

Ueber das Stokes'sche Gesetz.

Von

E. Lommel.

(Vorgetragen am 14. Juli 1879.)

Herr S. Lamansky hat vor kurzem in den Comptes rendus¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht, welche das Resultat widerlegen soll, zu welchem ich hinsichtlich des sog. Stokes'schen Gesetzes durch fortgesetztes Studium der Fluorescenzerscheinungen gelangt bin, ein Resultat, welches mittlerweile durch Brauner²⁾ und Lubarsch³⁾ bestätigt worden ist. Herr Lamansky zieht nämlich aus seinen Versuchen den Schluss, „dass das Gesetz der Aenderung der Brechbarkeit des Lichts vollkommen richtig ist in der allgemeinen Form unter welcher Stokes dasselbe ausgesprochen hat.“

Diesem Schluss liegt vor allem ein Missverständniss der von mir behaupteten Thatsachen zu Grunde. Um dasselbe aufzuklären, ist es nothwendig, dass ich das Ergebniss meiner Beobachtungen nochmals genau präcisire.

Wir denken uns den stärksten Absorptionsstreifen eines der fluorescirenden Körper, welche ich Substanzen erster Klasse genannt habe (es sind diess durchaus Körper, welche durch starke Absorptionsstreifen und daher gesättigte Färbung, durch anomale Dispersion und durch Oberflächenfarben ausgezeichnet sind), in der üblichen Weise graphisch dargestellt durch eine Curve apb ⁴⁾, die sich über einer Abscissenlinie AH erhebt, welche die Erstreckung des Spectrums von dem weniger brechbaren Ende A bis zum brechbareren Ende H versinnlicht. Jede Ordinate dieser Curve stelle die Energie dar, mit welcher das an der entsprechenden Stelle des Spectrums vorhandene homogene

1) „Sur la loi de Stokes“, Comptes rendus, T. LXXXVIII. p. 1192.

2) Wien. Anz 1877, p. 178. Wied. Ann. Beiblätter, Bd. II. p. 152.

3) Wied. Ann Bd. VI. p. 248.

4) Vergl. die Fig. in Wied. Ann. Bd. III. p. 269.

Licht von unserer Substanz absorbiert wird. Dieser Absorptionsenergie ist die Lichtstärke des durch den jeweils absorbierten Strahl erregten Fluoreszenzlichts proportional.

In ähnlicher Weise werde auch das Spectrum des Fluoreszenzlichts, wie es durch den stärksten absorbierten Strahl (p) erregt wird, durch eine Curve (crd) graphisch dargestellt. Für weniger stark absorbierte Strahlen würde diese Curve sich über derselben Basis (ed), jedoch nur bis zu entsprechend geringerer Höhe erheben.

Aus meinen Untersuchungen ergibt sich nun, dass das Maximum der Lichtstärke im Spectrum des Fluoreszenzlichts stets von geringerer Brechbarkeit ist als das Maximum der Absorption. Die Intensitätscurve des Fluoreszenzspectrums erscheint demnach weiter gegen das minder brechbare Ende des Spectrums hinabgeschoben, als diejenige der Absorption. Man könnte diesen Satz auch dadurch ausdrücken, dass man sagt: „Die mittlere Brechbarkeit des Fluoreszenzlichts ist stets geringer als diejenige des erregenden (absorbierten) Lichts.“

Aus meinen Untersuchungen geht ferner hervor, dass bei den Substanzen erster Klasse (z. B. Naphthalinroth, Eosin, Fluorescein u. s. w.) jeder absorbierte homogene Lichtstrahl das vollständige Fluoreszenzpectrum in seiner ganzen Erstreckung erregt, und zwar mit einer seiner Absorptionsenergie proportionalen Lichtstärke.

Nun greifen bei allen Substanzen erster Klasse, welche ich untersucht habe, das Spectrum des Fluoreszenzlichts und das Absorptionsgebiet eine Strecke weit in einander über, so dass das brechbarere Ende des Fluoreszenzspectrums und das weniger brechbare des Absorptionsgebietes sich decken. Gehört ein erregender homogener Lichtstrahl oder eine Gruppe solcher dieser gemeinschaftlichen Strecke an, so erregt er, indem er, wie bereits gesagt, das vollständige Fluoreszenzpectrum hervorruft, nicht nur die Bestandtheile des Fluoreszenzspectrums, welche eine kleinere oder gleichgrosse, sondern auch diejenigen, welche eine grössere Schwingungszahl haben als der erregende Strahl.

Erregt man also mit Strahlen, welche dieser gemeinschaftlichen Strecke (die man als das „kritische Gebiet“ bezeichnen könnte) angehören, so liegt die obere Grenze der Brechbar-

keit des erregten Fluorescenzlichtes höher als die obere Grenze der Brechbarkeit des erregenden Lichts.

Für die erregenden Strahlen dieses kritischen Gebiets gilt also der Stokes'sche Satz nicht, dass das Fluorescenzlicht niemals Bestandtheile von höherer Brechbarkeit enthalte als das erregende Licht.

Die Strahlen des kritischen Gebietes gehören übrigens zu den schwächer erregenden, da sie ja im Beginne des Absorptionsgebietes vor dem Absorptionsmaximum liegen. Ihre erregende Kraft wächst mit der Brechbarkeit. Der am stärksten erregende Strahl (das Absorptionsmaximum) liegt immer sehr nahe der oberen Grenze des Fluorescenzspectrums¹⁾.

Aus dieser Darlegung des Sachverhalts erhellt, dass bei Vergleichung der mittleren Brechbarkeit des Fluorescenzlichts mit der mittleren Brechbarkeit des erregenden Strahlenbündels jene nothwendig kleiner oder höchstens gleichgross gefunden werden wird als diese, selbst wenn das erregende Strahlenbündel dem kritischen Gebiete angehört.

Herr Lamansky hat nun mittelst des Spectrometers die mittlere Ablenkung (*déviati on moyenne*) für das erregende und das erregte Lichtbündel bestimmt, und dieselbe für dieses kleiner gefunden als für jenes.

Dieses Ergebniss steht nicht nur nicht im Widerspruch mit den oben dargelegten Resultaten meiner Beobachtungen, sondern es lässt sich, wie ich gezeigt habe, nach denselben erwarten. Es kann aus diesem Ergebniss weder eine Schlussfolgerung gegen die von mir gefundenen Thatsachen, noch eine solche für die Allgemeingiltigkeit des Stokes'schen Gesetzes gezogen werden.

Herr Lamansky hätte, statt auf die mittlere Ablenkung, sein Augenmerk auf die oberen Grenzen sowohl des einfallenden als des Fluorescenzlichtes richten müssen; er würde alsdann, bei geeigneter Versuchsanordnung, meine Angaben hierüber sicherlich bestätigt gefunden haben.

Ehe ich auf die Besprechung der Versuche eingehe, erlaube ich mir zu bemerken, dass die von Herrn Lamansky besonders betonte Forderung der Homogenität des erregenden Lichts auch bei der von mir angewandten Versuchsmethode¹⁾, welche

¹⁾ Vergl. Lubarsch, Pogg. Ann. Bd. CLIII, p. 420.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. CLIX, p. 524.

sich eines nach Helmholtz' Vorschrift dargestellten homogenen Spectrums bedient, erfüllt ist. Ob man alsdann den Grad der Brechbarkeit mittelst des Spectroskops, oder, wie Herr Lamansky vorzieht, mittelst des Spectrometers bestimmt, bleibt gleichgiltig.

Ich habe gleichwohl die Versuche mit Naphthalinroth, Eosin und Fluorescein nach der Methode des Herrn Lamansky wiederholt. Die vom Heliostaten kommenden Sonnenstrahlen wurden durch eine achromatische Linse auf einem ersten Spalte concentrirt, hinter welchem zwei Flintprismen und eine achromatische Linse, letztere um ihre doppelte Brennweite vom Spalte entfernt, aufgestellt waren. Das Spectrum, welches die Fraunhofer'schen Linien deutlich zeigte, wurde auf der Vorderwand eines dunkeln Kastens aufgefangen, welche einen dem Spectrum entlang verschiebbaren Spalt, dessen Breite geändert werden konnte, enthielt. Die in den Kasten dringenden Strahlen einer schmalen Region des Spectrums gingen abermals durch ein Flintprisma und eine achromatische Linse, welche das farbige Bild des Spaltes auf der Flüssigkeit entwirft.

Herr Lamansky warf dieses Bild mittelst eines total reflectirenden Prismas vertical nach abwärts auf die horizontale Oberfläche der in einem Gefäss befindlichen Flüssigkeit; durch ein zweites Reflexionsprisma wurde das von der Flüssigkeit ausgestrahlte Fluorescenzlicht auf den Spalt des Spectrometers geworfen.

Diese Anordnung mit zwei Reflexionsprismen hatte auch ich schon früher angewendet, aber wieder verworfen, weil durch die wiederholten Reflexionen das Fluorescenzlicht allzusehr geschwächt wird. Es ist nämlich klar, dass dieses Licht, um überhaupt noch einen Eindruck im Auge hervorzubringen, eine gewisse bestimmte Lichtstärke mindestens besitzen muss; wird das Fluorescenzlicht successive geschwächt, so sinken nach und nach die schwächeren Theile des Fluorescenzspectrums zu beiden Seiten des Maximums unter die Grenze der Wahrnehmbarkeit herab, und man sieht schliesslich nur noch das Maximum und die ihm beiderseits unmittelbar benachbarten Partien.

Für die brechbareren Strahlen des Fluorescenzspectrums, auf welche es bei der vorliegenden Frage gerade ankommt, besteht noch ein anderer Umstand, welcher geeignet ist, ihre Sichtbarkeit zu beeinträchtigen: diese Strahlen wer-

den nämlich von der fluorescirenden Substanz sehr kräftig absorhirt. Den Einfluss dieses Umstandes auf die Wahrnehmbarkeit dieser Strahlen und die Mittel, diesen Einfluss möglichst zu verringern, habe ich in einer Abhandlung „über die Intensität des Fluorescenzlichts“¹⁾ eingehender erörtert.

Die von Herrn Lamansky angewendete Beleuchtungsart ist in dieser Hinsicht eine besonders ungünstige. Mitteltst der beiden Reflexionsprismen vermochte ich in der That das Fluorescenzspectrum in einiger Vollständigkeit nur dann zu sehen, wenn ich die stärkst erregenden Strahlen, die bekanntlich bereits an der oberen Grenze des Fluorescenzspectrums liegen, einwirken liess. Für die schwächer wirksamen Strahlen des kritischen Gebiets zog sich das Fluorescenzspectrum auf die dem Intensitätsmaximum benachbarte Partie zurück, und namentlich verschwanden die brechbareren Theile des Fluorescenzlichts.

Ich liess daher, indem ich im übrigen die Anordnung des Herrn Lamansky beibehielt, das gefärbte Spaltbild ohne Anwendung von Reflexionsprismen unmittelbar auf die Wand einer Flasche aus weissem Glase, welche die fluorescirende Flüssigkeit enthielt, nahezu streifend treffen, wie es bei meinen früheren Versuchen geschahen war. Dem fluorescirenden Lichtfleck wurde der Collimatorsplatt eines Spectrometers von Meyerstein so nahe als möglich gerückt, und die kleinste Ablenkung der oberen brechbareren Grenze des Fluorescenzspectrums durch ein Prisma aus Merz'schem Flintglas (brechender Winkel 60°) gemessen. Auf die Flaschenwand war seitlich ein weisser Papierstreifen geklebt, welcher durch eine kleine Drehung der Flasche an die Stelle des Lichtflecks gebracht werden konnte, und nun das einfallende Licht durch Diffusion auf den Spalt sandte; auch für dieses wurde die Minimalablenkung der oberen Grenze gemessen.

Bei allen dreien auf diese Weise untersuchten Substanzen ergab sich, dass, wenn die erregenden Strahlen dem kritischen Gebiete angehören, die obere Grenze des Fluorescenzlichts brechbarer ist als die obere Grenze des erregenden Lichts.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. CLX, p. 75.

Es wurden nämlich folgende Werthe gefunden:

Obere Grenze des erregenden Lichts		Obere Grenze des Fluoreszenzlichts	
Minimum der Ablenkung	Index	Minimum der Ablenkung	Index

I. Naphthalinroth.

61° 59'	1,7490	62° 47'	1,7558
62 8	1,7504	62 48	1,7560
62 12	1,7509	62 51	1,7576
62 51	1,7564	62 57	1,7572
63 15	1,7597	62 53	1,7567

II. Eosin.

62° 41'	1,7550	63° 48'	1,7643
62 54	1,7568	63 51	1,7647
63 12	1,7593	63 56	1,7654
64 0	1,7659	63 55	1,7652

III. Fluoresceïn.

63° 25'	1,7611	64° 5'	1,7666
64 6	1,7667	64 30	1,7700
64 21	1,7687	64 37	1,7709
65 11	1,7755	64 37	1,7709
65 24	1,7772	64 19	1,7685

Für die Fraunhofer'schen Linien D, E und F ergab dasselbe Merz'sche Prisma:

	D	E	F
Minimum der Ablenkung	62° 16'	63° 34'	64° 47'
Index	1,7515	1,7623	1,7723

Wenn man nachweisen will, dass das Fluoreszenzlicht sich unter Umständen zu höherer Brechbarkeit erhebt als das einfallende Licht, ist es nicht nothwendig, dass das letztere homogen sei, sondern nur, dass es von einer gewissen Grenze an Strahlen von höherer Brechbarkeit nicht enthalte.

Ich erlaube mir einen Versuch mitzutheilen, bei welchem diese Bedingung erfüllt, und welcher völlig einwurfsfrei und entscheidend ist.

Im lichtdicht verfinsterten Zimmer lassen wir ein dickes Bündel Sonnenstrahlen auf ein Schwefelkohlenstoffprisma fallen.

Von der Stellung der kleinsten Ablenkung aus drehe man das Prisma so, dass seine Eintrittsfläche von den einfallenden Strahlen immer steiler getroffen wird, dann werden, von einer gewissen Stellung an, die brechbareren Strahlen an der Austrittsfläche nach innen total reflectirt. Man kann auf diese Weise das brechbarere Ende des Spectrums beliebig weit abschneiden.

Hat man das Prisma so gestellt, dass nur noch die rothen und orangefarbenen Strahlen vor D aus ihm austreten, so verschliesse man die Oeffnung des Heliostaten mit einer Schicht von zwei rothen Gläsern; enthielte das Licht, welches durch diese Gläser gegangen ist, ausser rothen und orange gelben, auch noch brechbarere Strahlen, etwa grüne und blaue, so würden dieselben durch totale Reflexion im Prisma beseitigt. Das aus dem Prisma tretende Licht, welches nur noch Strahlen enthält, deren Brechbarkeit geringer ist als diejenige der Linie D, wird nun mittelst einer Linse auf der Wand einer Flasche, welche eine Lösung von Naphthalinroth enthält, concentrirt, und in der bereits mehrfach beschriebenen Weise die obere Grenze des erregenden und des erregten Lichtes mittelst des Spectroskopes oder des Spectrometers bestimmt. Ich erhielt mittelst des Spectrometers:

Obere Grenze des erregenden Lichts		Obere Grenze des Fluorescenzlichts	
Minimum der Ablenkung	Index	Minimum der Ablenkung	Index
62° 1'	1,7494	63° 0'	1,7576

Es lässt sich übrigens leicht nachweisen, dass das durch die zwei rothen Gläser gegangene Licht grüne und blaue Strahlen, welche etwa die Fluorescenz des Naphthalinroths erregen könnten, überhaupt nicht mehr enthält.

Denn bringt man, nachdem die rothen Gläser entfernt sind, das Prisma wieder in die Stellung der kleinsten Ablenkung, und concentrirt die grünen und blauen Strahlen des entstandenen unreinen Spectrums mittelst der Linse auf der Flasche mit Naphthalinroth, so erregen diese Strahlen die Fluorescenz mit grosser Kraft. Bringt man aber jetzt die rothen Gläser wieder an die Oeffnung des Heliostaten, so bleibt die Flüssigkeit völlig dun-

kel, und selbst das längere Zeit im Finstern ausgeruhte Auge vermag keine Spur von Fluorescenzlicht wahrzunehmen.

Daraus geht hervor, dass das Prisma in obigem Versuch eigentlich ganz unnöthig ist, da die Strahlen, welche es beseitigen soll, von vorneherein gar nicht vorhanden sind. Wenn man aber, um eine grössere Lichtstärke zu erzielen, nur ein rothes Glas anwenden will, welches noch schwache grüne und blaue Strahlen durchlässt, so muss das Prisma allerdings zugezogen werden. Ohne rothes Glas würde das von dem Prisma ausstrahlende diffuse weisse Licht störend wirken.

Ich theile zwar mit Herrn Edm. Becquerel, welcher der Schlussfolgerung des Herrn Lamansky seine Approbation ertheilt ¹⁾, die Ueberzeugung, dass des letzteren Versuche exact sind; diese Versuche beweisen aber nur, was ich selbst schon früher gezeigt habe, dass die mittlere Brechbarkeit des Fluorescenzlichts geringer ist als die mittlere Brechbarkeit des erregenden Lichts; den Kern der Frage, um welche es sich hier handelt, berühren sie gar nicht.

¹⁾ Comptes rendus T. LXXXVIII, p. 1237.

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: 1878-1880

Band/Volume: [11](#)

Autor(en)/Author(s): Lommel Eugen von

Artikel/Article: [Ueber das Stokes'sche Gesetz. 183-190](#)