbedeutendem Grade, und zwar aus zwei Gründen. Erstens kommt bei einem stark fluorescirenden Körper das meiste Licht von Schichten, die sehr nahe an der Oberfläche liegen, und deren Ausstrahlung sehr wenig von der Absorption berührt wird, und zweitens ist der Emanationswinkel, der den Grenzwinkel der Totalreflexion nicht überschreiten kann, nie viel grösser als 45° , und der Cosinus nicht kleiner als

etwa 0,7. Es erklärt sich dadurch, dass es bei stark fluorescirenden Flüssigkeiten nicht möglich ist, mit der Neigung eine Aenderung der Helligkeit oder der Farbennuance wahrzunehmen; ich wenigstens war nicht im Stande, das eine oder das andere zu constatiren.

Aus den gemachten Erörterungen geht hervor, dass es, genau genommen, günstiger ist, mit dem Spectralapparate senkrecht auf die Fläche zu visiren, als schief, doch macht der Unterschied so wenig aus, dass wir ohne Bedenken den ganz allgemeinen Satz aufstellen können: *Die Stellung des Spectralapparates zu dem fluorescirenden Körper ist ohne wesentlichen Einfluss auf die Lichtstärke im Apparate.*

Dieser Satz gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, dass die leuchtende Fläche den Oeffnungswinkel A_2SB_2 ganz ausfüllt; sobald das nicht mehr eintritt, wird natürlich mit zunehmender Entfernung der Fläche von der Spalte die Lichtstärke mit dem Quadrate der Entfernung abnehmen.

Bei meinen Beobachtungen habe ich deshalb gewöhnlich dafür gesorgt, dass der Oeffnungswinkel ausgefüllt war, was entweder durch Vergrößerung der beleuchteten Fläche oder durch Annäherung der Spalte erreicht werden konnte. Wenn jedoch die Verhältnisse das nicht gestatteten, so habe ich mir gewöhnlich dadurch geholfen, dass ich mit einer Linse den leuchtenden Fleck unmittelbar vor die Spalte projecirte und so mit dem Bilde des leuchtenden Fleckes den Oeffnungswinkel ausfüllte; es ist leicht zu ersehen, dass, abgesehen von dem verhältnissmässig geringen Lichtverluste, den die Linse durch Reflexion und Absorption bewirkt, auf diese Art genau die gleiche Lichtmenge dem Apparate zugeführt wird, wie wenn man das Licht direct von der den Oeffnungswinkel ganz ausfüllenden Fläche einfallen lässt.

In einzelnen Fällen habe ich auch, wie wir später sehen werden, nach Beseitigung des Collimators mit dem Beobachtungsfernrohre des Spectralapparates eine leuch-

tende Linie betrachtet; in diesem Falle gilt natürlich der obige Satz nicht, sondern es nimmt die Menge des dem Apparate zugeführten Lichtes mit der Entfernung ab; zu gleicher Zeit wird aber die Lichtlinie schmaler und somit das Spectrum reiner.

Wir gehen nun über zum Studium des Einflusses der Beleuchtungsart auf die Menge und Farbenmischung des in den Spectralapparat gelangenden Lichtes.

Wir nehmen der Einfachheit wegen an, das auffallende Licht sei parallel, und die Lichtintensität sei die Einheit und betrachten zuerst den Fall, wo das erregende Licht die fluorescirende Fläche senkrecht trifft. Wenn wir absehen von der Verminderung des Lichtes durch die Reflexion an der Oberfläche und den Extinctionscoefficienten für die betreffende Wellenlänge mit k bezeichnen, so ist die Beleuchtung einer Fläche, welche um die Grösse r unter der Oberfläche liegt:

$$e^{-kr}.$$

Die Leuchtstärke des von dieser Fläche ausstrahlenden, einer bestimmten Wellenlänge zugehörigen Fluorescenzlichtes ist der Stärke der Beleuchtung sowie dem Extinctionscoefficienten proportional; ausserdem müssen wir noch, wie dies Lommel gezeigt hat, multipliciren mit einem von der Concentration abhängigen Factor α und einer Grösse α' , welche ausdrückt, ein wie grosser Bruchtheil die Gesamtmenge des Fluorescenzlichtes der betreffenden Wellenlänge zugehört. Wir erhalten somit als Ausdruck der Leuchtkraft einer in der Tiefe r liegenden Schicht:

$$f = \alpha' . \alpha . k . e^{-kr} dr.$$

Wird nun von der gleichen Seite beobachtet, von welcher das Licht auffällt, so hat das Licht beim Ausstrahlen den Weg nochmals zurückzulegen. Bezeichnen wir mit k' den Extinctionscoefficienten für die in Betracht gezogene Farbe des Fluorescenzlichtes, so hat die einzelne Schicht nach aussen die Leuchtkraft:

$$f' = a' \cdot \alpha \cdot k \cdot e^{-(k+k')r} dr,$$

und alle Schichten bis zur Tiefe R liefern die Leuchtkraft:

$$F' = \int_0^R a' \cdot \alpha \cdot k \cdot e^{-(k+k')r} dr = a' \cdot \alpha \frac{k}{k+k'} \cdot \left(1 - e^{-(k+k')R}\right),$$

wobei sich F' nur auf eine bestimmte Wellenlänge bezieht, der auch a' und k' angehören.

Fallen Strahlen ein, deren Extinctionscoefficient k_1 , wobei angenommen wird, dass $k_1 > k$, so erhalten wir ebenso:

$$F'_1 = a' \cdot \alpha \frac{k_1}{k_1+k'} \cdot \left(1 - e^{-(k_1+k')R}\right)$$

und somit:

$$\frac{F'_1}{F'} = \frac{k_1}{k} \cdot \frac{k+k'}{k_1+k'} \cdot \frac{1 - e^{-(k_1+k')R}}{1 - e^{-(k+k')R}},$$

oder bei Vernachlässigung der höheren Potenzen von R :

$$\frac{F'_1}{F'} = \frac{k_1}{k} \cdot \frac{2 + (k_1+k')R}{2 + (k+k')R}.$$

Die Lichtintensität 1 wird infolge der Absorption in zwei Schichten von der Dicke R und den Extinctionscoefficienten k und k_1 reducirt auf:

$$A = 1 - e^{kR} \quad \text{und} \quad A_1 = 1 - e^{k_1R},$$

und somit haben wir:

$$\frac{A_1}{A} = \frac{1 - e^{k_1R}}{1 - e^{kR}},$$

oder bei Vernachlässigung der höheren Potenzen von R :

$$\frac{A_1}{A} = \frac{k_1}{k} \cdot \frac{2 + k_1R}{2 + kR}.$$

Hieraus folgt, was Lommel auch durch Interpretation seiner Formeln erhalten hat, dass im fluorescirenden Spectrum jedem Maximum der Absorption ein an derselben Stelle gelegenes Maximum der Fluorescenz entspricht. Und da:

$$\frac{A_1}{A} > \frac{F'_1}{F''},$$

so ergibt sich auch, dass die Intensitätsunterschiede der Fluorescenzmaxima weniger schroff sind als die der Absorptionsmaxima; das heisst doch offenbar: die Unterschiede treten im Absorptionsspectrum deutlicher hervor als im fluorescirenden Spectrum; wie Lommel gerade das Gegentheil folgert und daraus die Thatsache erklären will, dass das Dasein schwacher Absorptionsmaxima im fluorescirenden Spectrum manchmal leichter wahrgenommen wird als im Absorptionsspectrum selbst, ist mir unverständlich; es muss hier wohl ein Missverständniss vorliegen.

Für den Fall, dass es sich um das Studium stark fluorescirender Substanzen handelt, nimmt man gewöhnlich die Flüssigkeit so tief, dass die unteren Schichten fast kein Licht mehr nach oben senden; in diesem Falle würde die Erscheinung nicht anders werden, wenn man die Tiefe der Flüssigkeit beliebig vergrössert; wir dürfen somit in solchen Fällen in dem obigen Ausdrucke R unendlich setzen und erhalten:

$$F' = a' \cdot \alpha \cdot \frac{k}{k + k'}.$$

Mit der Concentration ändert sich α und k ; nimmt man nun mit Lommel an, dass k mit der Concentration zunimmt, α aber mit derselben abnimmt, so ergibt auch unsere Formel wie die Lommel'sche das bekannte Resultat, dass mit wachsender Concentration die Leuchtkraft des Fluorescenzlichtes anfangs zu einem Maximum zu- und dann wieder abnimmt.

Vergleichen wir die Menge des Fluorescenzlichtes Φ , das nur von der oberflächlichen Schicht kommt, deren Dicke ϱ , mit der Menge Ψ , die von sämtlichen tiefer gelegenen Schichten herrührt, so haben wir:

$$\frac{\Phi}{\Psi} = \frac{\int_0^{\varrho} e^{-(k+k')x} dx}{\int_0^{\infty} e^{-(k+k')x} dx} = e^{(k+k')\varrho} - 1.$$

Wächst k und wird zu k_1 , so haben wir:

$$\frac{\Phi_1}{\Psi_1} = e^{(k_1 + k')e} - 1.$$

Da $\frac{\Phi_1}{\Psi_1} > \frac{\Phi}{\Psi}$, so folgt, wie bei Lommel:

Das Verhältniss des von einer oberflächlichen Schicht ausgesandten Fluorescenzlichtes zu dem aus dem Innern kommenden wird mit wachsender Absorption grösser.

Für einen andern Theil des Fluorescenzlichtes, wo die entsprechenden Grössen a'' und k'' sind, wobei $k' > k''$, erhalten wir:

$$F' = a'' \cdot a' \cdot \frac{k}{k + k''}$$

und somit:

$$\frac{F'}{F''} = \frac{a'}{a''} \frac{k + k''}{k + k'}.$$

$\frac{k + k''}{k + k'}$ ist unter obiger Annahme < 1 . Wächst k , während k'' und k' gleich bleiben, so nähert sich das Verhältniss der Einheit; es nimmt also $\frac{F'}{F''}$ mit wachsendem k zu und nähert sich dem Verhältniss $\frac{a'}{a''}$. Es folgt daraus auch hier, wie bei Lommel:

Das Intensitätsverhältniss der einzelnen Farben im Spectrum des Fluorescenzlichtes nähert sich, indem man zu stärker erregenden Strahlen übergeht, demjenigen im typischen Fluorescenzspectrum.

Wenn die Concentration zunimmt, und nach Lommel's Annahme k_1 , k' und k'' in dem nämlichen Verhältnisse wachsen, also übergehen in $\nu \cdot k_1$, $\nu \cdot k'$ und $\nu \cdot k''$, so ändert sich das obige Verhältniss nicht. Dem von Lommel aus seinen Formeln abgeleiteten Satze:

Die Farbenmischung des Fluorescenzlichtes ändert sich mit wachsender Concentration derart, dass die stärker absorbirbaren Bestandtheile immer mehr gegen die minder absorbirbaren zurücktreten.

können wir somit unsere Zustimmung nicht ertheilen. Auch beruht es nach unserer Ansicht auf einer Täuschung,

wenn Lommel glaubt, dass die Fluoreszenzfarbe des Naphthalinroths bei concentrirten Lösungen sich immer mehr ins Röthliche, und diejenige des Eosins sich mehr ins Olivengrüne ziehe. Wenn man gleich starkes Sonnenlicht auf zwei nebeneinander stehende Lösungen von Naphthalinroth oder Eosin wirft, von welchen die eine stark concentrirt, die andere mehr verdünnt ist, so beobachtet man deutlich, dass die concentrirtere schwächer fluorescirt, und man kann sich durch den blossen Anblick der beiden Fluoreszenzen zur Annahme einer andern Farbennuance verleiten lassen. Wenn man jedoch entweder bei der stärkern Lösung die Intensität des einwirkenden Lichtes durch Concentration mit einer Linse steigert oder bei der stärker fluorescirenden schwächern Lösung durch schiefen Auffall vermindert und dadurch die zu vergleichenden Fluoreszenzen gleich stark macht, so überzeugt man sich leicht, dass von einem Unterschiede der Farbennuance keine Rede ist.

Wir haben ferner zu untersuchen, welches die von Lubarsch angewandte Methode der Anwendung des Soret'schen fluorescirenden Oculars gibt.

Bezeichnen wir mit E' die Leuchtkraft einer fluorescirenden Schicht von der Dicke R , wenn das Licht in dem zur Beleuchtungsrichtung entgegengesetzten Sinne ausstrahlt, so haben wir:

$$E' = a' \cdot \alpha \cdot k \cdot \int_0^R e^{-(e \cdot (k - k') + Rk')} \cdot dr$$

$$= a' \cdot \alpha \cdot \frac{k}{k - k'} \cdot (e^{-k'R} - e^{-kR}).$$

Während F' mit der Dicke der Schicht stets zunimmt, gilt das hier nicht; es wird E' gleich Null ebenso gut für $R = 0$ als für $R = \infty$. Bei wachsender Dicke der Schicht von 0 an nimmt also zuerst die Leuchtkraft bis zu einem Maximum zu, um dann bei weiterer Zunahme der Dicke wieder bis zu 0 abzunehmen. Das Maximum tritt ein für:

$$R = \frac{\log k - \log k''}{k - k'}.$$

Für kleine Werthe von R , wo die höheren Potenzen vernachlässigt werden dürfen, ergibt sich:

$$F' = a' \cdot \alpha \cdot k \cdot \left(R - (k + k') \cdot \frac{R^2}{2} + (k + k')^2 \frac{R^3}{6} \right),$$

$$E = a' \cdot \alpha \cdot k \cdot \left(R - (k + k') \cdot \frac{R^2}{2} + ((k + k')^2 - kk') \frac{R^3}{6} \right),$$

es ist also allerdings, wie Lommel behauptet, richtig, dass $E' < F'$, aber erst, wenn die dritte Potenz anfängt, sich geltend zu machen; für kleine R ist der Unterschied sehr unbedeutend, und es lässt sich also die Verwendung des fluorescirenden Oculars zum Studium der Fluorescenzerscheinungen, wenn wir stark fluorescirende Substanzen in dünnen Schichten anwenden, ganz wohl rechtfertigen.

Bedeutet wieder wie oben k'' den Extinctionscoëfficienten für eine andere Farbe des Fluorescenzlichtes, und ist $k'' < k'$; bedeuten ferner F' und F'' , sowie E' und E'' die den Werthen k' und k'' entsprechenden Werthe der nach vorn und nach hinten ausstrahlenden Lichtstärke, so haben wir nach Vernachlässigung der höheren Potenzen von R :

$$\frac{E'}{E''} = \frac{F'}{F''} \cdot \left(1 - \frac{a' \cdot \alpha \cdot k^2 \cdot R^3}{6} \cdot \left(\frac{k'}{F'} - \frac{k''}{F''} \right) \right),$$

$$\text{da } \frac{k''}{F''} < \frac{k'}{F'}, \text{ so ist also auch } \frac{E'}{E''} < \frac{F'}{F''}.$$

Wenn somit Lommel behauptet, dass bei Anwendung des fluorescirenden Oculars die stärker absorbirbaren Bestandtheile des Fluorescenzlichtes verhältnissmässig mehr geschwächt sind als bei der Beobachtung von vorn, so ist das auch nach der hier aufgestellten Formel richtig; aber aus dieser geht zugleich hervor, dass dieser Unterschied bei dünnen Schichten verschwindend klein ist; es kann somit dieselbe noch keinen Grund abgeben, die Methode zu verwerfen, wenn sie von anderer Seite sich empfiehlt.

Wir haben nun noch den Fall zu betrachten, wo das

erregende Licht schief auffällt. Der Einfallswinkel sei i und der dazu gehörige Brechungswinkel i_1 . Abgesehen von dem stärkern Lichtverluste durch Reflexion bei schiefem Einfall wird auch die Beleuchtung und somit die Erregung geringer werden im Verhältnisse von $1 : \cos i$; ausserdem tritt durch Absorption ein grösserer Verlust ein, da das Licht, um zur Tiefe r zu gelangen, den Weg $\frac{r}{\cos i_1}$ zurücklegen muss; es wird somit bei schief auffallendem Erregungslichte die Leuchtkraft des senkrecht nach aussen strahlenden Fluoreszenzlichtes dargestellt sein durch:

$$F'_s = a' \cdot \alpha \cdot \cos i \cdot \cos i_1 \cdot \frac{k}{k + k' \cos i_1} \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{k}{\cos i_1} + k'\right) R} \right).$$

Wird die Schicht so tief genommen, dass R als unendlich angenommen werden darf, so haben wir:

$$F'_s = a' \cdot \alpha \cdot \cos i \cdot \cos i_1 \cdot \frac{k}{k + k' \cos i_1}.$$

Es geht daraus hervor, dass F'_s stets kleiner ist als F' , dass man also nie und für keine Farbe durch schiefe Beleuchtung in Betreff der Leuchtkraft etwas gewinnen kann; was, wie schon oben erwähnt wurde, der Versuch ergibt.

Wir haben oben für senkrechten Einfall des erregenden Lichtes das Verhältniss der stärker absorbirbaren Bestandtheile des Fluoreszenzlichtes zu den minder absorbirbaren betrachtet und den Ausdruck gefunden:

$$\frac{F'}{F''} = \frac{a'}{a''} \cdot \frac{k + k''}{k + k'};$$

bei schiefem Auffalle finden wir ebenso:

$$\frac{F'_s}{F''_s} = \frac{a'}{a''} \cdot \frac{k + k'' \cdot \cos i_1}{k + k' \cdot \cos i_1}.$$

Hieraus geht hervor, dass, je grösser der Winkel, um so mehr $\frac{F'_s}{F''_s}$ sich dem Verhältnisse $\frac{a'}{a''}$ nähert. Es ist somit richtig, wenn Lommel behauptet, dass das beobach-

tete Fluorescenzspectrum dem typischen um so näher kommt, je schiefer die Strahlen einfallen; allein dabei ist in Betracht zu ziehen, dass i_1 nicht grösser werden kann als der Grenzwinkel der Totalreflexion, also $\cos i_1$ jedenfalls nicht kleiner als etwa 0,7; es wird somit der erreichte Vortheil auf ein sehr geringes Maass reducirt. Dabei ist ferner nicht zu vergessen, dass der Vortheil sich nur auf die relative Leuchtkraft bezieht; die absolute Leuchtkraft ist für alle Farben bei schieferm Auffalle des erregenden Lichtes stets schwächer; es ist also nie möglich, etwas im Fluorescenzspectrum dadurch deutlicher sichtbar zu machen, dass man vom senkrechten Einfall zum schiefen übergeht.

Wir haben schliesslich noch den von Lommel nicht behandelten Fall zu betrachten, wo das erregende Licht durch eine erste Fläche seitlich (bei der Zeichnung in der Richtung des Pfeiles) einfällt, und das Fluorescenzlicht durch eine zweite zur ersten senkrechten Fläche von vorn beobachtet wird.

Fig. 2.

Bedeutet wie oben k den Extinctionscoëfficienten für das erregende Licht und k' für das Fluorescenzlicht, so sendet ein Theilchen A , wenn das erregende Licht den Weg r und das Fluorescenzlicht den Weg s zurücklegt, nach aussen die Lichtmenge:

$$a' \cdot \alpha \cdot k \cdot e^{-kr} \cdot e^{-k's} ds,$$

und die bis zur Tiefe S gehende Schicht liefert:

$$F' = a' \cdot \alpha \cdot \frac{k}{k'} \cdot e^{-kr} \left(1 - e^{-k'S} \right),$$

für $r = 0$, wird diese Grösse:

$$F'_0 = a' \cdot \alpha \cdot \frac{k}{k'} \cdot \left(1 - e^{-k'S} \right)$$

und, wenn S unendlich:

$$= a' \cdot \alpha \cdot \frac{k}{k'}.$$

Da $F_0'' > F'$, so folgt, dass man durch das Mittel der seitlichen Beleuchtung noch stärkeres Fluorescenzlicht erhalten kann als bei der Beleuchtung von vorn; es ist deshalb auch zur Erkennung der Fluorescenz diese seitliche Beleuchtung bekanntlich sehr zweckmässig. Wenn sie beim Studium des Fluorescenzspectrums verwendet werden soll, so ist in Betracht zu ziehen, dass eine stark fluorescirende Schicht nur für ein verschwindend kleines r , also nur für eine ganz dünne Schicht das günstige Resultat gibt; es muss deshalb hier der fluorescirende Körper ganz nahe vor die Spalte gebracht werden. Bei Flüssigkeiten hat diese Beobachtungsmethode den Uebelstand, dass entweder das erregende oder das Fluorescenzlicht noch eine durchsichtige Wand durchsetzen muss; bei festen Körpern, aus denen man leicht Würfel schneiden kann, ist sie jedoch sehr zweckmässig, und ich habe sie auch seiner Zeit zur Bestimmung des Fluorescenzspectrums beim Flusspath und beim Uranglase mit gutem Erfolge verwendet.

Aus den angestellten Betrachtungen über die Intensität des Fluorescenzlichtes ergibt sich für uns, dass, abgesehen von der soeben besprochenen und nur in einzelnen Fällen praktisch verwerthbaren Methode der seitlichen Beleuchtung, die günstigsten Resultate erhalten werden, wenn das erregende Licht senkrecht auffällt, und die Beobachtung senkrecht von vorn stattfindet. Der Abstand des fluorescirenden Körpers von der Spalte des Spectralapparates ist dabei gleichgültig, sobald nur die leuchtende Fläche den Oeffnungswinkel des Collimators ganz ausfüllt. — Diese Bedingungen waren gewöhnlich bei meinen Versuchen erfüllt.

Wir gehen nun über zu der Beschreibung der Beobachtungen, die zur Untersuchung der Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes angestellt worden sind; wir ordnen sie in folgende Gruppen:

1. Versuche mit prismatischer Zerlegung des Lichtes:
 - a. mit Anwendung des Spectralapparates;
 - b. durch Beobachtung des abgeleiteten Spectrums.
2. Versuche ohne prismatische Zerlegung des Lichtes mit complementär gefärbten Medien.

Wir beschreiben zuerst die mit dem Spectralapparate angestellten Versuche. Bei allen diesen wird zur Erregung Licht angewendet, das entweder homogen ist oder eine bestimmte Grenze der Brechbarkeit nach oben nicht überschreitet; es ist dann einfach zu entscheiden, ob das Fluorescenzlicht diese Grenze nach oben zu überschreitet oder nicht.

Eine der einfachsten Arten, sich homogenes Licht zu verschaffen, besteht in der Darstellung eines reinen Spectrums, aus dem man mit einer Spalte einen bestimmten schmalen Theil ausschneidet. Das reine Spectrum kann man entweder mit zwei Spalten und Prisma, oder mit Spalt, Linse und Prisma erhalten; ich habe beide Methoden angewandt, halte aber die zweite für praktischer, da man bei grösserer Lichtstärke eine wenigstens ebenso grosse Reinheit des Spectrums erzielen kann, sobald man die achromatische Linse so stellt, dass die das Licht gebende und die das Licht ausschneidende Spalte conjugirte Punkte in Bezug auf die Linse bilden. Das Prisma pflege ich bei Anwendung von Sonnenlicht in den Brennpunkt der Linse zu stellen, weil da das Lichtbündel am dünnsten ist und somit leicht auch ein schmales Prisma ganz durchsetzt.

Wurde in der angegebenen Weise homogenes Licht aus der Gegend der Linie *D* genommen, mit einer Linse auf eine weisse Thonplatte concentrirt, dann das von dieser zerstreute Licht mit Spiegel und Linse auf die Spalte des Spectralapparates geworfen, so sah man im Spectralapparate nur gelbes Licht; stellte man nun das Fadenkreuz auf das brechbarere Ende ein und träufelte eine Lösung von Naphthalinroth auf die Thonplatte, so zeigte

sich sofort im Spectrum grünes Licht, und das Spectrum ging sehr merklich über das Fadenkreuz nach der brechbareren Seite hinaus. Diese Beobachtung schien beim ersten Anblicke ganz entschieden für die Ansicht von Lommel und die Nichtigkeit des Stokes'schen Gesetzes in dem vorliegenden Falle zu sprechen. Eine genauere Prüfung des Versuches zeigte aber, dass hier eine Täuschung vorlag, und dass das grüne Licht schon vorher in dem erregenden Lichte vorhanden war und dabei nur übersehen wurde, weil das Auge von dem starken gelben Lichte zu sehr geblendet war. Hiervon überzeugte ich mich, wenn im Beobachtungsfernrohre statt des Fadenkreuzes eine Blendung angewandt wurde, welche die den weniger brechbaren Strahlen entsprechende Hälfte des Gesichtsfeldes verdeckte und mit einem senkrechten scharfen Rande abschnitt. Wird nun mit dieser Blendung das stark erregende gelbe Licht bei Anwendung des das Licht zerstreuen-
den Thones im Spectralapparate verdeckt, so sieht man sehr deutlich, dass sich das Spectrum nach der brechbareren Seite noch ziemlich weit erstreckt; wird dann Naphthalinroth auf den Thon geträufelt, so bemerkt man durchaus keine Vermehrung des Lichtes überhaupt, sondern nur eine Verkürzung des nicht verdeckten Theiles des Spectrums, gleichsam eine Zusammenziehung desselben; es ist das ganz begreiflich, da nun das zerstreute Licht in die Grenze des Fluorescenzspectrum fallend muss. Der angestellte Versuch gibt also durchaus keinen Beweis für die Ausnahme von dem Stokes'schen Gesetze, sondern er besagt nur, dass man dem Auge für die Untersuchung der Bestandtheile des erregenden Lichtes die gleiche Empfindlichkeit geben muss, wie für die Untersuchung des Fluorescenzlichtes; ich habe deshalb von da an stets an Stelle des Fadenkreuzes zur Einstellung des Beobachtungsfernrohres und zur Bestimmung der Grenze des Spectrums mich der erwähnten Blendung bedient. Die Einstellung auf das Ende des Spectrums geschah so, dass der Rand der Blendung von der weniger brechbaren nach der brech-

bareren Seite so lange vorgeschoben wurde, bis alles Licht im Gesichtsfelde verschwunden war; und dann wurde die Lage des Randes der Spalte an der Scala im Fernrohre abgelesen; und damit dies ohne Parteilichkeit geschah, wurde die Scala erst nach geschehener Einstellung beleuchtet.

Um bei den entscheidenden Versuchen das Spectrum möglichst rein zu erhalten, wurde das aus einem scharfen Spectrum mit einer Spalte herausgeschnittene Licht nochmals mit Prisma und Linse ausgebreitet und dann zum zweiten male ein schmaler Theil mit einer Spalte herausgenommen. Dieses gleichsam zweimal gesiebte Licht wurde dann entweder auf Thon oder auf Naphthalinroth geworfen und das zerstreute Licht mit dem Spectralapparate analysirt. Die Grenze des Spectrums wurde nach der soeben beschriebenen Methode mit der Blendung bestimmt; die folgende Tabelle gibt die Resultate der Ablesung; I. Ende bedeutet die Grenze des noch deutlich sichtbaren Lichtes, II. Ende die Stelle, wo auch die letzte Spur von Licht aufhört. Die Natriumlinie war bei der Zahl 391. Dem brechbaren Theile entsprechen kleinere Zahlen.

Zerstreuung durch			
Thon		Naphthalinroth	
I. Ende	II. Ende	I. Ende	II. Ende
392	375	390	376
390	368	390	375
390	370	392	379
391	367	391	376
391	370	390	376
391	374	391	376
Mittel: 391	371	391	376

Bei diesen Versuchen war das erste Spectrum mit zwei Spalten dargestellt, während bei den folgenden beide male hintereinander zur Darstellung des reinen Spectrums Spalte und achromatische Linse verwendet wurden.

Zerstreuung durch			
Thon		Naphthalinroth	
I. Ende	II. Ende	I. Ende	II. Ende
403	385	403	386
402	382	400	384
402	384	402	385
401	380	402	385
402	385	400	386
401	380	401	385
Mittel: 401,8	383	401,3	385

Die Zahlen 401,8 und 401,3 sind offenbar als gleich zu betrachten.

Man liess nun das erregende Licht auch noch durch eine Lösung von Morinthonerde gehen, welche für den brechbareren Theil des Spectrums eine starke Absorptionsfähigkeit besitzt; dadurch wurde das II. Ende zurückgeschoben, aber in ganz gleicher Weise für das erregende Licht wie für das Fluorescenzlicht.

Der Versuch wurde auch noch so angestellt, dass man bei Anwendung des Thones zur Zerstreuung die Blendung so weit vorschob, bis gerade alles Licht verdeckt war, und das Gesichtsfeld absolut dunkel erschien; wenn dann Naphthalinroth an die Stelle des Thones gebracht wurde, konnte keine Aufhellung des Gesichtsfeldes bewirkt werden.

In allen diesen Fällen konnte also keine Ausnahme von dem Stokes'schen Gesetze constatirt werden; das gleiche Resultat wie Naphthalinroth gaben verschiedene andere fluorescirende Körper, mit denen dieser Versuch ebenfalls angestellt wurde, so unter andern das Eosin und das Fluorescein.

In einer Privatcorrespondenz mit Hrn. Lommel bin ich von diesem darauf aufmerksam gemacht worden, dass bei der Untersuchung des erregenden Lichtes der helle Schein, der sich im Spectralapparate nach Bedeckung des starken Lichtes mit der Blendung als eine Art Aureole noch zeigt, nicht sicher auf das Vorhandensein brechbarer Bestandtheile schliessen lasse, da dieses Licht von

einer Zerstreuung an der Collimatorlinse und am Prisma herrühre. Ich gebe zu, dass, besonders wenn der das Licht zerstreuende Körper nahe bei der Spalte ist, und somit stark divergirendes Licht auf dieselbe wirkt, Reflexionen und Zerstreuungen an den Rändern der Spalte, an den Wänden und an der Linse des Collimators störend einwirken können; es war diese Ansicht auch bei mir unter anderem ein Grund dafür, dass ich es vermied, die Spalte zu nahe an den das Licht zerstreuenden Körper zu bringen. Immerhin ist nach meiner Ansicht diese Zerstreuung nur etwas störend für die Beobachtung, aber durchaus nicht im Stande, die weitere Ausdehnung des Spectrums beim erregenden Lichte nach der brechbareren Seite zu erklären. Um jedoch auch diesen Einwendungen entgegen zu treten, habe ich bei dem folgenden Versuche die Anordnung getroffen, dass jede solche Zerstreuung an den Theilen des Collimators zur Unmöglichkeit wurde.

Wie bei den früheren Versuchen verschaffte ich mir vorerst durch zweimalige Zerlegung des Sonnenlichtes im Prisma eine mit möglichst homogenem Lichte beleuchtete Spalte; das scharfe Bild dieser Spalte wurde auf ein mit Naphthalinroth gefülltes Fläschchen projicirt und die fluorescirende Linie mit dem Spectralapparat ohne Spalte und Collimator aus einer Distanz von 8 m beobachtet. Das Fläschchen hatte eine schwarze Sammetfläche als Hintergrund, und auch sonst wurde auf die Ablendung des fremden Lichtes alle mögliche Sorgfalt verwendet. Das Spectrum ist in diesem Falle lichtschwach; es muss deshalb die Empfindlichkeit des Auges möglichst gross sein, was dadurch erreicht wurde, dass ich während der Zeit der Beobachtung wie ein Photograph mit einem schwarzen Tuche zugedeckt war. Bei dieser Beobachtungsweise erschien das Spectrum auf vollkommen schwarzem Grunde, sodass von einer falschen Aureole keine Rede sein konnte. Auf das Fläschchen war ein Stückchen Papier geklebt, und durch leichte Drehung desselben konnte man das Licht entweder auf das fluorescirende Naphtha-

linroth oder auf das diffus zerstreuende Papier fallen lassen. Folgende Zahlen geben eine auf diese Weise angestellte Versuchsreihe.

Papier		Zerstreuung durch Naphthalinroth	
Ende		Ende	
307	305	309	305
308	305	308	305
308	302	307	304
305	303	305	302,5
Mittel: 305,4		Mittel: 305,7	

Die Abnahme der Zahlen bei den späteren Versuchen erklärt sich offenbar aus der Zunahme der Empfindlichkeit des Auges infolge des längern Verweilens im Dunkel. Zur Controle stellte ich noch die Blendung zuerst auf 303 ein; es war sowohl beim Papier als beim Naphthalinroth absolut dunkel; stellte ich dann auf 304, so war in beiden Fällen eine Spur von Licht erkennbar.

Bei den bisherigen Versuchen bestand das erregende Licht nur aus einem mit einer Spalte aus dem Spectrum herausgeschnittenen Theile; bei den folgenden wurde zur Erregung der ganze unter einer bestimmten Grenze liegende Theil des Spectrums verwendet. Zu diesem Zwecke wurde das scharfe Spectrum auf eine grosse Linse geworfen, mit einem Schirme der brechbarere Theil an einer bestimmten Stelle scharf abgeschnitten und der concentrirte Rest zur Erzeugung der Fluorescenz benutzt. Auch hier liess man abwechselungsweise das Licht auf zerstreunden Thon und fluorescirendes Naphthalinroth fallen; mit dem Spectralapparate wurde dann in beiden Fällen das erste und das zweite Ende des Spectrums, d. h. das Ende des deutlichen Spectrums und das Aufhören der letzten Lichtspuren bestimmt, und ausserdem noch in dem Spectrum des Fluorescenzlichtes die Lage des Maximums abgeschätzt. Das erste Ende bei dem erregenden Lichte entspricht offenbar der Stelle, wo der Schirm das Spectrum abschneidet, und das darüber hinausgehende schwache Licht

ist eine Folge davon, dass das Spectrum nicht vollkommen rein ist; es entspricht somit auch im Fluorescenzspectrum das vom ersten zum zweiten Ende gehende schwache Licht der durch dieses falsche Licht hervorgerufenen Fluorescenz. Bei der folgenden Versuchsreihe wurde der das Spectrum abschneidende Schirm von der brechbareren Seite vorgeschoben, und ich gebe die Versuche erst von da an, wo der Schirm bis in die Gegend von *E* vorge-
rückt war.

Zerstreuung durch				
Thon		Max.	Naphthalinroth	
I. Ende	II. Ende		I. Ende	II. Ende
344	321	375	364	346
352	328	375	365	346
361	321	375	363	346
369	316	377	369	355
372	285	383	372	356
374	285	385	374	355
378	285	388	379	357
384	285	390	384	365

Die dazu gehörige Lage der Fraunhofer'schen Linien ist:

<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>b</i>	<i>F</i>
396,5	374,5	346	341	320

Aus dieser Versuchsreihe ist deutlich zu erkennen, dass, solange von dem erregenden Lichte nur die Strahlen weggenommen werden, welche brechbarer sind, als das Fluorescenzlicht, die Natur des Fluorescenzspectrums unverändert bleibt. Sobald aber der abschneidende Schirm über die dem Ende des Fluorescenzspectrums entsprechende, etwa in der Mitte zwischen *E* und *D* liegende Stelle hinausgerückt ist, zeigt sich ebensowohl eine dem Vorrücken des Schirmes entsprechende Verkürzung des Fluorescenzspectrums, als auch eine Verschiebung des Maximums nach der weniger brechbaren Seite. Gerade diese Verschiebung des Maximums ist ein deutlicher Beweis dafür, dass der Charakter des Spectrums nicht unverändert bleibt, wenn die erregenden Strahlen andere sind.

Von dieser Thatsache kann man sich auch dadurch

überzeugen, dass man von der mit den verschiedenen Theilen eines möglichst reinen Spectrums beleuchteten Spalte ein scharfes Bild auf die Oberfläche der fluorescirenden Flüssigkeit wirft und diese scharfe Linie durch Beobachtung mit einem Prisma von gerader Durchsicht ausbreitet.

Wir gehen nun über zu den Versuchen, wo Natriumlicht zur Erregung der Fluorescenz verwendet wird. Um eine starke Natriumflamme zu erhalten, wurden in einen grossen Bunsen'schen Brenner mit drei Röhren sechs Sodaperlen gebracht. Das Licht wurde dann durch Linsen concentrirt und, wie bei den früheren Versuchen, entweder auf zerstreuenden Thon oder auf die fluorescirende Flüssigkeit geworfen und dann mit dem Spectralapparate analysirt. Die Versuche ergaben, dass das Fluorescenzlicht nur dann grünes Licht enthielt, wenn auch im erregenden Lichte brechbarere Strahlen als die Natriumlinie enthalten waren. Das letztere findet aber stets statt, und zwar nicht nur deshalb, weil der Bunsen'sche Brenner ohne Sodaperle auch schon brechbarere Strahlen liefert, sondern offenbar, weil die Sodaflamme ausser dem gasförmigen metallischen Natrium auch noch etwas glühendes festes, ein continuirliches Spectrum lieferndes Natron enthält. Nimmt man durch Absorption mit Morinthonerdelösung oder, noch besser, mit Eosinlösung im erregenden Lichte den brechbareren Theil weg, so verschwindet auch sofort alles Grün im Spectrum des Fluorescenzlichtes.

Es wurden auch einige Versuche angestellt über die Fluorescenzerregung mit Licht, das durch mehrere rothe Gläser gegangen war; auch dabei war es nie möglich, durch die Fluorescenz mit Naphthalinroth Licht im Spectralapparate zu erhalten, wenn die Blendung so gestellt war, dass es bei der Untersuchung des von der Thonplatte zerstreuten Lichtes vollkommen dunkel war.

Wir gehen nun über zu den Versuchen mit dem abgeleiteten Spectrum. Es ist das die Methode, welche von

Stokes eingeführt und später unter anderen auch von Victor Pierre¹⁾ angewandt worden ist, und die darin besteht, dass ein möglichst schmales Spectrum, ein sogenanntes Linearspectrum, auf die freie Oberfläche der fluorescirenden Substanz geworfen und dann durch ein Prisma, dessen brechende Kante mit der Ausdehnung des Linearspectrums parallel geht, beobachtet wird. Da die Oberfläche der Flüssigkeit infolge des auf ihr liegenden Staubes stets auch Licht zerstreut, so erhalten wir dann einerseits das abgelenkte Spectrum des erregenden Lichtes (das primitive Spectrum nach Stokes) als eine schiefe gerade Linie und andererseits das abgeleitete Spectrum des Fluoreszenzlichtes (das derivirte Spectrum nach Stokes) als eine Fläche, die in der schematischen

Fig. 3.

Zeichnung schraffirt ist. Wenn nun

die Ansicht von Lommel richtig ist, so wird das abgeleitete Spectrum überall die gleiche Breite haben und also mit dem in der Zeichnung punktirten Dreiecke über die schiefe Linie hinausgreifen, während nach dem Stokes'schen Gesetze das abgeleitete Spectrum nur bis an die schiefe Linie heranreicht und gleichsam von dieser abgeschnitten wird. Die von V. Pierre gelieferten Zeichnungen zeigen sämmtlich diese abgeschnittenen Ecken; es handelte sich also darum, zu untersuchen, ob auch bei dem Naphthalinroth und den anderen nach Lommel die Stokes'sche Regel nicht befolgenden Substanzen ein solches schiefes Abschneiden oder ein Uebergreifen stattfindet.

Um diese Beobachtungsmethode zum Entscheide der

1) Wien. Ber. LIII. II. p. 704. 1866.

Streitfrage benutzen zu können, suchte ich vorerst ein möglichst lichtstarkes und reines Linearspectrum auf die Flüssigkeitsoberfläche zu werfen. Es geschah dies in folgender Weise. Ich verschaffte mir zuerst einen kleinen, stark leuchtenden Punkt dadurch, dass ich das Sonnenlicht horizontal auf eine achromatische Linse von 8,5 cm Durchmesser (das Objectiv eines Fraunhofer'schen Fernrohres) warf und in dem Brennpunkte auf einer Blendung mit ganz feiner Oeffnung vereinigte. Das von dieser als einem leuchtenden Punkte ausstrahlende Licht wurde dann mit Hülfe einer achromatischen Linse und zwei zusammen um einen rechten Winkel ablenkenden Prismen in ein reines Linearspectrum ausgezogen und von oben senkrecht auf die fluorescirende Flüssigkeit geworfen; man erhielt so in einer scharfen, horizontalen Linie die von den verschiedenen Strahlen des Spectrums erregten Fluorescenzen. Diese wurde dann durch ein Prisma mit gerader Durchsicht (*à vision directe*), dessen brechende Kante mit der leuchtenden Linie parallel lief, beobachtet. Auf diese Weise sah man sehr deutlich, wie das abgeleitete Spectrum des Fluoreszenzlichtes von dem abgelenkten Spectrum des erregenden Lichtes schief abgeschnitten wird und nicht darüber hinausreicht. Um die schief abschneidende Linie des abgelenkten Spectrums recht deutlich zu sehen, wurde etwas Bärlappsamen oder sonstiger Staub auf die Oberfläche der Flüssigkeit gestreut.

Das gleiche Resultat wie Naphthalinroth gaben Eosin, Fluorescein und andere fluorescirende Körper.

Die letzte Versuchsreihe bezieht sich auf die Anwendung complementärer Medien, eine Methode, die auch von Stokes¹⁾ eingeführt worden ist. Wenn es möglich wäre, zwei Medien zu erhalten, von welchen das erste alles Licht oberhalb einer bestimmten Stelle des Spectrums absorbiert und alles unterhalb durchlässt, das zweite alles Licht unterhalb der gleichen Stelle absorbiert und alles oberhalb

1) Pogg. Ann. XCI. p. 158. 1854 u. XCVI. p. 522. 1855.

durchlässt, so wäre die Frage, ob durch den Vorgang der Fluorescenz die Brechbarkeit nur vermindert oder auch erhöht werden kann, leicht zu entscheiden.

Der Versuch wäre folgendermassen anzustellen. Man lässt directes, durch eine Linse concentrirtes Sonnenlicht durch das eine Medium auf einen das Licht ohne Fluorescenz zerstreuenen Körper fallen und beobachtet die stark beleuchtete Stelle mit dem Auge durch das zweite Medium. Der Fleck muss vollkommen dunkel sein, und zwar sowohl, wenn das Licht durch das erste Medium einfällt und die Beobachtung mit dem Auge durch das zweite Medium stattfindet, was wir die erste Stellung nennen; als wenn das Licht durch das zweite Medium einfällt und die Beobachtung durch das erste Medium stattfindet; was wir die zweite Stellung nennen. Wird nun an die Stelle des nur zerstreuenen Körpers ein fluorescirender gebracht, so muss eine Erhöhung der Brechbarkeit ihn sichtbar machen bei der ersten, nicht aber bei der zweiten Stellung; eine Erniedrigung der Brechbarkeit muss ihn sichtbar machen bei der zweiten, nicht aber bei der ersten Stellung; und wenn zugleich Erhöhung und Erniedrigung der Brechbarkeit eintritt, so muss er in beiden Fällen sichtbar werden.

Es ist nicht wohl möglich, zwei Medien zu finden, die dem gewünschten Erfordernisse vollkommen entsprechen und das Spectrum ganz scharf an jeder gewünschten Stelle abschneiden; wir müssen uns also damit begnügen, den angestrebten Zweck annäherungsweise zu erreichen.

Brauner in Prag versuchte mit Prismencombinationen, die auf dem Princip der Totalreflexion beruhen, das Gewünschte zu verwirklichen. Zwei durch eine Luftschicht getrennte, mit den Hypothenusenflächen aufeinander gelegte, rechtwinkelige Crownglasprismen sollen bei bestimmter Stellung das Spectrum unterhalb *D* auslöschen und oberhalb *D* durchlassen; es entspricht das dem Desiderate für unser zweites Medium; während als erstes Medium zwei mit den Hypothenusenflächen aufeinandergelegte und durch eine Schicht Cassiaöl getrennte Flintglasprismen

dienen sollen, indem dieselben bei einer bestimmten Stellung das Spectrum oberhalb *D* durch Reflexion beseitigen und nur die Strahlen unterhalb *D* durchlassen. Die Anwendung solcher Prismen ergab dem Beobachter das Resultat, dass trockenes Papier sowohl in der ersten als in der zweiten Stellung dunkel blieb, während mit Lösungen von Naphthalinroth oder Eosin getränktes Papier in beiden Fällen aufleuchtete, aber viel intensiver bei der zweiten Stellung. Es wird daraus geschlossen, dass zwar bei den genannten fluorescirenden Körpern eine Abweichung von der Stokes'schen Regel eintrete, dass aber Licht mit erniedrigter Brechbarkeit viel intensiver sei als mit erhöhter Brechbarkeit.

Den Versuch mit solchen Prismencombinationen habe ich nicht wiederholt, sie standen mir für den Moment nicht zur Verfügung; auch stellte die kurze Notiz von Brauner Versuche mit vollkommeneren Apparaten in Aussicht, die ich vorerst abwarten wollte. Immerhin muss es schwierig sein, ganz richtig functionirende Medien mit solchen Prismencombinationen zu erhalten, da die Zerstreuung von Licht dabei leicht störend einwirkt, und da auch eine solche Prismencombination schwerlich das Spectrum hinlänglich plötzlich und scharf abschneidet. Ich suchte deshalb mit absorbirenden Medien dem gewünschten Ziele möglichst nahe zu kommen.

Man kann sich leicht Combinationen von rothen Kupfergläsern einerseits und grünen Chromgläsern andererseits verschaffen, von welchen jede für sich in hohem Grade durchsichtig ist, die aber zusammen das weisse Sonnenlicht so vollkommen auslöschen, dass eine Thonplatte oder ein weisser Kiesel im concentrirten Lichte des Brennpunktes ganz dunkel bleiben. Wendet man nun solche Combinationen an und träufelt dann auf die Thonplatte eine Lösung von Naphthalinroth, so leuchtet es bei der zweiten Stellung hell auf, während es bei der ersten Stellung absolut dunkel bleibt. Der Unterschied bei den beiden Stellungen ist in so hohem Grade auffallend, dass

dieser Versuch mir der anschaulichste Beweis für die Richtigkeit des Stokes'schen Gesetzes zu sein scheint. Man kann allerdings einwenden, dass durch die genannten Versuche zweifellos die Erniedrigung der Brechbarkeit bewiesen werde; dass es aber immer noch möglich wäre, dass auch in geringem Grade eine Erhöhung eintrete und sich dieselbe nur nicht zeige, da sie innerhalb der Gegend des Spectrums bleibt, die von beiden Medien absorbiert wird. Allein jedenfalls wird schlagend durch den vorliegenden Versuch dargethan, dass der von Lommel aufgestellte Satz, nach welchem jeder direct oder indirect absorbirte Strahl nach Maassgabe seiner Absorptionsfähigkeit das nämliche Fluorescenzspectrum erregt, nicht richtig sein kann; denn das Fluorescenzlicht, welches erregt wird von dem durch das rothe Glas gegangenen Lichte, ist deutlich verschieden von dem, welches erregt wird von dem durch das grüne Glas gegangenen Lichte; das erstere wird vollkommen von einem grünen Glase absorbiert, das letztere aber nicht.

Uranglas, festes Eosin, Lösungen von Eosin, Fluoresceïn und Chlorophyll geben bei Untersuchung mit complementären rothen und grünen Gläsern das gleiche Resultat wie Naphthalinroth.

Zwei andere complementär gefärbte Medien, die ebenfalls sehr gut zum Nachweise der Fluorescenz und zum Beweise des Stokes'schen Gesetzes dienen können, sind eine Lösung von Morinthonerde einerseits und von Kupferoxydammoniak andererseits. Man kann damit auch leicht die Fluorescenz bei grünen Blättern, Papier und Kreide, und die Abwesenheit der Fluorescenz bei rothen Blättern (Blättern in der Herbstfarbe oder von rothen Rüben), bei Thon und bei Quarz nachweisen.

Aus den verschiedenen in dieser Arbeit vorgeführten Versuchen ziehe ich den Schluss, dass einstweilen kein Grund vorliegt, das Stokes'sche Gesetz zu verwerfen, und dass auch die von Lommel gegebene Eintheilung der

fluorescirenden Körper auf keinem wesentlich verschiedenen Verhalten derselben beruht.

Lommel¹⁾ hat auch noch eine ausführliche Theorie der Fluorescenz gegeben; ich gebe gern zu, dass dieselbe manche gute Ideen enthält; allein eine grosse Bedeutung kann ich ihr nicht zuerkennen, da ich immer noch bei dem schon früher ausgesprochenen Satze bleibe, dass alle Theorien der Fluorescenz, aus denen das Stokes'sche Gesetz nicht folgt, oder aus denen gar eine Abweichung vom Stokes'schen Gesetze sich ableiten lässt, nach meiner Ansicht keinen Anspruch auf Annehmbarkeit machen können.

Basel, im Juli 1879.

II. *Experimentaluntersuchung zur Bestimmung der Brechungsexponenten verflüssigter Gase; von L. Bleekrode.*

(Erste Mittheilung.)

Seitdem durch die Versuche von Pictet und Cailletet bewiesen worden ist, dass auch die sogenannten permanenten Gase in den tropfbaren Zustand versetzt werden können, haben wir bis jetzt nur wenige Eigenschaften derselben kennen gelernt, so u. A. die Temperatur und den Druck, bei denen diese Substanzen ihre Aggregatzustände ändern. Andréef's Versuche²⁾ beziehen sich auf das specifische Gewicht und die Ausdehnung der flüssigen Kohlensäure, schwefliger Säure, des Ammoniaks und Stickoxyduls. Gore verdanken wir den Einblick in die chemischen Eigenschaften der flüssigen Kohlensäure, Chlorwasserstoffsäure, des Cyans und der Fluorwasserstoffsäure;

1) Wied. Ann. III. p. 251. 1878.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1859. p. 1.