

# Ueber Fluorescenz.

Von

**E. Lommel.**

(Vorgetragen am 10. Mai 1880).

In einer vor kurzem veröffentlichten Abhandlung <sup>1)</sup>: „Das Stokes'sche Gesetz“ tritt Herr Hagenbach neuerdings für die Allgemeingiltigkeit dieses Gesetzes in die Schranken. Der Mittheilung der vermeintlich „entscheidenden“ Versuche, welche die Geltung dieses Gesetzes auch in den Fällen darthun sollen, die nach meinen von den Herren Brauner <sup>2)</sup> und Lubarsch <sup>3)</sup> bestätigten Wahrnehmungen eine Ausnahme bilden, geht eine theoretische Erörterung voraus, in welcher Herr Hagenbach auch gegen einige in meiner Abhandlung <sup>4)</sup> „über die Intensität des Fluorescenzlichts“ bezüglich des photometrischen Verhaltens dieses Lichtes aufgestellte Sätze Widerspruch erhebt. Auf den folgenden Seiten werde ich sowohl diese Einwendungen als auch die von Herrn Hagenbach aus seinen Versuchen über das Stokes'sche Gesetz gezogenen Schlussfolgerungen widerlegen. Was den ersteren Punkt anlangt, so hielt ich es für angemessen, in einem ersten Abschnitt die neuen photometrischen Principien, welche meiner Abhandlung „über die Intensität des Fluorescenzlichts“ zu Grunde liegen, etwas näher zu beleuchten. Der zweite Abschnitt beschäftigt sich mit den photometrischen Eigenthümlichkeiten des Fluorescenzlichts insbesondere, weist die Unrichtigkeit der von Herrn Hagenbach aufgestellten Theorie nach und widerlegt die von ihm gegen einige meiner Sätze erhobenen Einwände. Der dritte Abschnitt endlich ist der Besprechung der das Stokes'sche Gesetz betreffenden Versuche gewidmet.

---

1) Wied. Ann. VIII. p. 369. 1879.

2) Wiener Anzeiger Nr. XIX. p. 178. 1877.

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

4) Erlanger Sitzungsber. v. 13. Nov. 1876. Pogg. Ann. CLX p. 75.

## I. Ueber die Grundsätze der Photometrie.

1. Nach dem Vorgange Lambert's stützte sich der photometrische Calcul bisher auf die folgenden drei Grundsätze:

I. Die von einem leuchtenden Punkte auf ein Flächenelement senkrecht einfallende Lichtmenge ist dem Quadrate der Entfernung des Punktes und des Flächenelementes umgekehrt proportional.

II. Die von einem Flächenelemente senkrecht ausstrahlende und auf ein zweites Flächenelement fallende Lichtmenge ist dem Cosinus des Incidenzwinkels proportional.

III. Die von einem Flächenelement ausstrahlende und auf ein zweites Flächenelement senkrecht auffallende Lichtmenge ist dem Cosinus des Emanationswinkels proportional.

Bezeichnet man das lichtstrahlende Flächenelement mit  $d\varphi$ , das beleuchtete mit  $df$ , die Lichtmenge, welche von der Einheit der lichtstrahlenden Oberfläche senkrecht ausgesandt wird, mit  $J$ , ferner den Incidenz- und den Emanationswinkel resp. mit  $i$  und  $\varepsilon$ , endlich mit  $d$  den Abstand der beiden Flächenelemente, so hat man hienach die von dem ersten auf das zweite fallende Lichtmenge

$$= \frac{df d\varphi J \cos i \cos \varepsilon}{d^2}.$$

Von jenen drei Grundsätzen lassen sich die beiden ersten aus dem Wesen der Lichtausbreitung selbst leicht theoretisch begründen; der dritte dagegen ist rein empirischer Natur, und stützt sich nur auf die Beobachtung, dass eine glühende Kugel dem Auge in jeder Lage als eine gleichmässig leuchtende Scheibe erscheint.

2. Eine von der bisherigen abweichende Behandlungsweise photometrischer Probleme habe ich in der Abhandlung „Ueber die Intensität des Fluoreszenzlichts“ eingeführt. In dieser Arbeit werden nicht die Flächenelemente einer leuchtenden Oberfläche, sondern die Volumenelemente des leuchtenden Körpers als lichtstrahlend betrachtet. Diese Betrachtungsweise ist die eigentlich naturgemässe, da ja das von einem leuchtenden Körper ausstrahlende Licht nicht nur von seiner Oberfläche, sondern auch aus seinem Innern kommt. Sie gewährt den Vortheil, dass von den drei obigen Grundgesetzen nur noch die beiden ersten bestehen bleiben, das dritte aber als Grundsatz

entbehrlich wird; sie erheischt aber andererseits, dass die Absorption berücksichtigt werde, welche das von jedem Volumenelemente ausstrahlende Licht innerhalb des leuchtenden Körpers oder überhaupt auf seinem Wege bis zu dem beleuchteten Flächenelement erleidet.

Wir legen demnach der Photometrie die folgenden Sätze zu Grunde:

I. Die von einem Volumenelement auf ein Flächenelement senkrecht einfallende Lichtmenge ist dem Quadrate der Entfernung des Volumenelementes und des Flächenelementes umgekehrt proportional.

II. Die von einem Volumenelement ausstrahlende und auf ein Flächenelement fallende Lichtmenge ist dem Cosinus des Incidenzwinkels proportional.

III. Das von einem Volumenelement ausstrahlende Licht erleidet auf seinem Wege innerhalb des leuchtenden Körpers Absorption, nach Massgabe des bekannten Absorptionsgesetzes.

Bezeichnet man also das lichtstrahlende Volumenelement mit  $dv$ , die von ihm nach irgend einer Richtung ausstrahlende Lichtmenge mit  $E dv$ , das beleuchtete Flächenelement mit  $df$ , den Incidenzwinkel mit  $i$ , den innerhalb des Körpers durchlaufenen Weg mit  $r$ , den ausserhalb bis zum Flächenelement durchlaufenen Weg mit  $r_0$ , so dass  $d = r_0 + r$  ist, endlich den Exstinctionscoefficienten des lichtstrahlenden Körpers für die betrachtete homogene Strahlengattung mit  $k$ , so ist die von dem Volumenelement  $dv$  dem Flächenelement  $df$  zugestrahlte Lichtmenge

$$\frac{df dv E \cos i \cdot e^{-kr}}{(r_0 + r)^2}.$$

3. An die Stelle des Lambert'schen Cosinusgesetzes, welches wir aus der Reihe der Grundsätze gestrichen haben, setzen wir also unser obiges drittes, weit umfassenderes, Grundgesetz, in welchem alle besonderen, je nach der Beschaffenheit des lichtstrahlenden Körpers verschiedenen, Emanationsgesetze (und namentlich auch das Lambert'sche Cosinusgesetz) als specielle Fälle enthalten sind.

Um diess nachzuweisen, betrachten wir zuerst die Lichtstrahlung eines gleichmässig glühenden undurchsichtigen Körpers. Ich nenne einen Körper „undurchsichtig“, wenn sein Ex-

stinctionscoefficient so gross ist, dass ein in ihm sich fortplanzender Lichtstrahl schon nach Durchlaufung einer bestimmten sehr kleinen Strecke  $\rho$  ausgelöscht wird, so dass  $e^{-kr}$  für  $r = \rho$  und für jeden grösseren Werth von  $r$  als verschwindend klein angesehen werden kann. Ich bezeichne ihn als „gleichmässig glühend“, wenn seine Temperatur in seiner ganzen Ausdehnung die gleiche und demnach auch die Leuchtkraft für gleiche Volumenelemente überall die nämliche ist.

Sei  $d\varphi$  ein Element der Oberfläche des leuchtenden Körpers, so bilden alle in einer einzigen Richtung unter dem Emanationswinkel  $\varepsilon$  ausfahrenden und daher unter sich parallelen Strahlen einen zum Flächenelement  $d\varphi$  schiefen Cylinder, der alle diejenigen Volumenelemente des leuchtenden Körpers in sich schliesst, welche Strahlen in der gegebenen Richtung durch das Flächenelement senden können. Durch Ebenen parallel zum Oberflächenelement theilen wir diesen Cylinder in Volumenelemente. Ein beliebiges derselben, welches von dem Flächenelement um die Strecke  $r$  entfernt ist und das Volumen  $d\varphi dr \cos \varepsilon$  besitzt, sendet die Lichtmenge

$$dL = d\varphi dr E \cos \varepsilon e^{-kr}$$

durch das Flächenelement  $d\varphi$ ; da nämlich sämtliche Strahlen dieselbe Richtung haben und also eine Ausbreitung derselben nicht stattfindet, so kommt das Gesetz des umgekehrten Quadrats der Entfernung hier nicht zur Anwendung. Um die Lichtmenge  $L$  zu erhalten, welche sämtliche in dem Cylinder enthaltenen Volumenelemente durch das Flächenelement in der gegebenen Richtung hindurchsenden, haben wir obigen Ausdruck von  $r = 0$  bis  $r = \rho$  zu integriren, d. i. bis zu derjenigen Entfernung, aus welcher überhaupt noch Licht bis zur Oberfläche dringt.

Wir erhalten alsdann:

$$L = d\varphi E \cos \varepsilon \int_0^{\rho} e^{-kr} dr = d\varphi \cdot \frac{E}{k} \cos \varepsilon (1 - e^{-k\rho}),$$

oder, da  $e^{-k\rho}$  unserer Voraussetzung gemäss als verschwindend anzusehen ist:

$$L = d\varphi \cdot \frac{E}{k} \cdot \cos \varepsilon.$$

Bezeichnen wir die von dem Flächenelement senkrecht ausfahrende Lichtmenge  $d\varphi \cdot \frac{E}{k}$  mit  $L_0$ , so haben wir

$$\frac{L}{L_0} = \cos \varepsilon$$

d. h. die von einem Oberflächenelement eines glühenden undurchsichtigen Körpers nach irgend einer Richtung ausstrahlende Lichtmenge ist dem Cosinus des Emanationswinkels proportional.

Das Lambert'sche Cosinusetz hat hiemit seine auf allgemein anerkannte Principien gestützte theoretische Begründung gefunden <sup>1)</sup>. Zugleich aber ist gezeigt, dass dasselbe nur für glühende undurchsichtige Körper Geltung hat.

4. Ist nämlich der glühende Körper durchsichtig, jedoch absorbirend, und betrachten wir eine von zwei parallelen Ebenen begrenzte Schicht von der Dicke  $R$ , so haben wir, um die durch das Flächenelement  $d\varphi$  ausstrahlende Lichtmenge zu finden, das obige Differential  $dL$  von  $r = 0$  bis  $r = \frac{R}{\cos \varepsilon}$  zu integriren,

und erhalten:

$$L = d\varphi \cdot \frac{E}{k} \cdot \cos \varepsilon \left( 1 - e^{-k \frac{R}{\cos \varepsilon}} \right),$$

oder, da

$$L_0 = d\varphi \cdot \frac{E}{k} \cdot \left( 1 - e^{-kR} \right)$$

ist:

$$\frac{L}{L_0} = \cos \varepsilon \cdot \frac{1 - e^{-k \frac{R}{\cos \varepsilon}}}{1 - e^{-kR}}.$$

Das Emanationsgesetz wird also für einen glühenden durchsichtigen aber absorbirenden Körper nicht durch den Cosinus des Emanationswinkels, sondern durch eine Function dieses Cosinus

1) Bekanntlich hat bereits Fourier (Ann. de Chim. et Phys. VI. p. 259. XXVII. p. 286, Pogg. Ann. II. p. 375 1824) das Cosinusetz für strahlende Wärme aus der Annahme abgeleitet, dass die Strahlung nicht nur von der Oberfläche ausgehe, sondern auch bis zu einer gewissen Tiefe aus dem Innern dringe.

$$\cos \varepsilon \cdot \frac{1 - e^{-k \frac{R}{\cos \varepsilon}}}{1 - e^{-kr}}$$

ausgedrückt, welche zwar wie dieser selbst für  $\varepsilon = 0$  den Werth 1 hat und für  $\varepsilon = 90^\circ$  verschwindet, auch mit wachsendem  $\varepsilon$  fortwährend abnimmt, jedoch für Werthe zwischen  $\varepsilon = 0$  und  $\varepsilon = 90^\circ$  durchweg grösser ist als  $\cos \varepsilon$ . Erst für eine unendlich dicke Schicht des glühenden Körpers würde das reine Cosinusetz eintreten.

5. Bevor wir weiter schreiten, wollen wir die Grösse  $E$ , deren Product mit dem Inhalt  $dv$  eines Volumenelementes die Lichtmenge ausdrückt, welche dieses Volumenelement nach irgend einer Richtung aussendet, noch etwas näher betrachten. Die Lichtmenge, welche eine unendlich dünne Oberflächenschicht des Körpers von der Dicke  $\delta$  senkrecht zur Oberfläche durch die Flächeneinheit ausstrahlt würde demnach sein  $E\delta$ . Das Verhältniss dieser emittirten Lichtmenge zur Dicke  $\delta$  der Schicht, also die Grösse  $E$  selbst, nennen wir das Emissionsvermögen des Körpers.

Wenn bei senkrecht auf die Oberfläche eines Körpers einfallendem Licht durch die Flächeneinheit die Einheit der Lichtmenge in den Körper eindringt, so wird in der unendlich dünnen Oberflächenschicht von der Dicke  $\delta$  die Lichtmenge  $k\delta$  absorbirt; das Verhältniss dieser absorbirten Lichtmenge zur Dicke  $\delta$  der Schicht, d. i. die Grösse  $k$  selbst, nennen wir das Absorptionsvermögen des Körpers. Das Absorptionsvermögen eines Körpers wird sonach durch seinen Exstinctioncoefficienten gemessen.

6. Durch Versuche von Draper <sup>1)</sup>, Becquerel <sup>2)</sup> u. A. ist bewiesen, dass die verschiedensten undurchsichtigen Körper, wenn man sie zum Glühen erhitzt, bei derselben Temperatur gleich hell erscheinen und Licht von derselben Zusammensetzung ausstrahlen. Die Lichtmenge, welche ein solcher Körper durch die Einheit seiner Oberfläche senkrecht ausstrahlt, ist aber nach dem Obigen:

$$\frac{E}{k};$$

1) Philosophical Magazine XXX. 1847.

2) La lumière, ses causes et ses effets, Paris 1867. p. 71—97.

dieser Quotient muss sonach unter den genannten Umständen für alle jene Körper einen und denselben Werth  $c$  haben.

Wir gelangen demnach zu dem Kirchhoff'schen Satz:

$$\frac{E}{k} = c$$

oder

$$E = ck,$$

d. h. bei derselben Temperatur und für dieselbe Schwingungszahl ist das Verhältniss des Emissionsvermögens zum Absorptionsvermögen für alle Körper das nämliche; oder: das Emissionsvermögen ist dem Absorptionsvermögen proportional. Die Grösse  $c$  stellt demnach für alle Körper die nämliche Function der Temperatur und Schwingungszahl dar.

7. Dieser Satz ist hiemit zwar zunächst nur für undurchsichtige Körper bewiesen. Da jedoch zwischen durchsichtigen und undurchsichtigen Körpern nur ein gradweiser Unterschied des Absorptionsvermögens besteht, so ist kein Grund vorhanden, ihn nur auf diese zu beschränken, und wir werden ihn auch für jene als bewiesen erachten, wenn seine Anwendung auch für die durchsichtigen Körper zu Resultaten führt, welche mit der Erfahrung übereinstimmen.

Mit Anwendung des Kirchhoff'schen Satzes ergibt sich nämlich die von einem Oberflächenelement eines undurchsichtigen Körpers unter dem Emanationswinkel  $\varepsilon$  ausgestrahlte Lichtmenge

$$L = d\varphi \cdot c \cdot \cos \varepsilon;$$

für einen durchsichtigen Körper dagegen hat man

$$L = d\varphi \cdot c \cdot \cos \varepsilon \cdot \left(1 - e^{-k \frac{R}{\cos \varepsilon}}\right).$$

Hieraus ergibt sich, wenn der Körper vollkommen durchsichtig, d. h. wenn  $k = 0$  ist,

$$L = 0,$$

d. h. ein vollkommen durchsichtiger Körper strahlt, wie hoch auch seine Temperatur sein mag, gar kein Licht aus. Diese Folgerung wird bekanntlich durch die Erfahrung bestätigt <sup>1)</sup>.

Ist das Absorptionsvermögen eines Körpers hinlänglich klein,

---

1) Kirchhoff, Pogg. Ann. CIX. p. 293. 1860.

so können wir  $e^{-k \frac{R}{\cos \epsilon}}$  nach Potenzen des Exponenten entwickeln und die höheren Potenzen vernachlässigen. Dann wird

$$L = d\varphi \cdot ck R.$$

In diesem Fall, welcher bei einem glühenden Gas (z. B. Bunsen'sche Flamme) eintritt, ist die durch die Oberfläche ausgestrahlte Lichtmenge von dem Emanationswinkel unabhängig, und der Dicke der leuchtenden Schicht sowie dem Absorptionsvermögen proportional, d. h. das glühende Gas sendet diejenigen Strahlengattungen am stärksten aus, welche es am stärksten zu absorbiren vermag. Auch diese Folgerungen stimmen wie bekannt mit der Erfahrung vollkommen überein.

8. Wir betrachten jetzt die Lichtstrahlung eines glühenden Gases, in welchem feste glühende Körpertheilchen schweben (wie bei den gewöhnlichen Gas- und Kerzenflammen). Ist  $E = ck$  das Emissionsvermögen der festen Substanz,  $E' = ck'$  dasjenige des Gases, und erfüllt jene den Bruchtheil  $\alpha$ , dieses also den Bruchtheil  $1 - \alpha$  der Volumeneinheit, so ist  $c(\alpha k + (1 - \alpha)k')$  das Emissionsvermögen und folglich  $\alpha k + (1 - \alpha)k'$  das Absorptionsvermögen des Gemisches. Die Lichtmenge, welche eine Schicht von der Dicke  $R$  durch ein Element  $d\varphi$  der Oberfläche unter dem Winkel  $\epsilon$  ausstrahlt, ist demnach:

$$L = d\varphi \cdot c \cdot \cos \epsilon \cdot \left(1 - e^{-\frac{R}{\cos \epsilon} (\alpha k + (1 - \alpha)k')}\right)$$

Sind  $\alpha$  und  $k'$  so klein, dass die höheren Potenzen des Exponenten vernachlässigt werden können, so wird diese Lichtmenge

$$L = d\varphi \cdot c(\alpha k + (1 - \alpha)k') \cdot R$$

von dem Ausstrahlungswinkel unabhängig und der Dicke der Schicht proportional. Ist das Absorptionsvermögen des glühenden Gases = 0 oder doch verschwindend klein im Vergleich zu demjenigen der festen Substanz, so hat man noch einfacher

$$L = d\varphi \cdot \alpha ck R.$$

9. Wir gehen jetzt über zur Ermittlung der Menge des Fluorescenzlichts, welche durch ein Oberflächenelement eines fluorescirenden Körpers nach irgend einer Richtung ausgestrahlt wird.

Dringt durch die Einheit der Oberfläche die homogene Lichtmenge  $J$  senkrecht ein, so gelangt davon bis zur Schicht, welche in der Tiefe  $r \cos \epsilon$  liegt, der Antheil

$$J e^{-kr \cos \epsilon},$$

wenn  $k$  das Absorptionsvermögen der Substanz für die einfallende Strahlengattung von der Wellenlänge  $\lambda$  vorstellt. Das in dieser Tiefe liegende Volumenelement  $d\varphi dr \cos \epsilon$  strahlt alsdann nach jeder Richtung die Menge

$$d\varphi dr J a a k \cos \epsilon e^{-kr \cos \epsilon}$$

Fluorescenzlicht aus, wenn  $\alpha$  einen von der Concentration abhängigen Factor und  $a$  den Bruchtheil der Gesamtmenge des Fluorescenzlichts ausdrückt, welcher der Wellenlänge  $\lambda'$  zugehört. Ist  $k'$  das Absorptionsvermögen des Körpers für diese letztere Strahlengattung, so sendet das betrachtete Volumenelement nach dem Element  $d\varphi$  der Oberfläche die Lichtmenge

$$dL = d\varphi dr J a \alpha k \cos \epsilon \cdot e^{-(k \cos \epsilon + k')r}.$$

Um die Gesamtmenge des aus dem Oberflächenelement  $d\varphi$  unter dem Winkel  $\epsilon$  ausgestrahlten Fluorescenzlichts für eine Körperschicht von der Dicke  $R$  zu finden, hat man diesen Ausdruck von  $r = 0$  bis  $r = \frac{R}{\cos \epsilon}$  zu integrieren, und erhält die Lichtmenge

$$L = d\varphi \cdot J a \alpha \cdot \frac{k \cos \epsilon}{k \cos \epsilon + k'} \left( 1 - e^{- (k \cos \epsilon + k') \frac{R}{\cos \epsilon}} \right).$$

Daraus folgt für senkrechte Ausstrahlung:

$$L_0 = d\varphi \cdot J a \alpha \cdot \frac{k}{k+k'} \cdot \left( 1 - e^{-(k+k')R} \right).$$

Das Emanationsgesetz für fluorescirende Körper ergibt sich daher in folgender Gestalt:

$$\frac{L}{L_0} = \frac{(k+k') \cos \epsilon}{k \cos \epsilon + k'} \cdot \frac{1 - e^{- (k \cos \epsilon + k') \frac{R}{\cos \epsilon}}}{1 - e^{-(k+k')R}},$$

woraus für eine unendliche dicke Schicht oder eine sehr concentrirte Lösung der einfachere Ausdruck

$$\frac{L}{L_0} = \frac{(k+k') \cos \epsilon}{k \cos \epsilon + k'}$$

hervorgeht. Das Emanationsgesetz für fluorescirende Substanzen wird also durch eine Function des Cosinus, welche zwar wie dieser = 1 ist für  $\epsilon = 0$  und = 0 für  $\epsilon = 90^\circ$ , für dazwischen-

liegende Werthe von  $\varepsilon$  aber durchaus grösser ist als  $\cos \varepsilon$ , jedoch niemals durch den Cosinus selbst ausgedrückt.

10. Bisher wurde von der Brechung, welche die Strahlen beim Austritt oder Eintritt in den Körper erleiden; ganz abgesehen, oder vielmehr, unter dem Winkel  $\varepsilon$  wurde der Winkel verstanden, welchen das betrachtete Strahlenbündel im Innern der Substanz mit der Normalen der Oberfläche bildet. Bezeichnen wir jetzt den letzteren Winkel mit  $\varepsilon'$ , den dazugehörigen wirklichen Austrittswinkel mit  $\varepsilon$ , und nehmen wir ferner noch an, dass die einfallenden Strahlen mit dem Lothe ausserhalb den Winkel  $i$ , innerhalb den Winkel  $i'$  bilden, so findet man leicht durch dieselben Ueberlegungen wie vorher

$$L = d\varphi \cdot J\alpha \cdot \frac{k \cos i' \cos \varepsilon'}{k \cos \varepsilon + k' \cos i'} \left( 1 - e^{-\left(k \frac{\cos \varepsilon'}{\cos i'} + k'\right) \frac{R}{\cos \varepsilon'}} \right),$$

wo  $i'$  und  $\varepsilon'$  aus den Gleichungen

$$\sin i' = \frac{\sin i}{n} \quad \text{und} \quad \sin \varepsilon' = \frac{\sin \varepsilon}{n'}$$

zu bestimmen sind, wenn  $n$  und  $n'$  resp. die Brechungscoefficienten der einfallenden und der austretenden Strahlen bedeuten.

In vorstehender Formel ist übrigens noch der Umstand unberücksichtigt geblieben, dass das austretende Strahlenbündel bei der Brechung einen Lichtverlust erleidet. Um auch diesem Umstand Rechnung zu tragen, braucht man nur noch den Factor

$$x = 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{\sin^2(\varepsilon - \varepsilon')}{\sin^2(\varepsilon + \varepsilon')} + \frac{\text{tang}^2(\varepsilon - \varepsilon')}{\text{tang}^2(\varepsilon + \varepsilon')} \right)$$

hinzuzufügen, welcher sich aus der Fresnel'schen Reflexionstheorie ergibt. Für das einfallende Licht können wir uns den analogen von  $i$  und  $i'$  abhängigen Factor in der Grösse  $J$ , wenn wir unter  $J$  die durch die Flächeneinheit eindringende Lichtmenge verstehen, inbegriffen denken.

11. Aus den bisherigen Auseinandersetzungen erhellt zur Genüge, dass das Emanationsgesetz, wie es sich je nach der Beschaffenheit des lichtstrahlenden Körpers gestaltet, eine Folge der von dem Körper ausgeübten Absorption ist. Das jeweils gültige Emanationsgesetz ist daher in unserem dritten Grundsatz implicite bereits enthalten. Gerade durch diese umfassende Bedeutung ist dieser Grundsatz

dem entsprechenden Lambert'schen (vom Cosinus des Emanationswinkels) weit überlegen. Ueberhaupt ist durch unser Verfahren für die theoretische Photometrie eine neue vertiefte Grundlage gewonnen und ihrer Anwendung ein bedeutend erweitertes Gebiet eröffnet.

Jedes photometrische Problem kann nach unserer Methode auf zweierlei Weise behandelt werden. Entweder direct, indem man, von den Volumenelementen als den wirklichen und ursprünglichen Sitzen der Leuchtprocesses ausgehend, unsere obige Grundformel (2) über das gesammte Volumen des lichtstrahlenden Körpers integrirt. Irgend ein Emanationsgesetz braucht man bei diesem directen Verfahren nicht zu berücksichtigen, da dieses Gesetz, in der für jeden Fall giltigen Form, in der Grundformel bereits involvirt ist. Oder man kann einen Umweg einschlagen, indem man (wie es in der bisherigen Photometrie üblich war) die Oberflächenelemente, durch welche das Licht ausstrahlt, als Lichtquellen auffasst und sonach die Integration über die Oberfläche des lichtstrahlenden Körpers erstreckt. Bei diesem indirecten Verfahren muss aber, wenn das Resultat richtig ausfallen soll, das für jeden speciellen Fall giltige Emanationsgesetz zuvor ermittelt und in Rechnung gezogen werden. Bei dem ersten Verfahren werden alle einwirkenden Umstände, wie sie bei verschiedenen leuchtenden Körpern eintreten mögen, mit einer Formel umfasst <sup>1)</sup>, das zweite Verfahren dagegen erheischt für jeden speciellen Fall einen besonderen Gang der Untersuchung.

12. Dass diese beiden Verfahrungsweisen übrigens vollkommen äquivalent sind und zu dem nämlichen Resultat führen, möge an einem einfachen und bekannten Beispiele gezeigt werden, indem wir auf beiden Wegen die Lichtmenge bestimmen, welche ein undurchsichtiger glühender Körper nach einem gegebenen Flächenelemente  $df$  sendet. Ist  $E = ck$  das Emissionsvermögen des Körpers, so schickt ein Volumenelement  $dv$  desselben nach dem Flächenelement  $df$  die Lichtmenge

$$\frac{df dv ck \cos i e^{-kr}}{(r_0 + r)^2}$$

1) Vergl. hiezu Hagenbach a. a. O. p. 372 Z. 9—11 v. o., wozu ich nur bemerke, dass ich „die einwirkenden Umstände mit einer Formel zu umfassen“ nicht nur „gesucht“, sondern dies wirklich und in vollkommen sachgemässer Weise auch gethan habe.

wenn  $i$  den Einfallswinkel,  $r$  den innerhalb,  $r_0$  den ausserhalb des Körpers bis zum Flächenelement durchlaufenen Weg des Strahlenbündels darstellt. Wählen wir die Normale des Flächenelements  $df$  zur Polaraxe eines sog. „geographischen“ Coordinatensystems, so ist der Ort des Volumelements  $dv$  durch die Polardistanz  $i$ , die geographische Länge  $\psi$  und den Radius vector  $r_0 + r$  bestimmt, wobei noch bemerkt sein mag, dass  $r_0$  als Function von  $i$  und  $\psi$  beliebig gegeben zu denken ist und sonach  $r_0 = F(i, \psi)$  die Gleichung der Oberfläche des Körpers darstellt. Es ergibt sich alsdann das Volumelement:

$$dv = d\psi di dr (r_0 + r)^2 \sin i$$

und die von ihm nach  $df$  gestrahlte Lichtmenge:

$$df d\psi di dr c k \sin i \cos i e^{-kr}.$$

Da nur bis zu einer gewissen Tiefe  $\rho$  Licht aus dem Körper hervordringt, so hat man diesen Ausdruck nach  $r$  von  $r = 0$  bis  $r = \rho$  zu integriren, und erhält zunächst:

$$df d\psi di c \sin i \cos i (1 - e^{-k\rho}),$$

oder, da  $e^{-k\rho}$  der Voraussetzung gemäss als verschwindend anzusehen ist:

$$df d\psi di c \sin i \cos i.$$

Dieser Ausdruck muss nun noch, unter der Voraussetzung, dass der leuchtende Körper oder der zu berücksichtigende Theil desselben einen Kegel von der Oeffnung  $i_1$  vollständig ausfülle, nach  $\psi$  von 0 bis  $2\pi$  und nach  $i$  von 0 bis  $i_1$  integrirt werden. Das Flächenelement  $df$  empfängt alsdann die Lichtmenge

$$L = df \cdot \pi c \sin^2 i_1.$$

Um dieselbe Grösse nach dem zweiten (bisher allein üblichen) Verfahren zu berechnen, haben wir zuerst die Lichtmenge zu ermitteln, welche von einem Flächenelement  $d\varphi$  eines glühenden Körpers nach irgend einer Richtung ausgestrahlt wird. Nun haben wir oben bereits gefunden, dass, wenn diese Richtung mit der Normalen des Flächenelementes den Winkel  $\varepsilon$  bildet, jene Lichtmenge

$$d\varphi \cdot c \cos \varepsilon$$

beträgt. Ist  $r_0$  die Entfernung zwischen dem leuchtenden und dem beleuchteten Flächenelement, so empfängt das letztere die Lichtquantität:

$$\frac{df d\varphi \cdot c \cos \varepsilon \cos i}{r_0^2},$$

oder, da bei Anwendung des oben bereits gebrauchten Polar-coordinatensystems

$$d\varphi = \frac{d\psi \, di \, r_0^2 \, \sin i}{\cos \varepsilon}$$

ist, die Lichtmenge:

$$df \, d\psi \, di \, c \, \sin i \, \cos i.$$

Dieser Ausdruck, welcher mit dem entsprechenden nach der ersten Methode gefundenen identisch ist, gibt unter denselben Grenzbedingungen integrirt das nämliche Endresultat wie oben.

## II. Ueber die Intensität des Fluoreszenzlichts.

1. Die im vorhergehenden Abschnitt näher beleuchteten Principien sind es, welche meiner Arbeit „über die Intensität des Fluoreszenzlichts“ zu Grunde liegen. In seiner oben citirten Abhandlung hat nun Herr Hagenbach meiner Bearbeitung dieses Problems eine andere Theorie gegenübergestellt, aus welcher er Folgerungen zieht, die in einigen Punkten mit den von mir erhaltenen Resultaten im Widerspruch stehen. Während ich direct von den lichtstrahlenden Volumenelementen ausging, zieht Herr Hagenbach es vor, den bisher in der Photometrie üblichen Weg einzuschlagen, indem er die Oberflächenelemente als lichtstrahlend ansieht. Gegen diese Methode ist nichts einzuwenden, sobald nur für jeden Fall das richtige Emanationsgesetz in Rechnung gezogen wird. Um das für fluorescirende Körper giltige Emanationsgesetz zu ermitteln, legt sich Herr Hagenbach die Frage vor, ob eine durch Fluoreszenz leuchtende Oberfläche sich verhalte wie ein glühendes Metallblech, für welches das Lambert'sche Cosinusetz gilt, oder wie eine brennende Gasflamme, für welche dieses Gesetz nicht gilt. Um diese Frage zu entscheiden, nimmt er zum Experimente seine Zuflucht, und findet, dass eine stark fluorescirende Flüssigkeit, z. B. eine Lösung von Naphthalinroth, wenn man sie entweder senkrecht oder schief ansieht, so gut als ein glühendes Blech dem Auge gleich hell vorkommt, und dass man in beiden Fällen zum Auslöschen des Lichtes eine gleiche Anzahl übereinander gelegter grüner Gläser braucht <sup>1)</sup>.

1) Ueber diese Methode, Lichtstärken durch absorbirende Medien zu bestimmen, äussert sich Helmholtz (Handbuch der physiologischen Optik, Sitzungsberichte der phys.-med. Soc. 12. Heft.

Durch solche „Experimente“ glaubt Herr Hagenbach den „bestimmten Entscheid“ geliefert zu haben, dass eine durch Fluorescenz leuchtende Fläche sich verhalte wie ein glühendes Blech, und hält sich für berechtigt, das Lambert'sche Cosinusetz „ohne Bedenken“ auch auf fluorescirende Oberflächen anzuwenden.

2. Durch sehr einfache Versuche lässt sich aber schlagend nachweisen, dass das Lambert'sche Ausstrahlungsgesetz für fluorescirende Substanzen nicht gilt, sondern dass deren Verhalten mit dem oben (I. 9) aufgestellten Emanationsgesetz übereinstimmt.

Wir haben nämlich oben unter der Voraussetzung senkrechter Beleuchtung die von dem Oberflächenelement  $d\varphi$  eines fluorescirenden Körpers unter dem (innern) Emanationswinkel  $\varepsilon$  ausstrahlende Lichtmenge

$$L = d\varphi \cdot J a \alpha \cdot \frac{k \cos \varepsilon}{k \cos \varepsilon + k'} \left( 1 - e^{- (k \cos \varepsilon + k') \frac{R}{\cos \varepsilon}} \right).$$

gefunden. Ist die Dicke  $R$  der Schicht klein genug oder sind (bei sehr geringer Concentration)  $k$  und  $k'$  hinreichend klein, um die höheren Potenzen des Exponenten vernachlässigen zu können, so ergibt sich hieraus

$$L = d\varphi J a \alpha k R,$$

d. h. unter den vorausgesetzten Umständen ist die ausgestrahlte Lichtmenge der Dicke der Schicht proportional und von dem Emanationswinkel unabhängig.

Erster Versuch. Man bringe einen Tropfen einer stark fluorescirenden Flüssigkeit (Fluoresceïn, Eosin, Naphthalinroth) auf eine farblose Glasplatte und decke eine zweite solche Glasplatte darüber; man erhält so zwischen den beiden Platten eine sehr dünne Flüssigkeitsschicht. Solcher zwischen je zwei Glasplatten eingeschlossener Schichten stelle man sich noch mehrere her. Legt man nun auf die erste Schicht eine zweite, so dass sie sich theilweise decken, und betrachtet sie vor einem dunkeln Hintergrund, so erscheint die doppelte Schicht bedeutend heller als die einfache, was um so sicherer constatirt werden kann, als

---

p. 329) folgendermassen: „Die Grenze der Empfindlichkeit des Auges für Licht ist doch zu unbestimmt, als dass bei solchen Messungen nicht Irrungen um das Dreifache oder mehr der gemessenen Grösse eintreten sollten.“

die zu vergleichenden Helligkeiten sich unmittelbar neben einander befinden. Durch Hinzufügen einer dritten Schicht wird die Helligkeit noch grösser u. s. f., sie wächst jedoch bei grösserer Anzahl der Schichten immer langsamer, indem sie sich (entsprechend der obigen vollständigen Formel) einer oberen Grenze nähert.

Zweiter Versuch. Man fülle ein scharfwinkliges Hohlprisma wie man es zur Beobachtung der anomalen Dispersion zu gebrauchen pflegt, mit einer sehr verdünnten Lösung einer fluorescirenden Substanz, und betrachte dasselbe vor einem dunklen Hintergrund. Man wird wahrnehmen, dass die Helligkeit des Fluorescenzlichts von der Kante des Prismas an, wo sie Null ist, nach dem Rücken hin, also mit wachsender Dicke der Schicht, stetig zunimmt.

In diesen beiden besonderen Fällen verhält sich also ein fluorescirender Körper ähnlich wie eine Gasflamme.

3. Im allgemeinen freilich verhält sich eine fluorescirende Substanz hinsichtlich ihrer Ausstrahlung weder wie eine Gasflamme noch wie ein glühendes Metall, sondern eben — wie eine fluorescirende Substanz, nach Massgabe der obigen Formel. Aus dieser lässt sich leicht die Lichtmenge ableiten, welche unter irgend einem Emanationswinkel auf ein dem ausfahrenden Strahlenbündel senkrecht dargebotenes Flächenelement trifft. Ist nämlich  $df$  dieses Flächenelement (z. B. ein Element der Pupille des Auges oder diese selbst), so hat man in obige Formel nur

$$d\varphi = \frac{df}{\cos \varepsilon}$$

einzusetzen, und erhält die gesuchte Lichtmenge

$$L_1 = df \cdot J\alpha\alpha \cdot \frac{k}{k \cos \varepsilon + k'} \left( 1 - e^{-(k \cos \varepsilon + k' \frac{R}{\cos \varepsilon})} \right).$$

Mit wachsendem Emanationswinkel nimmt hienach die gesehene Helligkeit der durch Fluorescenz leuchtenden Oberfläche fortwährend zu, von dem Werthe

$$df \cdot J\alpha\alpha \cdot \frac{k}{k + k'} \left( 1 - e^{-(k + k')R} \right)$$

für  $\varepsilon = 0$ , bis zu dem Werthe

$$df \cdot J\alpha\alpha \cdot \frac{k}{k'}$$

für  $\varepsilon = 90^\circ$ . Dass eine solche Zunahme der Helligkeit mit wachsendem Ausstrahlungswinkel in der That stattfindet, zeigen die folgenden Versuche.

Dritter Versuch. Man stelle in die Mitte einer kreisrunden Glaswanne mit cylindrischer Wandung einen kleinen etwa mit Fluoresceinlösung gefüllten Glastrog, und giesse in die Wanne Wasser bis zur halben Höhe des Troges. Der Trog wird senkrecht zu seiner Vorderfläche durch ein Bündel paralleler Strahlen beleuchtet, welches durch die Glaswand der Wanne eindringt. Damit auch die durch das Wasser zur unteren Hälfte des Troges gelangenden Strahlen parallel bleiben, ist an die cylindrische Wand der Wanne von innen eine ebene zum Troge parallele Glasplatte wasserdicht angekittet, die zwischen sich und der Glaswand einen Hohlraum von der Gestalt einer planconvexen Cylinderlinse abschliesst, welcher mit Luft gefüllt bleibt. Man blicke nun durch die Glaswand der Wanne in schräger Richtung nach der durch Fluorescenz leuchtenden Vorderfläche des Troges, so dass die Pupille des Auges durch die Wasseroberfläche halbirt und sonach die untere Hälfte des Troges durch das Wasser, die obere Hälfte durch die Luft gesehen wird. Für die untere Hälfte des Troges ist, da der Brechungscoefficient der wässerigen Fluoresceinlösung von demjenigen des Wassers kaum abweicht, der Winkel, welchen die Visirrichtung mit der Normalen der Trogwand bildet, zugleich der innere Emanationswinkel; für die obere Hälfte dagegen ist derselbe gleich dem Brechungswinkel beim Uebertritt von Luft in Wasser für jenen Winkel als Einfallswinkel. Man erblickt also bei dieser Anordnung zwei fluorescirende Flächen, von denen die untere bei grösserem, die obere bei kleinerem Emanationswinkel ausstrahlt, unmittelbar übereinander und kann ihre Helligkeiten direct vergleichen. Man findet, dass die durch das Wasser gesehene untere Hälfte des Troges stets heller und bei grossem Emanationswinkel beträchtlich heller erscheint als die obere durch die Luft gesehene Hälfte. Dasselbe gilt natürlich nicht blos für das Fluorescein, sondern für jede beliebige fluorescirende Substanz. Bei alkoholischen Lösungen wird man statt des Wassers Weingeist in die Glaswanne giessen.

Gegen diesen Versuch könnte man das Bedenken geltend machen, dass das von der oberen und unteren Hälfte des Troges ausgehende Licht durch die vorkommenden Reflexionen

ungleiche Verluste erleidet, und zwar derart, dass sich ersteres gegenüber letzterem schon von vorneherein im Nachtheil befindet. Durch einen einfachen Controlversuch lässt sich aber zeigen, dass dieser Umstand keinen wesentlichen Einfluss übt.

Man beklebe die Rückseite einer Glasplatte mit weissem oder irgendwie gefärbtem Papier, bringe diese Glasplatte an die Stelle des Troges und beobachte wie vorhin. Wäre im vorigen Fall die grössere Helligkeit der unteren Troghälfte eine Folge geringerer Reflexionsverluste, so müsste nun auch die durch das Wasser gesehene Hälfte der Papierfläche, deren diffus ausgestrahltes Licht nun ganz die gleichen Verluste erleidet, ebenfalls heller erscheinen als die durch die Luft gesehene Hälfte. Sie erscheint aber eher ein wenig dunkler, ohne Zweifel in Folge der Absorption des Wassers.

Vierter Versuch. Man stelle neben dem mit Fluoresceinlösung gefüllten Trog, der wie vorhin im Wasser der Glaswanne steht, einen Silberspiegel so auf, dass seine Fläche mit der Vorderwand des Troges einen stumpfen Winkel bildet, und blicke durch das Wasser der Glaswanne nahe der Richtung der einfallenden Strahlen gegen den Trog und sein unmittelbar daneben liegendes Spiegelbild. Man sieht alsdann die durch Fluorescenz leuchtende Vorderfläche der Lösung gleichzeitig direct unter kleinem, und durch Spiegelung unter grossem Emanationswinkel. Im Spiegelbild erscheint nun das Fluorescenzlicht bedeutend heller als bei der direct gesehenen Lösung, obgleich es dort einen grösseren Reflexionsverlust erlitten hat als hier. Das Wasser in der Glaswanne hat wie bei dem vorigen Versuch den Zweck, grosse Emanationswinkel zu ermöglichen. Zu den Versuchen genügt gewöhnliches Tageslicht.

4. Die Helligkeit des ausgestrahlten Fluorescenzlichts nimmt demnach mit wachsendem Emanationswinkel zu, wie unsere obige Formel es verlangt. Das Lambert'sche Cosinusetz ist für fluorescirende Körper un- giltig.

Man wird bemerken, dass in den obigen Versuchen dafür Sorge getragen ist, dass sich die hinsichtlich ihrer Lichtstärke zu vergleichenden Flächen unmittelbar nebeneinander befinden und gleichzeitig gesehen werden. Der Umstand, dass Herr Hagenbach diese erste Grundregel der praktischen Pho-

tometrie ausser Acht liess, trägt wohl die Hauptschuld an dem unrichtigen Resultat, zu dem er gelangte. Ausserdem konnten die Emanationswinkel, welche Herr Hagenbach benutzte, indem er eine Lösung von Naphthalinroth nacheinander senkrecht und schief ansah, den Grenzwinkel der Totalreflexion für Weingeist (d. i.  $47^{\circ}$ ) nicht überschreiten, und waren daher wahrscheinlich zu klein, um bei der unsicheren successiven Beobachtung einen noch in die Augen fallenden Helligkeitsunterschied wahrnehmen zu lassen. Bei der oben beschriebenen Versuchsmethode dagegen lässt sich auch bei solchen kleineren Emanationswinkeln der Helligkeitsunterschied deutlich wahrnehmen.

5. Da das Cosinusetz für fluorescirende Substanzen nicht gilt, so ist die ganze von Herrn Hagenbach auf dasselbe gegründete Theorie des Fluorescenzlichts hinfällig. Wenn Herr Hagenbach gleichwohl mehrere richtige Folgerungen zu ziehen vermochte, so ist diess dem Umstande zu verdanken, dass er den von ihm als „Leuchtkraft“ bezeichneten Ausdruck

$$a\alpha \cdot \frac{k}{k + k'} \cdot (1 - e^{-(k+k')R})$$

ohne Anwendung des Cosinusetzes direct aus den von mir aufgestellten Principien ableitete, und nun diese Formel als Ausgangspunkt einer Reihe von Schlussfolgerungen benutzte, welche zum Theil, nämlich soweit sie richtig sind, mit den meinigen übereinstimmen. Dieser Ausdruck bedeutet nämlich nichts anderes, als die von der Flächeneinheit einer fluorescirenden Substanz bei der senkrechten Beleuchtung 1 in senkrechter Richtung ausgestrahlte Lichtmenge, und ergibt sich aus unserer obigen Formel L, wenn darin 1 statt  $d\varphi$ ,  $J = 1$  und  $\epsilon = 0$  gesetzt wird. Aus dieser speciellen Formel folgt natürlich ebenso wie aus unserer allgemeineren, dass bei geringer Dicke der Schicht oder bei schwacher Concentration die ausgestrahlte Lichtmenge

$$a\alpha kR$$

der Dicke der Schicht proportional ist. Während also die Hagenbach'sche Theorie von der Prämisse ausgeht, dass eine durch Fluorescenz leuchtende Substanz sich verhalte wie ein glühendes Blech, führt sie andererseits zu der Folgerung, dass sie sich unter den oben genannten Umständen verhalte wie eine Gasflamme, und steht demnach mit sich selbst in directem Widerspruch.

6. Wir gehen nun über zur besonderen Besprechung der Einwendungen, welche Herr Hagenbach gegen einige in meiner Abhandlung „über die Intensität des Fluorescenzlichts“ aufgestellte Sätze erhoben hat.

Herr Hagenbach unternimmt zuerst, die Lichtmenge zu berechnen, welche eine durch Fluorescenz leuchtende Oberfläche nach einem Flächenelement sendet, und gelangt unter Anwendung des Lambert'schen Cosinusetzes zu dem bekannten oben (I. 12) zur Erläuterung unserer neuen photometrischen Principien abgeleiteten Ausdruck, welcher für undurchsichtige glühende Körper, nicht aber für fluorescirende Substanzen gilt.

Wir wollen nun zeigen, wie sich diese Aufgabe für fluorescirende Körper wirklich gestaltet. Benutzen wir dieselben Bezeichnungen wie bisher, so ist

$$dL = df \cdot J\alpha k \cos i \cdot \frac{e^{-(kr' + k'r)}}{(r_0 + r)^2} dv$$

die Lichtmenge, welche das Volumenelement  $dv$  dem Flächenelement  $df$  unter dem Incidenzwinkel  $i$  zusendet, wenn  $r'$  der Weg ist, den das einfallende Licht bis zu dem Volumenelement und  $r$  der Weg, den das von dem Volumenelement ausstrahlende Fluorescenzlicht innerhalb des Körpers zurückzulegen hat. Legen wir das bereits oben eingeführte Coordinatensystem zu Grunde, dessen Polaraxe die Normale des Flächenelements  $df$  ist, und sehen wir von der Lichtbrechung ab, oder denken wir uns dieselbe durch eine Vorkehrung beseitigt, welche der oben in unserem dritten und vierten Versuch angewendeten analog ist, so haben wir

$$dv = d\psi \, di \, dr (r_0 + r)^2 \sin i$$

zu setzen, und erhalten:

$$dL = df \cdot J\alpha k \sin i \cos i e^{-(kr' + k'r)} dr \, di \, d\psi.$$

Da  $r'$  von der Gestalt des fluorescirenden Körpers abhängig ist und als Function von  $r$ ,  $i$  und  $\psi$  gegeben sein muss. so lässt sich die Integration dieses Ausdrucks nicht allgemein durchführen. Um einen einfachen Fall herauszugreifen, nehmen wir daher an, dass die fluorescirende Substanz eine Schicht von der Dicke  $R$  bilde, welche von zwei mit dem Flächenelement  $df$  parallelen Ebenen begrenzt ist, dass dieselbe von parallelen zur Oberfläche senkrechten Strahlen beleuchtet werde, und dass sämtliche innerhalb eines geraden Kreiskegels, dessen Axe die Normale des Flächenelements und dessen halbe Oeffnung =  $i$ ,

ist, gelegenen Volumenelemente Licht nach  $df$  senden. Als-  
dann ist

$$r' = r \cos i$$

und wir erhalten

$$L = df \cdot J\alpha k \int_0^{i_1} di \sin i \cos i \int_0^{\frac{R}{\cos i}} e^{-(k \cos i + k')r} \cdot dr \int_0^{2\pi} d\psi$$

oder

$$L = df \cdot 2\pi J\alpha k \int_0^{i_1} \left(1 - e^{-(k \cos i + k')\frac{R}{\cos i}}\right) \cdot \frac{\sin i \cos i}{k \cos i + k'} \cdot di$$

Um die oben (I. 11) besprochene Aequivalenz der beiden  
möglichen Behandlungsweisen photometrischer Probleme durch  
ein zweites Beispiel zu belegen, möge die nämliche Formel auch  
noch nach der zweiten Methode, indem man nämlich die Ober-  
flächenelemente der fluorescirenden Schicht als lichtstrahlend be-  
trachtet, abgeleitet werden. Ist  $d\varphi$  ein solches Oberflächen-  
element, und  $r_0$  seine Entfernung von dem Flächenstückchen  $df$ ,  
so erhält man unter Benutzung des oben (I. 9.) bereits ermittel-  
ten Emanationsgesetzes die von ersterem auf letzteres gestrahlte  
Lichtmenge

$$dL = df d\varphi \cdot \frac{J\alpha \cos i}{r_0^2} \cdot \frac{k \cos i}{k \cos i + k'} \cdot \left(1 - e^{-(k \cos i + k')\frac{R}{\cos i}}\right),$$

da im vorliegenden Falle der Emanationswinkel  $\varepsilon$  dem Incidenz-  
winkel  $i$  gleich ist. Nun ist aber

$$d\varphi = \frac{d\psi di r_0^2 \sin i}{\cos i},$$

also

$$dL = df \cdot J\alpha k \cdot \frac{\sin i \cos i}{k \cos i + k'} \left(1 - e^{-(k \cos i + k')\frac{R}{\cos i}}\right) \cdot di d\psi,$$

welcher Ausdruck, von  $\psi = 0$  bis  $\psi = 2\pi$  und von  $i = 0$  bis  
 $i = i_1$  integriert, ebenfalls zu der obigen Formel führt.

7. Die Ausführung der angedeuteten Integration liefert ein-  
nen ziemlich complicirten Ausdruck, in dessen Zusammensetzung  
Integrallogarithmen eingehen. Wir beschränken uns daher auf

den Fall, dass die Exponentialgrösse unter dem Integralzeichen etwa wegen sehr starker Concentration der fluorescirenden Lösung ( $k$  sehr gross), als verschwindend klein angesehen werden kann. Alsdann ist

$$L = df \cdot 2\pi J a \alpha k \int_0^{i_1} \frac{\sin i \cos i}{k \cos i + k'} di,$$

oder

$$\begin{aligned} L &= df \cdot 2\pi J a \alpha \left( 1 - \cos i_1 + \frac{k'}{k} \log \frac{k \cos i_1 + k'}{k + k'} \right) \\ &= df \cdot 2\pi J a \alpha \left( 2 \sin^2 \frac{1}{2} i_1 + \frac{k'}{k} \log \left( 1 - \frac{2k \sin^2 \frac{1}{2} i_1}{k + k'} \right) \right). \end{aligned}$$

Denkt man sich die fluorescirende Schicht nach allen zur Normale des beleuchteten Flächenelements senkrechten Richtungen unbegrenzt, so hat man  $i_1 = 90^\circ$  zu setzen; alsdann ist die Erleuchtung des Flächenstückchens

$$L = df \cdot 2\pi J a \alpha \left( 1 + \frac{k'}{k} \log \frac{k'}{k + k'} \right)$$

von seinem Abstand von der strahlenden Schicht ganz unabhängig. Betrachtet man die unbegrenzte Schicht durch ein Spectroscop, so stellt die Spaltöffnung desselben das auffangende Flächenelement vor. Von dem durch den Spalt eindringenden Licht geht aber nur derjenige Theil durch die Collimatorlinse weiter, welcher von dem Oeffnungskegel des Collimators begrenzt wird; ist  $\alpha$  der halbe Oeffnungswinkel, so findet man die zum Prisma des Spectroskops gelangende Lichtmenge, wenn man in obigem Ausdruck  $i_1 = \alpha$  setzt. Diese Lichtmenge ist also von der Entfernung des Spectroskops von der fluorescirenden Schicht unabhängig.

Anders verhält sich dagegen die Sache, wenn das fluorescirende Volumen, wie es thatsächlich immer der Fall sein wird, ein begrenztes ist. Die Art der Begrenzung ist in unserem Beispiel durch die gewählte Beleuchtungsart gegeben; da nämlich die einfallenden Strahlen senkrecht auf die Oberfläche der Schicht fallen, so ist das fluorescirende Volumen ein gerader Cylinder, welcher den auf der Oberfläche der Schicht entworfenen Lichtfleck zur Grundfläche hat. Für ein beliebiges der Strahlung frei dargebotenes Flächenelement gelten jetzt die obigen Formeln, welche das fluorescirende Volumen als von ei-

nem Kegel begrenzt voraussetzen, dessen Spitze in dem beleuchteten Flächenelement liegt, überhaupt nicht mehr. Bei Anwendung des Spectroskops dagegen gelten sie noch, wenn der Spalt dem Lichtfleck soweit genähert ist, dass der Oeffnungskegel des Collimators von fluorescirender Substanz vollständig ausgefüllt wird. Ist  $b$  der Halbmesser des kreisförmig gedachten Lichtflecks, so ergibt sich die grösste Entfernung  $R_0$ , bei welcher dies noch stattfindet, aus der Gleichung

$$\frac{b}{\sqrt{b^2 + (R_0 + R)^2}} = \sin \alpha,$$

wenn  $R$  die Dicke der fluorescirenden Schicht und  $\alpha$  den halben Oeffnungswinkel des Collimators bezeichnet. Nähert man den Spalt noch mehr, so kann sich, wie Herr Hagenbach richtig angibt, weder die Helligkeit noch die Farbenmischung des durch das Spectroscop gesehenen Lichtes weiter ändern, weil in der obigen Formel der Winkel  $i_1$  nun unveränderlich  $= \alpha$  bleibt. Jene Entfernung  $R_0$  ist aber um so kleiner, je kleiner der Halbmesser  $b$  des Lichtflecks ist, d. h. je stärker das einfallende Licht concentrirt wird. Für Entfernungen, die grösser als  $R_0$  sind, gelten die obigen Formeln nicht mehr, sondern es treten nun auch hier die von mir für ein beliebiges freies Flächenelement aufgestellten und von Herrn Hagenbach mit Unrecht bestrittenen Sätze in Kraft, welche die Abhängigkeit der Lichtstärke und der Farbenmischung von der Entfernung zwischen fluorescirendem Körper und beleuchtetem Flächenelement ausdrücken.

8. Soll die Lichtmenge ermittelt werden, welche jenes cylindrische Volumen einem Flächenelemente zustrahlt, so ist das bisher benutzte dem kegelförmigen Volumen angepasste Polarcordinatensystem unzuweckmässig, und würde zu sehr complicirten Ausdrücken führen. Wir gehen daher wieder von der obigen Grundformel

$$dL = df \cdot J a \kappa \cos i \cdot \frac{e^{-(kr' + k'r)}}{(r_0 + r)^2} dv$$

aus, indem wir dieselbe jetzt auf ein rechtwinkliges Coordinatensystem beziehen, dessen  $z$ -Axe in der Normale des Flächenelementes  $df$  und dessen  $xy$ -Ebene in die Vorderfläche der fluorescirenden Schicht fällt. Alsdann ist  $dv = dx dy dz$ ,  $r' = z$ , ferner

$$\cos i = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{x^2 + y^2}{(R_0 + z)^2}}}, \quad r = \frac{z}{\cos i}, \quad r_0 = \frac{R_0}{\cos i}$$

wenn  $R_0$  die Entfernung des Flächenelementes  $df$  von der Vorderfläche der fluorescirenden Schicht bedeutet. Demnach ist

$$dL = df \cdot J a \alpha k \cdot \cos^3 i \cdot \frac{e^{-\left(k + \frac{k'}{\cos i}\right)z}}{(R_0 + z)^2} dx dy dz;$$

ist nun das Verhältniss

$$\frac{x^2 + y^2}{(R_0 + z)^2}$$

klein genug, um statt  $\cos i$  die Einheit setzen zu können, so haben wir

$$dL = df \cdot J a \alpha k \cdot \frac{e^{-(k + k')z}}{(R_0 + z)^2} dx dy dz.$$

Setzen wir nun

$$\iint dx dy = \omega,$$

wo  $\omega$  den Querschnitt des betrachteten Cylinders bedeutet, und schreiben  $r$  statt  $z$  und  $r_0$  statt  $R_0$ , so gelangen wir zu der Formel

$$L = df \cdot \omega J a \alpha k \int_0^R \frac{e^{-(k + k')r}}{(r_0 + r)^2} dr.$$

Diess ist der Ausdruck, welcher den Erörterungen in meiner Abhandlung „über die Intensität des Fluorescenzlichts“ zu Grunde liegt; die Folgerungen, welche ich dort aus demselben gezogen habe, sind sämmtlich vollkommen richtig, sowohl diejenigen, welche Herr Hagenbach bestätigt findet, als diejenigen, welchen er „seine Zustimmung nicht zu ertheilen vermag.“

Wie ich oben bereits bemerkt habe, lassen sich mehrere dieser Folgerungen, nämlich alle diejenigen, bei welchen Aenderungen der Entfernung des beleuchteten Flächenelementes von der fluorescirenden Substanz nicht in Betracht kommen, auch aus dem Ausdruck

$$F = a\alpha \frac{k}{k + k'} (1 - e^{-(k+k')R}),$$

ableiten, welcher die von der Flächeneinheit senkrecht ausstrahlende Menge des Fluorescenzlichts angibt und von Herrn Hagenbach als „Leuchtkraft“ bezeichnet wird. Denn dieser Ausdruck ist ja in obiger Formel als besonderer Fall bereits enthalten, und ergibt sich aus ihr, wenn  $r_0$  so gross angenommen wird, dass  $r$  dagegen vernachlässigt werden kann. Alle aus dem Ausdruck  $F$  gezogenen Ergebnisse müssen demnach mit den von mir aus der obigen Formel abgeleiteten übereinstimmen. Diess ist auch in der That durchweg der Fall, und die abweichenden Resultate des Herrn Hagenbach beruhen lediglich auf von ihm begangenen Versehen.

9. Vergleichen wir z. B. die Intensitäten, mit welchen zwei verschiedene Strahlengattungen, deren Attribute  $\lambda'$ ,  $k'$ ,  $a'$  und  $\lambda''$ ,  $k''$ ,  $a''$  seien, im Fluorescenzlicht vertreten sind, so stehen dieselben zu einander in dem Verhältniss:

$$\frac{F'}{F''} = \frac{a'}{a''} \cdot \frac{k + k''}{k + k'} \cdot \frac{1 - e^{-(k+k')R}}{1 - e^{-(k+k'')R}}.$$

Ändert sich nun die Concentration, so ändern sich  $k$ ,  $k'$  und  $k''$  gleichzeitig in dem nämlichen Verhältniss und gehen über in  $\nu k$ ,  $\nu k'$  und  $\nu k''$ ; der vorstehende Quotient nimmt alsdann die folgende Form an:

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

und man sieht, dass derselbe, wenn  $k' > k''$  ist, mit wachsendem  $\nu$  von dem Werthe  $\frac{a'}{a''}$ , welcher ihm für  $\nu = 0$  zukommt,

fortwährend abnimmt bis zu dem Grenzwert  $\frac{a'}{a''} \cdot \frac{k + k''}{k + k'}$ . Genau dasselbe Resultat habe ich aus meiner früheren Formel abgeleitet<sup>1)</sup>, und in folgendem Satze ausgesprochen: Die Farbenmischung des Fluorescenzlichtes ändert sich mit wachsender Concentration derart, dass die stärker absorbirbaren Bestandtheile immer mehr gegen die minder absorbirbaren zurücktreten.

1) Pogg. Ann. CLX. p. 82. 1877.

Herr Hagenbach dagegen verfährt in folgender Weise: er setzt in obigem Ausdruck  $R$  unendlich, lässt die Exponentialgrössen ohne weiteres verschwinden und erklärt nun, jenes Verhältniss sei von der Concentration unabhängig. Ein solches Verfahren ist aber nicht zulässig. Denn man mag sich  $R$  so gross vorstellen als man will, so nimmt jede der vorkommenden Exponentialgrössen für  $\nu = 0$  den Werth 1 und mit wachsendem  $\nu$  nach und nach alle Werthe zwischen 1 und 0 an.

Herr Hagenbach lässt sich durch den blossen Anblick zweier verschieden concentrirten Lösungen zur Annahme einer anderen Farbennuance nicht verleiten, sondern erklärt meine Wahrnehmung, dass die Fluoreszenzfarbe des Naphthalinroths bei concentrirteren Lösungen sich mehr ins Röthliche, und diejenige des Eosins sich mehr ins Olivengrüne ziehe, für „Täuschung“. Er vergleicht zwei Lösungen, eine stark concentrirte, welcher schwächer, und eine weniger concentrirte, welche stark fluorescirt, bringt beide Fluoreszenzen durch ungleiche Beleuchtung auf gleiche Lichtstärke, und „überzeugt sich leicht, dass von einem Unterschiede der Farbennuance keine Rede ist.“ Bei dieser Beobachtung sind aber die zu vergleichenden Lösungen sehr ungünstig gewählt. Unsere Formel zeigt nämlich, dass jenes Verhältniss, namentlich bei erheblicher Dicke der Schicht, sich mit wachsender Concentration sehr rasch seinem Grenzwerte nähert, so dass von einer gewissen Concentration an zwischen einer schwächeren und einer concentrirteren Lösung ein merklicher Farbenunterschied nicht mehr besteht. Vergleicht man daher eine stark fluorescirende Lösung, welche schon ziemlich concentrirt sein muss, mit einer noch concentrirteren, welche schwächer fluorescirt, so kann der Farbenunterschied zwischen beiden allerdings bis zur Unmerklichkeit herabsinken. Um denselben möglichst deutlich hervortreten zu lassen, setzte ich eine sehr verdünnte schwach fluorescirende und eine concentrirtere stark fluorescirende Lösung von Naphthalinroth in zwei nebeneinanderstehenden Glaströgen den horizontalen Sonnenstrahlen aus, welche auf die schwächere Lösung senkrecht, auf die stärkere schief einfielen, so dass beide Fluoreszenzen gleich hell erschienen. Betrachtet man nun die fluorescirenden Vorderflächen in der Richtung der Halbierungslinie des stumpfen Winkels, welchen die Vorderwände der Tröge mit einander bilden (d. i. un-

ter gleichen Emanationswinkeln), so zeigt übereinstimmend mit dem obigen Satz die schwächere Lösung einen mehr gelben, die concentrirtere einen mehr rothen Farbenton.

10. Durch die Formel L oder durch den aus ihr hervorgehenden Ausdruck F wird, da k als Function der Schwingungszahl der erregenden Strahlen anzusehen ist, der Gang der Intensität im fluorescirenden Spectrum dargestellt. Ich habe nun in meiner früheren Arbeit das fluorescirende Spectrum mit dem Absorptionsspectrum verglichen <sup>1)</sup>, indem ich annahm, dass der Gang der Intensität in letzterem durch die Function k, d. i. durch das Absorptionsvermögen der Substanz dargestellt werde. Dieser Grösse ist nämlich die in dünner Schicht (oder bei geringer Concentration) absorbirte Lichtmenge proportional. Man könnte das durch die Grösse k dargestellte Absorptionsspectrum passend das „typische“ nennen, da es die Grenze darstellt, welcher sich das Absorptionsspectrum bei abnehmender Dicke der Schicht nähert. Vergleicht man nun das Verhältniss der Intensitäten an zwei Stellen des fluorescirenden Spectrums, welchen die Exstinctionscoefficienten  $k_1$  und k entsprechen, nämlich

$$\frac{F_1}{F} = \frac{k_1}{k} \cdot \frac{k + k'}{k_1 + k'} \cdot \frac{1 - e^{-(k_1 + k')R}}{1 - e^{-(k + k')R}}$$

mit dem Verhältniss der Absorptionsintensitäten an denselben Stellen, nämlich mit

$$\frac{A_1}{A} = \frac{k_1}{k},$$

so sieht man, dass, da für  $k_1 > k$

$$\frac{k + k'}{k_1 + k'} \quad \text{und} \quad \frac{1 - e^{-(k_1 + k')R}}{1 - e^{-(k + k')R}}$$

echte Brüche sind, stets

$$\frac{A_1}{A} > \frac{F_1}{F}$$

ist. Daraus folgt, dass die Intensitätsunterschiede im fluorescirenden Spectrum weniger schroff sind als im (typischen) Absorptionsspectrum. Nehmen wir an, der Werth  $k_1$  entspreche einem grösseren, der Werth k einem kleineren Maximum, so folgt aus vorstehender Ungleichheit, welche auch so geschrieben werden kann:

1) Pogg. Ann. CLX. p. 78. 1877.

$$\frac{F}{F_1} > \frac{A}{A_1},$$

dass die kleineren Maxima verglichen mit den grösseren im fluorescirenden Spectrum verhältnissmässig stärker hervortreten als im Absorptionsspectrum.

Zu dem ersteren Satze gelangt auch Herr Hagenbach, jedoch nur infolge einer Reihe von Irrthümern (s. weiter unten); was den letzteren betrifft, so findet er denselben, sowie die von mir daran geknüpfte Bemerkung, es erkläre sich daraus die Thatsache, dass das Dasein schwacher Absorptionsmaxima im fluorescirenden Spectrum manchmal leichter wahrgenommen werde als im Absorptionsspectrum, „unverständlich“, und vermuthet, dass ein „Missverständniss“ vorliege. Vielleicht genügen die folgenden Erläuterungen, um jeden Anlass zu einem Missverständniss zu beseitigen.

Denkt man sich den Gang der Intensität in beiden Fällen durch Curven dargestellt, so zeigt die Absorptionscurve nach dem obigen Satz schroffere Gipfel mit bedeutenderen Höhenunterschieden, die Fluoreszenzcurve dagegen sanfter gewölbte Kuppen mit geringeren Höhenunterschieden. Bei Substanzen, welche neben einem sehr starken Absorptionsstreifen noch einen sehr schwachen besitzen, entgeht der letztere leicht der Beobachtung; denn wendet man eine dünne Schicht des absorbirenden Mittels an, welche den starken Streifen auf hellem Grunde scharf hervortreten lässt, so bleibt der schwache Streifen unsichtbar, weil seine Intensität hinter derjenigen des starken zu weit zurücksteht; bei dickerer Schicht oder grösserer Concentration dagegen verschwindet der schwache Streifen leicht in dem dunkeln Grund (vergl. unten 11), welcher nun den grössten Theil des Spectrums überzieht. Im fluorescirenden Spectrum dagegen nähert sich der entsprechende schwache Fluoreszenzstreifen mehr der Ebenbürtigkeit mit dem starken, und wird gleichzeitig mit diesem, hell aus dunklerem Grunde hervortretend, deutlich wahrgenommen.

11. Wir vergleichen jetzt das fluorescirende Spectrum nicht mit dem typischen, sondern mit demjenigen Absorptionsspectrum, welches durch eine gleichdicke Schicht der Substanz

hervorgebracht wird. Eine Schicht von der Dicke  $R$ , in welche die Lichtmenge  $1$  eindringt, absorbiert davon den Antheil

$$1 - e^{-kR};$$

dieser Ausdruck stellt demnach die Intensität der Absorption dar. Das Verhältniss der Intensitäten an zwei den Exstinction-coefficienten  $k_1$  und  $k$  entsprechenden Stellen des Absorptionsspectrums ist demnach

$$\frac{A_1}{A} = \frac{1 - e^{-k_1 R}}{1 - e^{-kR}}$$

oder

$$\frac{A_1}{A} = \frac{k_1}{k} \cdot \frac{k}{k_1} \cdot \frac{1 - e^{-k_1 R}}{1 - e^{-kR}},$$

während das Intensitätsverhältniss an den nämlichen Stellen des fluorescirenden Spectrums wie oben

$$\frac{F_1}{F} = \frac{k_1}{k} \cdot \frac{k + k'}{k_1 + k'} \cdot \frac{1 - e^{-(k_1+k')R}}{1 - e^{-(k+k')R}}$$

ist. Vergleichen wir nun den Gang der beiden Funktionen

$$\frac{k}{k_1} \cdot \frac{1 - e^{-kR}}{1 - e^{-kR}} \quad \text{und} \quad \frac{k + k'}{k_1 + k'} \cdot \frac{1 - e^{-(k_1+k')R}}{1 - e^{-(k+k')R}},$$

indem wir  $R$  von  $0$  bis  $\infty$  wachsen lassen, so ergibt sich, dass die erstere fortwährend abnimmt von dem Werth  $1$  (für  $R = 0$ )

bis zu dem Grenzwert  $\frac{k}{k_1}$  (für  $R = \infty$ ), die zweite ebenso,

aber langsamer, abnimmt von dem Werth  $1$  bis zu dem Grenzwert  $\frac{k + k'}{k_1 + k'}$ . Da nun

$$\frac{k}{k_1} < \frac{k + k'}{k_1 + k'}$$

so sehen wir, dass für denselben Werth von  $R$  die erstere Function immer kleiner ist als die letztere, und dass demnach stets

$$\frac{A_1}{A} < \frac{F_1}{F}$$

ist. Daraus geht hervor: Die Intensitätsübergänge im fluorescirenden Spectrum sind schroffer als in dem von einer gleichdicken Schicht hervorgebrachten Absorptionsspectrum. Unsere obige ursprünglich aus der Erfahrung geschöpfte Bemerkung, dass bei dickerer Schicht oder grösserer Concentration ein schwacher Absorptionsstreifen in

dem dunkeln Grunde des Spectrums leicht verschwimmt, während der entsprechende Fluorescenzstreif deutlich hervortritt, erscheint hiemit auch theoretisch gerechtfertigt<sup>1)</sup>.

12. Das vollständige Spectrum des Fluorescenzlichts (Fluorescenzspectrum) ist bekanntlich ein continuirliches Spectrum, welches an beiden Enden stetig in Dunkelheit übergeht. Es versteht sich daher von selbst, dass, wenn die Intensität des Fluorescenzlichts geschwächt wird, sei es dass man minder intensives oder schwächer wirkendes Erregungslicht anwendet, das beobachtete Fluorescenzspectrum sich verkürzt, indem die schwächsten Strahlen von beiden Enden herein allmählig unter die Grenze der Wahrnehmbarkeit herabsinken. Ausserdem aber habe ich früher gezeigt<sup>2)</sup>, dass das Intensitätsverhältniss der einzelnen Farben im Spectrum des Fluorescenzlichts sich, wenn man zu stärker erregenden Strahlen übergeht, derart ändert, dass die stärker absorbirbaren Bestandtheile einen verhältnissmässig grösseren Antheil an seiner Zusammensetzung gewinnen, oder, was dasselbe ist: Beim Uebergang zu schwächer erregenden Strahlen treten die stärker absorbirbaren Bestandtheile des Fluorescenzspectrumes immer mehr gegen die minder absorbirbaren zurück. Da nun bei allen mir bekannten Fluorescenzen die brechbareren

---

1) Es ist möglich, dass die fehlerhafte Rechnung, welche Herr Hagenbach auf S. 379 seiner Abhandlung veröffentlicht, sich auf den oben behandelten Fall beziehen soll. Nachdem Herr Hagenbach das Verhältniss  $F_1 : F$  durch Entwicklung der Exponentialgrössen unrichtig ausgedrückt, indem er

$$\frac{k_1}{k} \cdot \frac{2 + (k_1 + k')R}{2 + (k + k')R} \quad \text{statt} \quad \frac{k_1}{k} \cdot \frac{2 - (k_1 + k')R}{2 - (k + k')R}$$

findet, fährt er fort: „Die Lichtintensität 1 wird infolge der Absorption in zwei Schichten von der Dicke  $R$  und den Exstinctionscoefficienten  $k$  und  $k_1$  reducirt auf:

$$A = 1 - ekR \quad \text{und} \quad A_1 = 1 - ek_1R.$$

Herr Hagenbach operirt also hier mit negativen Lichtintensitäten; indem er das Verhältniss derselben mit dem vorher bereits unrichtig ausgedrückten Verhältniss  $F_1' : F'$  vergleicht, gelangt er zu einem Ergebniss, welches dem oben angegebenen richtigen entgegengesetzt ist, hält dasselbe aber fälschlich für eine Bestätigung meines oben (10.) nochmals besprochenen auf das typische Absorptionsspectrum sich beziehenden Satzes.

2) Pogg. Ann. CLX. p. 82.

Strahlen des Fluorescenzlichts immer auch die absorbirbareren sind, so folgt, dass, wenn man zu schwächer erregenden Strahlen übergeht, sich das Fluorescenzspectrum vom brechbareren Ende her in stärkerem Masse verkürzt als am weniger brechbaren Ende, indem jene brechbareren Strahlen rascher als die minder brechbaren unter die Grenze der Wahrnehmbarkeit herabsinken.

In dem obigen Satze ist, wie man sofort einsieht, der folgende implicite bereits enthalten: Beim Uebergang zu schwächer erregenden Strahlen erleidet jedes Maximum des Fluorescenzspectrum eine Verschiebung nach der weniger brechbaren Seite hin (nach abwärts). Dieser Satz lässt sich auch leicht direct beweisen. betrachten wir  $a$  und  $k'$  als Functionen der Wellenlänge  $\lambda$ , oder der Schwingungszahl  $n'$  des Fluorescenzlichts, so stellt der Ausdruck

$$a \cdot \frac{k}{k+k'} \left(1 - e^{-(k+k')R}\right)$$

oder, wenn wir vorläufig der Einfachheit wegen  $R$  so gross annehmen, dass  $e^{-(k+k')R}$  gegen 1 vernachlässigt werden kann, der Ausdruck

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

den Gang der Intensität im Spectrum des Fluorescenzlichts dar. Das Maximum der Intensität im typischen Fluorescenzspectrum (d. h. in dem durch Absorption nicht modificirten Fluorescenzspectrum, welches eine unendlich dünne Schicht der Substanz zeigen würde) entspricht einem Werthe der Schwingungszahl  $n'$ , für welchen

$$\frac{da}{dn'} = 0$$

ist; für kleinere Werthe der Schwingungszahl ist dieser Differentialquotient positiv, für grössere negativ. Das Intensitätsmaximum im wirklich beobachteten Fluorescenzspectrum dagegen tritt ein, wenn der Differentialquotient des obigen Ausdrucks nach  $n'$ , nämlich

$$\frac{k}{k+k'} \frac{da}{dn'} - a \cdot \frac{k}{(k+k')^2} \cdot \frac{dk'}{dn'}$$

verschwindet, oder wenn

$$\frac{da}{dn'} - \frac{a}{k+k'} \cdot \frac{dk'}{dn'} = 0$$

ist. Da das Absorptionsvermögen  $k'$  mit der Schwingungswahl zunimmt, so ist  $\frac{dk'}{dn'}$  positiv; dieser Gleichung kann daher nur durch einen Werth von  $n'$  genügt werden, für welchen  $\frac{da}{dn'}$  positiv ist, d. i. durch eine Schwingungszahl, welche kleiner ist als diejenige, bei welcher das Maximum im typischen Fluorescenzspectrum liegt. Und da

$$\frac{a}{k+k'}$$

mit abnehmendem  $k$  zunimmt, so wird der positive Werth von  $\frac{da}{dn'}$  um so grösser, d. h. das Maximum rückt um so mehr nach der Seite der kleineren Schwingungszahlen, je kleiner das Erregungsvermögen der einfallenden Strahlen wird. Durch dieselbe Schlussweise kann der Beweis auch für einen beliebigen Werth von  $R$  geführt werden.

Beobachter, welche mit den photometrischen Eigenthümlichkeiten des Fluorescenzlichts nicht hinlänglich vertraut sind, können sich leicht verleiten lassen, diese Verkürzung des brechbareren Endes des Fluorescenzspectrum und die Hinabschiebung seines Maximums beim Uebergang zu schwächer erregenden Strahlen als eine Folge des Stokes'schen Gesetzes oder gar als einen Beweis für dasselbe anzusehen<sup>1)</sup>. Dass eine solche Deutung der Erscheinungen unrichtig ist, geht aus dem Umstande hervor, dass die Verkürzung des brechbaren Endes und das Abwärtsrücken des Maximums auch dann eintritt, wenn man zu schwächer wirksamen aber brechbareren erregenden Strahlen übergeht, z. B. beim Naphthalinroth von den stark wirkenden gelbgrünen zu den schwächer wirkenden blauen Strahlen.

### III. Das Stokes'sche Gesetz.

1. Ich gehe nun über zur Besprechung der Beobachtungen, welche das Stokes'sche Gesetz zum Gegenstand haben, indem

---

1) Vergl. Hagenbach a. a. O. p. 393.

ich mich zuerst zu den Versuchen wende, bei welchen die Erregung durch prismatisch zerlegtes Sonnenlicht bewirkt wird.

Es werde mittelst Spalt, achromatischer Linse und Prisma ein scharfes Spectrum entworfen, und aus demselben mit einem zweiten Spalte (welcher demnach zu dem ersten in Bezug auf die Linse conjugirt ist), ein bestimmter schmaler Theil herausgeschnitten. „Wurde in der angegebenen Weise,“ so fährt Herr Hagenbach nach Beschreibung dieser Anordnung fort, „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 träufelt 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.“

Herr Hagenbach hat also die Erscheinung, welche er früher in Abrede stellte, nunmehr wirklich gesehen. Er glaubt jedoch, dass hinsichtlich dieses grünen Lichtes eine Täuschung vorliege, insoferne nämlich, als „das grüne Licht schon vorher in dem erregenden Licht vorhanden war.“

Dass in der That bei der beschriebenen Versuchsanordnung, d. i. bei Anwendung eines einzigen Prisma's, in dem erregenden Licht nicht nur grünes, sondern sogar weisses Licht vorhanden ist, habe ich bereits früher<sup>1)</sup> gezeigt und zugleich die Herkunft desselben angegeben. Wird nämlich das durch den zweiten Spalt gegangene Licht durch eine Linse concentrirt, so sammeln sich in dem Lichtfleck, den man erhält, mag derselbe nun ein reelles Bild des Prisma's oder des zweiten Spaltes sein, alle Strahlen, die von dem Prisma ausstrahlend durch diesen Spalt gehen, also sowohl das durch das Prisma gebrochene homogene Licht als auch das von dem Prisma nach allen Richtungen diffundirte weisse Licht sowie das von ihm ausgesandte Fluorescenzlicht. Betrachtet man daher den auf einer weissen Papierfläche oder einer weissen Thonplatte aufgefangenen Lichtfleck durch das Spectroskop, so gewahrt man ausser der sehr hellen dem homogenen Licht zugehörigen schmalen Lichtlinie

---

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 523. 1876.

noch ein schwaches continuirliches Spectrum, in welchem man deutlich Grün und Blau unterscheidet. Nach Abblendung des hellen Spaltbildes tritt dieses continuirliche Spectrum natürlich noch deutlicher hervor.

Es erhebt sich nun die Frage, ob jenes bei dem obigen Versuche wahrgenommene ziemlich helle grüne Fluorescenzlicht (es ist so hell, dass es im Spectroskop selbst neben dem homogenen Spaltbild, welches bei Anwendung einer weissen Thonplatte als Unterlage für die fluorescirende Lösung blendend hell ist, deutlich hervortritt) durch das vom Prisma ausgestrahlte diffuse Licht erregt worden sein kann. Diese Frage ist aber leicht zu entscheiden. Denn verschiebt man den zweiten Spalt in den rothen Theil des Spectrums, welcher die Fluorescenz des Naphthalinroths nicht erregt, so dringt das vom Prisma nach allen Seiten diffus ausgestrahlte Licht noch eben so gut wie vorher durch den Spalt und sammelt sich nebst dem homogenen rothen Licht in dem Lichtfleck. Wäre nun jenes helle grüne Fluorescenzlicht im vorigen Fall durch das mit eingedrungene diffuse weisse Licht erregt worden, so müsste es sich jetzt ebensogut zeigen wie vorher; man sieht dasselbe aber im Spectroskop jetzt nicht mehr, wohl aber, wenn der Lichtfleck auf einer weissen Papier- oder Thonfläche aufgefangen wird, das schwache continuirliche Spectrum des diffusen Lichtes. Dreht man ferner das Prisma ein wenig derart, dass die ultraroth Partie des Spectrums auf den Spalt fällt, und sonach nur das diffuse Licht durch den Spalt eindringt, und concentrirt dieses auf einer weissen Papier- oder Thonfläche, so sieht man mit blossen Auge ganz deutlich einen weisslichen Lichtfleck, welcher im Spectroskop das erwähnte schwache continuirliche Spectrum gibt. Es versteht sich von selbst, dass dieses weisse Licht eine seiner Lichtstärke entsprechende geringe Menge Fluorescenzlicht erregen wird; und in der That sieht man, wenn man den weissen Lichtfleck auf die Glaswand einer mit Naphthalinrothlösung gefüllten Flasche fallen lässt, mit nahe gehaltenem blossen Auge das entsprechende Fluorescenzlicht. Dasselbe ist aber zu schwach, um im Spectroskop wahrgenommen zu werden. Wir gelangen demnach zu dem Schluss, dass das grüne Fluorescenzlicht, welches man im Spectroskop wahrnimmt, wenn man die gelben Strahlen des Spectrums durch den Spalt eindringen lässt, nur durch diese letzteren erregt worden sein kann.

Um dieses immerhin störende vom Prisma diffundirte weisse Licht zu beseitigen, habe ich bereits bei meinen früheren Versuchen aus einem Spectrum, welches mittelst zweier Spalten und Prisma, oder mittelst Spalt, achromatischer Linse und Prisma entworfen war, durch einen Spalt einen schmalen Theil abgesondert, und diesen nochmals mittelst achromatischer Linse und Prisma zerlegt. Aus dem so erhaltenen sehr reinen partiellen Spectrum wird durch den letzten Spalt, hinter welchem die concentrirende Linse steht, wiederum ein schmaler Theil herausgenommen. In dem Lichtbildchen, welches die Linse entwirft, vereinigt sich wiederum alles Licht, welches durch diesen Spalt dringt, also sowohl das gebrochene homogene, als das vom zweiten Prisma diffundirte Licht; da dieses Prisma aber mit erheblicher Stärke nur von Strahlen getroffen wird, welche hinsichtlich ihrer Brechbarkeit den zur Verwendung kommenden homogenen Strahlen sehr nahe stehen, so gilt das gleiche auch von diesem diffusen Licht.

Behufs Wiederholung der Versuche des Herrn Hagenbach wurde nun in der Ocularröhre des Spectroskops an der Stelle des Fadenkreuzes eine verschiebbare Blendung angebracht. Dieselbe besteht aus einem geschwärzten Schieber, dessen rechteckiger Ausschnitt in der Mitte durch ein schmales verticales Stäbchen getheilt ist. Durch Verschiebung dieser Blendung kann das Spectrum von dem einen oder dem anderen Ende her beliebig weit abgeblendet, und durch das Stäbchen das homogene Spaltbild allein verdeckt werden.

Betrachtet man bei dieser Versuchsanordnung den auf einer weissen Papier- oder Thonfläche aufgefangenen Lichtfleck und blendet das Spaltbild von der weniger brechbaren Seite her ab, so dass es durch den entsprechenden Rand des Schieberausschnitts gerade verdeckt wird, so sieht man kein continuirliches Spectrum mehr. Zerstreutes weisses Licht kann jetzt in der That nur noch in unmerklicher Menge vorhanden sein, nämlich diejenige kleine Menge, welche von dem ersten Prisma auf das zweite gelangt und von diesem nochmals zerstreut wird.

Das Gesichtsfeld ist aber gleichwohl nicht dunkel, sondern von der Stelle des Schieberrandes, wo derselbe das Spaltbild gerade verdeckt, sieht man einen hellen Lichtschein ausgehen, welcher sich nach der brechbareren Seite hin ziemlich weit erstreckt. Verdeckt man das Spaltbild mittelst des im Schieber-

ausschnitt angebrachten Stäbchens, so erscheint eine solche Lichtaureole zu beiden Seiten des Stäbchens, jedoch stärker entwickelt auf der brechbareren Seite. Diese Aureole ist an das Spaltbild derart gefesselt, dass sie, wenn man letzteres vom rothen zum violetten Ende durch das Gesichtsfeld wandern lässt, stets mitwandert, indem sie immer dieselbe Farbe zeigt wie das Spaltbild selbst. Die Aureole ist um so lichtstärker und ausgedehnter, je intensiver das in das Spectroskop eindringende homogene Licht ist; wird der Lichtfleck auf einer reinen Glas- oder Quarzfläche aufgefangen, welche nur wenig Licht diffundirt, so ist die Aureole unmerklich; sie zeigt sich dagegen sehr entwickelt, wenn der Lichtfleck auf eine stark zerstreue Papier- oder Thonfläche geworfen wird; sie erstreckt sich endlich in grosser Lichtstärke fast über das ganze Gesichtsfeld, wenn man das einfallende homogene Licht direct oder durch Spiegelung an einer Glas- oder Metallfläche auf den Spectroskopspalt treffen lässt.

Die Entstehung dieser Aureole ist leicht zu erklären. Linsen und Prisma des Spectroskops sind niemals so glatt und rein, dass sie nicht mehr oder weniger Licht diffus zerstreuen. Das an der Collimatorlinse zerstreute Licht erfährt, wenn das Prisma des Spectroskops für das einfallende homogene Licht auf das Minimum der Ablenkung eingestellt ist, durch das Prisma eine stärkere Ablenkung als die direct durchgehenden Strahlen und wird daher im Gesichtsfeld auf der brechbareren Seite des Spaltbildes gesehen; dasselbe gilt von dem an der Eintrittsfläche des Prismas zerstreuten Licht. Das an der Austrittsfläche des Spectroskopprismas diffundirte Licht liefert dagegen Strahlen, welche theils nach der brechbareren, theils nach der weniger brechbaren Seite gelangen. Ist das Prisma nicht genau, sondern nur nahezu auf das Minimum der Ablenkung eingestellt, wie es ja für das ganze Spectrum mit Ausnahme einer einzigen Stelle immer der Fall ist, so gelangen auch von der Collimatorlinse und der Eintrittsfläche des Prismas Strahlen nach der minder brechbaren Seite; immerhin aber wird das meiste zerstreute Licht nach der brechbareren Seite gelenkt werden.

Ist die Zerstreung an den Glasstücken des Spectroskops wirklich die Ursache der Lichtaureole, so muss dieselbe lichtstärker werden und weiter um sich greifen, wenn bei gleichbleibender Intensität des einfallenden Lichts das Zerstreungs-

vermögen jener Stücke erhöht wird. Dies tritt auch wirklich ein, wenn man die Collimatorlinse oder das Prisma absichtlich trübt. Bestäubt man die Collimatorlinse mit Bärlappsamen, so werden die Lycopodiumringe abwechselnd hell und dunkel (nicht mehrfarbig) auf dem einfarbigen Grunde der erweiterten Aureole sichtbar, was darauf hinweist, dass, wie von vorneherein zu vermuthen war, nicht nur das zerstreute, sondern auch das an den Theilchen der Trübung gebeugte Licht zur Entstehung der Erscheinung beiträgt.

Bei Anwendung eines einzigen Prismas ist die Aureole natürlich ebenfalls vorhanden, und wird nach Ablendung des Spaltbildes gleichzeitig mit dem continuirlichen Spectrum des vom Prisma diffundirten weissen Lichtes wahrgenommen.

3. Das „falsche Licht“ der Aureole entsteht demnach erst innerhalb des Spectralapparats durch Diffusion und Beugung des einfallenden homogenen Lichtes an den Glasstücken des Spectroskops, und hat daher mit der Erregung des Fluorescenzlichts gar nichts zu thun. Herr Hagenbach dagegen hält die obere Grenze der Aureole für die obere Grenze des erregenden Lichtes, indem er annimmt, dass selbst dem zweimal gesiebtten Erregungslicht noch brechbarere Strahlen beigemischt seien, welche stark genug wären, sowohl die Aureole als das auf der brechbareren Seite des Spaltbildes wahrgenommene Fluorescenzlicht hervorzubringen. Es unterliegt keinem Zweifel, dass solche Strahlen in geringer Menge in der That vorhanden sind, und zwar können dieselben nur in dem von dem zweiten Prisma diffus ausgestrahlten Lichte bestehen. Durch einen einfachen Controlversuch kann man sich jedoch überzeugen, dass diese diffusen Strahlen nicht stark genug sind, um die genannten Erscheinungen hervorzubringen. Dreht man nämlich das Prisma ein wenig derart, dass das von ihm entworfene partielle Spectrum neben dem Spalt fällt, und somit die gebrochenen homogenen Strahlen nicht mehr, wohl aber noch die nach allen Seiten diffundirten Strahlen durch den Spalt dringen, so verschwinden sowohl Aureole als Fluorescenzlicht; dieselben können also nicht durch dieses diffuse brechbarere Licht verursacht worden sein.

Die Ansicht des Herrn Hagenbach, dass die obere Grenze des erregenden Lichts durch die obere Grenze der Aureole dargestellt werde, ist sonach eine irrige. Dass der Aureole eine

solche Bedeutung nicht zugeschrieben werden kann, geht übrigens auch aus dem Umstande hervor, dass es ganz in der Willkür des Beobachters liegt, dieselbe sich mehr oder weniger weit erstrecken zu lassen. Bei unveränderter Lichtstärke des erregenden Lichts hängt nämlich diese Erstreckung (wie oben erwähnt) ausser von der individuellen Beschaffenheit des Spectralapparats wesentlich von der Intensität ab, mit welcher man das erregende Licht in das Spectroskop eindringen lässt. Die Aureole erstreckt sich daher um so weiter, je bedeutender das Zerstreungsvermögen der Fläche ist, auf welcher der zu beobachtende Lichtfleck aufgefangen wird. Eine weisse Fläche (weisses Papier, eine weisse Thonplatte u. dgl.) gibt stets eine sehr entwickelte Aureole. Noch beträchtlich weiter erstreckt sie sich, wenn man das erregende Licht durch Spiegelung, z. B. an der Wand einer Glasflasche, dem Spectroskope zuführt. Herr Hagenbach hätte auf diese Weise Resultate finden können, welche bei seiner Auffassung der Aureole anscheinend noch entschiedener für die Allgemeingiltigkeit des Stokes'schen Gesetzes gesprochen hätten.

Durch das Verfahren des Herrn Hagenbach, Naphthalinroth auf eine weisse Thonplatte zu träufeln, lässt sich niemals ein reines Fluorescenzspectrum erzielen. Da nämlich das an der Thonplatte zerstreute erregende Licht mit sehr grosser Lichtstärke gleichzeitig in das Spectroskop fällt, so entsteht eine sehr starke Aureole, welche sich mit dem Spectrum des Fluorescenzlichtes mischt und dasselbe fälscht.

Wird dagegen der Lichtfleck auf der schwach diffundirenden Wand einer Glasflasche oder eines Bergkrystalltrogs aufgefangen, wie es bei meinen Untersuchungen stets geschehen ist, so ist das in das Spectroskop dringende homogene zerstreute Licht zwar noch stark genug, um als scharfbegrenztes Spaltbild gesehen zu werden, aber zu schwach, um eine merkliche Aureole zu erzeugen. Ist die Flasche leer, oder mit Wasser oder einer anderen nicht fluorescirenden Flüssigkeit gefüllt, oder mit einer fluorescirenden Flüssigkeit, welche durch die gerade benutzte homogene Lichtsorte nicht erregt wird, so erscheint das Gesichtsfeld nach Ablendung des Spaltbildes vollkommen dunkel.

Ich untersuchte auf diese Weise Lösungen von Naphthalinroth, Eosin und Fluoresceïn, welche sich in drei ganz gleichen Flaschen von weissem Glase befanden.

Es wurde z. B. homogenes Orangeroth (etwa 47 der Bunsen'schen Skala) eingelassen und das schmale Spaltbild (indem man den Lichtfleck zuerst auf einem der Flasche aufgeklebten Papierstückchen auffing) durch den Rand des Schiebers verdeckt. Liess man nun durch eine kleine Drehung der Flasche um ihre verticale Axe das erregende Licht durch die Glaswand auf die Flüssigkeit fallen, so erschien bei Naphthalinroth der gelbgrüne Theil seines Fluorescenzspectrums auf der brechbareren Seite des Schieberrandes. Wurde dagegen die Flasche mit Eosin oder Fluoresceïn an dieselbe Stelle gebracht, so blieb das Gesichtsfeld völlig dunkel, weil der Strahl 47 das Fluorescenzlicht dieser beiden Körper nicht erregt. Das Eosin und das Fluoresceïn spielen hier die Rolle von Reagentien auf die von Herrn Hagenbach angenommenen brechbareren Strahlen. Wären diese nämlich in genügender Stärke vorhanden, um die beobachtete Fluorescenz des Naphthalinroths zu verursachen, so müssten sie auch die Fluorescenz dieser beiden höchst empfindlichen Substanzen hervorrufen <sup>1)</sup>).

5. Wir wenden uns nun zu den Versuchen mit rothem Kupferüberfangglas.

Das vom Heliostaten kommende dicke Strahlenbündel werde, nachdem es durch eine Schicht von drei dunkelrothen Gläsern gegangen ist, mittelst einer Linse auf einer in weisser Glasflasche enthaltenen Lösung von Naphthalinroth concentrirt, und der fluorescirende Lichtfleck durch das Spectroskop untersucht. Man sieht neben dem Spectrum des erregenden Lichts, welches durch die an der Glaswand stattfindende schwache Diffusion in's Spectroskop gelangt und etwa bis 49 reicht, den gelbgrünen Theil des Fluorescenzspectrums des Naphthalinroths; man sieht dieses gelbgrüne Fluorenczlicht noch deutlicher, wenn man das Spectrum des erregenden Lichts durch den Schieberrand verdeckt. Schiebt man die Blendung soweit vor, bis auch das Fluorescenzlicht völlig verdeckt ist, und liest nun die Stellung des Schieberrandes ab, so ergibt sich, dass sich das auf diese Weise erregte Fluorescenzlicht bis 60 erstreckt.

---

1) Diese Versuche wurden bereits im October 1877 angestellt, nachdem mir Herr Hagenbach bei Gelegenheit der Münchener Naturforscherversammlung das Wesentliche seiner oben besprochenen Versuche mündlich mitgetheilt hatte.

Das zur Erregung verwendete durch drei rothe Gläser gegangene Licht habe ich auf einen etwaigen Gehalt an brechbareren Strahlen sorgfältig untersucht.

In dem Absorptionsspectrum eines rothen Glases erscheint das rothe Ende sehr hell und zeigt die Fraunhofer'schen Linien von A bis D sehr deutlich. Unmittelbar hinter D beginnt die Absorption, und ein ganz dunkler Absorptionsstreif erstreckt sich von 53 bis 65; von hier an ist schwaches Grün und Blau wieder sichtbar bis hinter F, wo die Absorption wieder vollständig wird.

Bei drei rothen Gläsern sieht man die Linie D nicht mehr, sondern von 49 an erscheint das übrige Spectrum vollständig absorbirt.

Concentrirt man das durch die drei Gläser gegangene Licht mittelst der Linse auf dem Spectroskopspalt, und verdeckt das nun blendendhelle Spectrum mit dem Schieber, so zeigt sich das ganze Gesichtsfeld von einer hellen rothen Aureole eingenommen. Wird der Lichtfleck auf einer weissen Papier- oder Thonfläche aufgefangen, so erstreckt sich die rothe Aureole noch sehr hell bis 70, und auch das übrige Gesichtsfeld ist mit einem röthlichen Schimmer erfüllt.

Enthielte das Licht der Aureole noch Strahlen, welche brechbarer wären als D, so müssten diess vorzugsweise die grünen und grünblauen Strahlen von 65 bis 90 sein, welche von einem einzelnen Kupferglas noch durchgelassen werden. Die gelbgrünen Strahlen hinter D bis 65, welche die Fluorescenz des Naphthalinroths am stärksten erregen, sind gerade diejenigen, welche von dem rothen Glas am kräftigsten absorbirt werden; sie müssten, wenn sie in dem Licht der Aureole enthalten wären, jedenfalls in geringerer Menge vorhanden sein, als jene grünen und blaugrünen.

Würden von den drei rothen Gläsern noch grüngelbe und grüne Strahlen durchgelassen und zur Erzeugung der Aureole mitwirken, so müssten dieselben auch durch ein grünes Chromglas gehen, welches für diese Strahlengattungen sehr durchlässig ist. Fügt man aber zu den drei Gläsern ein solches grünes Glas hinzu, so verschwindet die Aureole. Sie verschwindet ebenso, wenn man durch das grüne Glas in das Spectroskop blickt.

Wäre die Fluorescenz des Naphthalinroths durch etwa noch

vorhandene grüne Strahlen verursacht, so müsste sie sich auch noch zeigen, wenn man zu den rothen Gläsern noch ein grünes hinzufügt. Sie verschwindet jedoch in diesem Falle vollständig.

Die genannten grünen Strahlen werden durch eine Lösung von doppelchromsaurem Kali sehr energisch absorbirt. Wären sie bei dem obigen Versuch die Erreger der Fluorescenz des Naphthalinroths, so müsste diese nach Einschaltung jener Lösung verschwinden. Sie bleibt aber unverändert bestehen; ebenso die rothe Aureole.

Die vermutheten grünen Strahlen gehören zu denjenigen, welche die Fluorescenz des Eosins und Fluoresceïns kräftig erregen; sie müssten auf diese Körper wirken, wenn sie in dem durch drei rothe Gläser gesiebten Lichte noch vorhanden wären. Beide Substanzen aber zeigen in diesem rothen Lichte keine Spur von Fluorescenz.

Man entwerfe mittelst Spalt, achromatischer Linse und Prisma ein scharfes Sonnenspectrum und schneide den brechbareren Theil von der Linie D an mittelst eines dunklen Schirmes ab; nun werde die Oeffnung des Heliostaten durch eine Schicht von drei rothen Gläsern verschlossen und das jetzt allein noch sichtbar gebliebene rothe Ende des Spectrums mittelst einer Linse auf der Naphthalinrothlösung concentrirt. Dieses rothe Licht kann jene verdächtigen grünen Strahlen, auch wenn sie vorhanden wären, nicht mehr enthalten, weil sie durch das Prisma nach dem brechbaren Theil des Spectrums gelenkt und demnach durch den Schirm aufgefangen sein müssten; es erregt aber den gelbgrünen Theil des Fluorescenzlichts bei Naphthalinroth, während es bei Eosin und Fluoresceïn unwirksam bleibt.

Nun werde noch das rothe Ende des Sonnenspectrums bis zur Linie D durch den dunkeln Schirm abgeschnitten, und die grüne Partie des Spectrum durch eine Linse auf dem Naphthalinroth concentrirt. Bedeckt man jetzt die Heliostatenöffnung mit den drei rothen Gläsern, so wird es in dem vorher blendend hellen Brennpunkt völlig dunkel und weder Naphthalinroth noch Eosin und Fluoresceïn zeigen daselbst die geringste Spur von Fluorescenz. Wären aber die von Herrn Hagenbach angenommenen brechbareren Strahlen in dem durch die rothen Gläser gegangenen Lichte noch vorhanden, so müssten sie sich in diesem Brennpunkt auch jetzt noch sammeln, und

müssten, wenn sie in dem obigen Versuch die Ursache des gelbgrünen Fluorescenzlichts gewesen wären, dasselbe auch jetzt noch erregen.

Aus dieser ganzen Reihe von Versuchen geht aber unwiderleglich hervor, dass Strahlen brechbarer als D, in einer zur Erregung der Fluorescenz des Naphthalinroths oder einer andern Substanz genügenden Menge in dem durch drei rothe Gläser gegangenen Sonnenlicht nicht vorhanden sind; und dass demnach der gelbgrüne Theil des Fluorescenzlichts, welches das Naphthalinroth unter dem Einflusse dieses rothen Lichtes ausstrahlt, durch Strahlen erregt sein muss, welche weniger brechbar sind als die Linie D.

6. Wir schliessen hieran gleich die Besprechung des Versuchs, welchen Herr Hagenbach mit complementärfärbten Gläsern anstellte. Ich verwendete zur Wiederholung eine Combination von drei rothen Kupfergläsern einerseits und von zwei grünen Chromgläsern andererseits, durch welche zusammen das im Brennpunkt einer Linse auf weissem Papier oder Thon concentrirte Sonnenlicht gar nicht und die Sonne selbst nur als eine sehr lichtschwache röthliche Scheibe gesehen wird. Das durch die grünen Gläser gegangene Licht enthält die Strahlen, welche die Fluorescenz des Naphthalinroths am stärksten erregen, das durch die rothen Gläser gegangene Licht dagegen vermag nur schwaches Fluorescenzlicht zu erregen, in welchem zudem die stärker absorbirbaren gelbgrünen Strahlen (wie oben II. 12 gezeigt wurde) in geringerem Verhältniss enthalten sind. Es versteht sich daher von selbst, dass das mit der grünen Combination erregte starke Fluorescenzlicht, da es ja rothes und orangegelbes Licht in Fülle enthält, durch die rothen Gläser mit grosser Helligkeit und zwar mit rother Färbung gesehen wird, während das durch die rothe Gläsercombination hervorgebrachte lichtschwache Fluorescenzlicht durch die grünen Gläser aus einiger Entfernung betrachtet unsichtbar bleibt. Mit nahe gebracht in der Dunkelheit gut ausgeruhtem Auge aber sieht man es durch die grünen Gläser ganz deutlich mit grünlicher Farbe. Dieser Versuch ist also nicht, wie es Herrn Hagenbach scheint, „der augenscheinlichste Beweis für die Richtigkeit des Stokes'schen Gesetzes“, sondern er beweist vielmehr im Gegentheil, dass das Stokes'sche Gesetz für das Naphthalinroth nicht gilt.

7. Am meisten Schwierigkeiten bieten die Versuche mit der Natriumflamme dar, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil diese Lichtquelle ausser der hellen D-Linie noch ein continuirliches Spectrum liefert, mag dieses nun, wie Herr Hagenbach meint, von in der Flamme schwebendem „glühendem festem Natron“, oder, wie ich angenommen habe <sup>1)</sup>, von dem Natriumdampf selbst herrühren. In diesem continuirlichen Spectrum sind die grünen und die blauen Strahlen so stark vertreten, dass das Licht der Natriumflamme, wie schon Herr Lubarsch <sup>2)</sup> bemerkt hat, die Fluorescenz des Eosins und des Fluoresceïns zu erregen vermag, welche Substanzen für die genannten Strahlen empfindlicher sind als das Naphthalinroth, das namentlich die blauen Strahlen vergleichsweise nur schwach absorhirt. Dass es diese brechbareren grünen und die blauen Strahlen der Natriumflamme sind, welche bei Eosin und Fluoresceïn diesen Effect hervorbringen, davon kann man sich durch Einschaltung einer Lösung von doppelt-chromsaurem Kali überzeugen, welche die Fluorescenz dieser beiden Substanzen zum Verschwinden bringt, dagegen diejenige des Naphthalinroths ungeändert fortbestehen lässt. Da indessen das doppelt-chromsaure Kali die gelbgrünen Strahlen noch durchlässt, so müsste man auch diese noch durch ein geeignetes Absorbens beseitigen. Herr Hagenbach wählte hiezu eine Eosinlösung. Die Absorptioncurve des Eosins hat nun aber ihr Maximum erst ziemlich weit hinten im Grün bei der Linie b, und fällt nach der weniger brechbaren Seite nicht steil genug ab; nimmt man daher die Eosinlösung so stark, dass sie die gelbgrünen Strahlen hinter D vollkommen auslöscht, so wird auch das gelbe Natriumlicht so bedeutend geschwächt, dass ein deutliches Fluorescenzspectrum überhaupt nicht mehr wahrzunehmen ist. Ich combinirte daher ein rothes Glas, dessen Absorptionsstreif unmittelbar hinter D beginnt, mit einer Lösung von doppelt-chromsaurem Kali; das gelbe Natriumlicht war nun ebenfalls beträchtlich abgeschwächt, jedoch weniger als durch die Eosinlösung, während die brechbareren Strahlen vollständig ausgelöscht waren; das

---

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 517. 1876. Ich verweise auf den dort mitgetheilten Controlversuch, welcher darthut, dass das Licht dieses continuirlichen Spectrums nicht oder nur unmerklich zur Erregung der beobachteten Fluorescenz beiträgt.

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

Gesichtsfeld des Spectroskops erschien nämlich, wenn man das Licht der Natriumflamme durch diese Combination gehen liess und die D-Linie mit dem Schieber bedeckte, vollkommen dunkel. Wurde dann dieses Licht auf Naphthalinroth concentrirt, und der fluorescirende Lichtfleck durch das Spectroskop betrachtet, so erschien sofort schwaches Fluorescenzlicht auf der brechbaren Seite des Schiebers, und man musste diesen bis 57 verschieben, um dasselbe völlig verschwinden zu machen.

8. Gehen wir nun zu den Versuchen mit dem derivirten Spectrum über, so muss zunächst die ungenaue Vorstellung, welche sich Herr Hagenbach von dem Aussehen eines solchen Spectrums macht und durch eine Zeichnung zum Ausdruck bringt, berichtigt werden. Das abgeleitete Spectrum hat keineswegs überall die gleiche Breite, sondern infolge des oben (II. 12.) bereits dargelegten Verhaltens des Fluorescenzlichtes erscheint es am breitesten an der Stelle stärkster Fluorescenz und zeigt sich an beiden Enden abgerundet. Beim Naphthalinroth und den andern die Stokes'sche Regel nicht befolgenden Substanzen findet ein Uebergreifen des abgeleiteten Spectrums über das abgelenkte nach der brechbareren Seite hin allerdings statt, jedoch nicht in der von Herrn Hagenbach erwarteten auffallenden Form eines vorspringenden Ecks. Auch auf der weniger brechbaren Seite hat sicherlich weder Herr Hagenbach noch sonst jemand ein solches vorspringendes Eck jemals gesehen, sondern auch hier erscheint das Spectrum abgerundet. Der Umstand, dass die Strahlen, welche den übergreifenden Theil des derivirten Spectrums bilden, die stärksten absorbirbaren des Fluorescenzlichtes sind, bewirkt aber (nach den oben II. 12. entwickelten Gründen), dass der entsprechende Vorsprung verhältnissmässig noch mehr zurückgedrängt wird und abgeplatteter erscheint als die auf der andern Seite des abgelenkten Spectrums liegende aus minder absorbirbaren Strahlen gebildete Hervorragung. Trotz dieser die Wahrnehmung erschwerenden Umstände sieht man den übergreifenden Theil des derivirten Spectrums bei Naphthalinroth vollkommen deutlich in grünlicher Farbe. Eine naturgetreue Abbildung des abgeleiteten Spectrums bei Chlorophyll hat Herr Lubarsch gegeben <sup>1)</sup>, in welcher dieses Uebergreifen richtig dargestellt ist.

---

1) Wied. Ann. VI. Taf. IV. Fig. 5. 1879.

9. Alle mitgetheilten Versuche stimmen sonach in dem Ergebniss überein, dass die Fluorescenz des Naphthalinroths (sowie noch einer Reihe anderer Substanzen) dem Stokes'schen Gesetze nicht unterworfen ist. Die von Herrn Hagenbach in seiner Arbeit vorgeführten Versuche sind, wie ich gezeigt habe, keineswegs geeignet, dieses Ergebniss zu erschüttern. Ebenso halte ich an der auf meine Wahrnehmungen gegründeten Eintheilung <sup>1)</sup> der fluorescirenden Körper fest, die sich übrigens schon dadurch als eine naturgemässe documentirt, dass die Substanzen, welche von der Stokes'schen Regel abweichen, auch in anderen Beziehungen optisch ausgezeichnet sind, indem sie nämlich sehr starke Absorptionsstreifen, lebhaftes Färbung, anomale Dispersion und Oberflächenfarben zeigen. Gegenüber den Bemerkungen des Herrn Hagenbach hinsichtlich der von mir aufgestellten Theorie der Fluorescenz hebe ich nur hervor, dass das Stokes'sche Gesetz aus dieser Theorie folgt, soweit es nämlich überhaupt giltig ist.

Nach allen vorausgegangenen Erörterungen brauche ich wohl kaum noch ausdrücklich hinzuzufügen, dass ich die Bedeutung einer Entscheidungsinstanz, welche Herr Hagenbach in der vorliegenden Frage für sich in Anspruch zu nehmen scheint, meinerseits nicht anerkenne.

---

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 536. 1876. Wied. Ann. III. p. 113. 273. 1878.

---

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://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: [12](#)

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

Artikel/Article: [Ueber Fluorescenz. 53-96](#)