

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Optik

Winkelman, Adolph

1894

Fluorescenz

L. WEBER für die Praxis das folgende Verfahren, welches sich an das von MACÉ DE LÉPINAY vorgeschlagene anlehnt: Man macht mit Hilfe der im Photometer befindlichen Benzinvergleichslampe zwei Einstellungen auf gleiche Helligkeit, die eine indem man durch ein rothes, die andere, indem man durch ein grünes Glas blickt. Das gefundene Lichtstärkenverhältniss sei im ersten Falle R , im zweiten Gr , dann erhält man die gesuchte Grösse, indem man R mit einem Faktor K multiplicirt, welcher in bestimmter Weise von dem Bruch $\frac{Gr}{R}$ abhängig ist. Dieser Faktor ist kleiner als 1, wenn die zu messende Lichtquelle röthlicher ist als das Vergleichslicht, grösser, wenn sie weisslicher ist. Die Grösse desselben muss empirisch bestimmt werden: L. WEBER giebt eine Tabelle dafür, welche aus einer mit verschiedener Stromstärke brennenden Glühlampe gewonnen ist.

BRODHUN.

Fluorescenz.

1) Die eigenthümliche Art der Lichtemission, welche man als Fluorescenz bezeichnet, hat ihren Namen der Thatsache zu verdanken, dass sie zuerst an bestimmten Varietäten des Flusspaths (Fluorcalcium) beobachtet wurde. Da jedoch die ersten genaueren Untersuchungen an Lösungen von schwefelsaurem Chinin ausgeführt sind, und weil gerade an diesem Material das Verständniss der Vorgänge sich anbahnte, empfiehlt es sich, diese grundlegenden Versuche auch hier als Basis zu wählen.

Betrachtet man nach J. HERSCHEL¹⁾ eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Chinin in diffusum Tageslichte, so erblickt man an der Oberfläche der vollkommen farblos durchsichtigen Flüssigkeit einen lebhaften himmelblauen Schein, der nur einer dünnen, oberflächlichen Schicht eigen ist. HERSCHEL belegte daher die Erscheinung mit dem Namen »epipolische Dispersion«. Das Lichtbündel, welches bei seinem Durchgange durch die Lösung die epipolische Dispersion hervorgerufen hatte, nennt er epipolisirt. Epipolisches Licht ist nicht mehr fähig, epipolische Dispersion im Chininsulfat zu erzeugen, während das Produkt der epipolischen Dispersion, das blaue Licht, die Lösung ungehindert, ohne merkliche Schwächung zu durchdringen vermag. Das blaue Licht erweist sich ferner als unpolarisirt und besitzt ein von Orange bis Violett reichendes continuirliches Spectrum ohne eine Spur FRAUNHOFER'scher Linien. Nach allen Seiten breitet es sich gleichmässig aus. Bei DAVID BREWSTER's²⁾ Versuchen wurde Sonnenlicht mit Hilfe einer Linse stark convergirend in eine Lösung von schwefelsaurem Chinin geworfen. Im Gegensatz zu HERSCHEL's Beobachtungen zeigte sich dann das blaue dispergirte Licht durchaus nicht an eine oberflächliche Schicht gebunden, sondern liess sich leicht eine erhebliche Strecke weit in das Innere der Flüssigkeit verfolgen. Unsere Erscheinung wurde daher von ihm als »innere Dispersion« bezeichnet.

¹⁾ JOHN HERSCHEL, Phil. Trans. 1845, pag. 143, 147; Ann. de chim. (3) Bd. 38, pag. 378. 1853.

²⁾ DAVID BREWSTER, Edinb. Trans. 1846, part. II, pag. 3; POGG. Ann. 73, pag. 531. 1848; Ann. de chim. (3), Bd. 38, pag. 376. 1853.

Namen hatte man somit allerdings für den Vorgang, die fundamentale Frage aber, warum ist Sonnenlicht, das in einer Lösung von schwefelsaurem Chinin eine grössere Strecke durchlaufen hat, nicht mehr im Stande, die »epipolische Dispersion« HERSCHEL'S, die »innere Dispersion« BREWSTER'S zu erzeugen, wodurch unterscheidet sich das epipolische Licht von dem ursprünglichen, war damit um keinen Schritt ihrer Lösung näher gebracht. Das Verdienst, systematisch diesen Fundamentalpunkt aufgeklärt zu haben, gebührt STOKES¹⁾. Nach seinem Vorgange wollen wir in Zukunft statt der Bezeichnungen von HERSCHEL oder BREWSTER den Namen »Fluorescenz« anwenden.

2) Erklärung der Fluorescenz durch STOKES.

Wie wir sahen, genügt der Durchgang des Sonnenlichts durch eine Schicht, deren Dicke nur Bruchtheile eines Zolls beträgt, um es von den Strahlen zu säubern, welche Fluorescenz zu erregen vermögen. Die dispergirten blauen Strahlen dagegen durchdringen ungehindert mehrere Zoll dicke Schichten. Die Fluorescenz erregenden Strahlen müssen also in irgend einer Beziehung andersartig sein, als das dispergirte Fluorescenzlicht. In Folge der Undulationstheorie ist aber die Natur des Lichts durch zwei Dinge definiert, Schwingungsdauer und Polarisationszustand. Eine Erklärung der Fluorescenz muss man daher suchen in einer Abänderung entweder der Brechbarkeit oder des Polarisationszustandes. Nach kurzer Ueberlegung musste STOKES die Möglichkeit verwerfen, dass die Erklärung der Fluorescenz in einer Aenderung des Polarisationszustandes zu finden sei; es konnte sich also nur noch um die Möglichkeit handeln, dass das Fluorescenzlicht sich vom Fluorescenz erregenden Lichte durch seine Brechbarkeit unterscheidet. Sobald man diese Voraussetzung zulässt, wird die Erklärung ungemein einfach; man braucht sich nur vorzustellen, dass die jenseits des äussersten Violetts liegenden ultravioletten Strahlen (vergl. den Artikel »Chemische Wirkungen des Lichtes«) Anlass zu anderen geben, welche dem sichtbaren Gebiet angehören. Dass bei einer Lösung von schwefelsaurem Chinin der blaue Schein im diffusen Tageslichte nur in der Nähe der Oberfläche sichtbar ist, wäre darauf zurückzuführen, dass die Flüssigkeit für die sichtbare Strahlung in hohem Maasse durchlässig ist, dagegen für die ultraviolette nahezu undurchlässig.

Dass die Fluorescenz nothwendigerweise von einer Aenderung in der Brechbarkeit begleitet sein muss, folgt unmittelbar aus der Beobachtung von HERSCHEL, dass das Spectrum des Fluorescenzlichtes keine FRAUNHOFER'schen Linien zeigt, dass also im Fluorescenzlichte des schwefelsauren Chinins z. B. Licht von der Wellenlänge der Linien *D* und *F* vorhanden ist, im erregenden Sonnenlicht aber fehlt. Ich habe in den STOKES'schen Arbeiten keinen Hinweis auf diesen ebenso einfachen als schlagenden Beweis zu Gunsten seiner Anschauung finden können.

3) STOKES Beweise für die Brechbarkeitsänderung.

a) Ein Reagenzglas wurde zur Hälfte mit einer verdünnten Lösung von saurem schwefelsaurem Chinin in Wasser gefüllt. Bis auf eine kleine Oeffnung war das Glas mit schwarzem Papier aussen umkleidet. Blickte man von oben in das Glas, während die Oeffnung dem diffusen Tageslichte ausgesetzt war, so sah man, wie früher HERSCHEL, einen blauen Bogen, der nur wenig in die Flüssigkeit sich erstreckte. Unter einer Reihe von farbigen Gläsern fand nun STOKES ein blass rauchfarbenes Glas, das dicht vor die Oeffnung gehalten, den

¹⁾ STOKES, Phil. Trans. 1852, part. II, pag. 463; POGG. Ann. 87, pag. 480. 1852; POGG. Ergänz.-Bd. 4, pag. 177. 1854.

blauen Bogen verhinderte, dagegen vor das Auge gehalten, ihn zu Stande kommen liess, allerdings mit mehr weisslicher Farbe. Umgekehrt liess ein Glas von Flohfarbe vor das Loch gebracht, den Bogen entstehen; vor das Auge gehalten, brachte es ihn jedoch zum Verschwinden.

Bezeichnet man nun mit J die Intensität des erregenden Lichtes von einer bestimmten aber beliebig ausgewählten Wellenlänge, so wissen wir, dass davon durch einen beliebigen absorbirenden Körper ein Betrag hindurchgeht, welcher proportional mit J ist. Schliessen wir also bei der Fluorescenz eine Brechbarkeitsveränderung aus, so würde offenbar durch die fluorescirende Flüssigkeit und das benutzte farbige Glas der Betrag $K_1 K_2 J$ passiren, wo K_1 sich auf die Flüssigkeit, K_2 auf das Glas bezieht. Die Produktform $K_1 K_2$ der Constanten K_1 und K_2 zeigt, dass die Reihenfolge, in der das Licht Flüssigkeit und Glas durchsetzt, ohne Einfluss ist. Die Erweiterung des Schlusses auf das zusammengesetzte erregende Licht, wie es bei den obigen Versuchen in Anwendung kommt, versteht sich von selbst. Um den Widerspruch zu beseitigen, bleibt nichts anderes übrig, als eine Aenderung der Brechbarkeit anzunehmen.

b) Da indessen der vorstehende Beweis auf dem oben citirten Satze beruht, der wenigstens zu jener Zeit nicht streng bewiesen war, hat STOKES den folgenden direkten Nachweis hinzugefügt. Sonnenlicht fiel durch einen Spalt auf drei hinter einander aufgestellte Prismen und erzeugte in einer Distanz von einigen Fuss vom Spalt ein mässig reines Spectrum. Ein mit der Chininlösung gefülltes Reagenzglas wurde sodann durch die verschiedenen Farben des Spectrums hindurchgeführt. Fast das ganze sichtbare Spectrum entlang ging das Licht durch die Flüssigkeit, wie es durch ebenso viel Wasser gegangen sein würde; als aber die Röhre fast das äusserste Violett erreichte, schoss ein geisterhafter Schein von blauem Licht quer durch dieselbe. Bei weiterer Bewegung der Röhre nahm das blaue Licht erst an Intensität zu und verschwand dann allmählich ganz. Es verschwand indess nicht eher, als bis die Röhre weit jenseits des violetten Endes bei dem auf einem Schirme sichtbaren Spectrum war. Ehe es verschwand, war das blaue Licht beschränkt auf eine äusserst dünne Schicht der Flüssigkeit an der Oberfläche, durch welche das Licht einfiel, wogegen es, als es zuerst erschien, sich ganz durch die Röhre erstreckte, besonders wenn diese ein wenig vor dem äussersten Violett befindlich war.

Für das schwefelsaure Chinin war somit die Thatsache einer Brechbarkeitsänderung klargelegt, und damit gleichzeitig die Erklärung der auffallenden Erscheinung gegeben, die wir als Fluorescenz bezeichnen. Das epipolisirte Licht HERSCHEL's ist nichts als Sonnenlicht, das von den äussersten violetten und den ultravioletten Strahlen befreit ist.

4) Der Uebersichtlichkeit halber hatten wir unsere Betrachtung bisher auf die Lösung des sauren schwefelsauren Chinins in Wasser beschränkt. Wie jedoch bereits DAVID BREWSTER gezeigt hat, finden analoge Vorgänge an einer Reihe anderer Substanzen statt. Jede der späteren Untersuchungen hat uns mit neuen fluorescirenden Körpern bekannt gemacht und heute beziffert sich ihre Zahl bereits nach Hunderten. In Bezug auf Einzelheiten mag auf ein Werk von K. NOACK (Verzeichniss fluorescirender Substanzen nach der Farbe des Fluorescenzlichtes geordnet mit Literaturnachweisen, Marburg 1887) verwiesen werden, in dem mit dankenswerthem Fleiss die bis zum Jahre 1887 zu unserer Kenntniss gelangten fluorescirenden Körper zusammengestellt sind. Aus diesem reichhaltigen Material werden wir für unsere Zwecke diejenigen Körper herausgreifen, welche seit STOKES' Zeit dazu gedient haben, die Gesetze der Fluorescenz-

erscheinungen aufzusuchen, oder welche an sich durch ein vom normalen abweichendes Verhalten ein besonderes Interesse beanspruchen können.

Wie erkennt man, ob ein vorgelegter Körper fluorescirt?

5) Um die Bedingungen klarzulegen, welche sich für die Untersuchung am günstigsten erweisen, ob ein Körper Fluorescenz zeigt, wollen wir uns abermals der Lösung von schwefelsaurem Chinin bedienen. Bei dieser erleiden nur die äussersten violetten Strahlen des sichtbaren Spectrums eine merkliche Absorption, in erhöhtem Maasse dagegen die ultravioletten. Statt dieser innerhalb der Flüssigkeit zurückgehaltenen Strahlung sendet sie uns in dem Fluorescenzlichte das sichtbare schön blaue Licht zu. In diesem speciellen Falle also ist es hauptsächlich das unsichtbare Licht, das die Wirkung hervorruft, und dieser Umstand war hauptsächlich Schuld daran, dass die Erklärung der Fluorescenz erst nach mehreren vergeblichen Versuchen gelang.

Von vornherein ist aber offenbar kein Grund einzusehen, warum in Bezug auf die Erregung der Fluorescenz die ultravioletten Strahlen einen Vorzug vor den sichtbaren haben sollten, und in der That werden die am stärksten fluorescirenden Körper vorzugsweise durch sichtbares Licht erregt. Man wird vielmehr bei der Prüfung einer Substanz darauf, ob sie fluorescirt oder nicht, die verschiedenartigsten Strahlen als Erreger probiren. Verschiedene Lichtquellen enthalten nun auch Strahlen verschiedener Brechbarkeit; man wird daher als Erreger theils Lichtquellen auswählen, welche die sichtbaren Strahlen vorzugsweise enthalten, als auch solche, deren Strahlung möglichst mit in das Ultraviolett hineinreicht.

Zweitens wird man unter analog zusammengesetzten Lichtquellen diejenigen auswählen, welche die grösste Intensität besitzen.

Drittens endlich muss man das erregende Licht in möglichster Concentration auf den zu untersuchenden Körper wirken lassen, besonders wenn man nach den Vorversuchen vermuthet, dass das Versuchsobjekt nur Spuren von Fluorescenz aufweisen wird.

6) Zweckmässige Lichtquellen.

Für Untersuchungen im sichtbaren Gebiet empfiehlt sich die Anwendung des Sonnenlichtes oder des elektrischen Bogenlichtes; bei Erregung durch ultraviolette Strahlen dagegen ist der Gebrauch des Voltabogens dem Sonnenlicht vorzuziehen, weil es Strahlen von weit grösserer Brechbarkeit enthält¹⁾. Es mag bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen werden, dass zur Herstellung des Spectrums hoch brechbarer ultravioletter Strahlen die Anwendung von Prismen und Linsen aus Glas unstatthaft ist, da alle Glasarten, wenn auch in verschiedenen Maasse, diese Strahlen absorbiren. Am besten benutzt man Präparate aus Quarz oder farblosen Varietäten des Flusspaths; weniger zweckmässig, aber immerhin für viele Fälle ausreichend hat sich auch Kalkspath erwiesen²⁾. Nach DES LANDRES³⁾ sind Quarz und Flusspath durchlässig bis $\lambda = 0.000185 \text{ mm}$, Kalkspath bis $\lambda = 0.000220$. Sichtbar macht man den ultravioletten Theil des Spectrums entweder mit Hilfe fluorescirender Körper (weiter unten wird davon ausführlicher die Rede sein) oder auf photographischem Wege (vergl. den Artikel »Chemische Wirkungen des Lichtes«).

Weitere Lichtquellen, die sich durch ihren Reichthum an ultravioletten Strahlen auszeichnen, sind die Magnesiumlampe (nach einer Angabe von

1) STOKES, POGG. ANN. 123, pag. 30. 1864.

2) STOKES, POGG. ANN. 123, pag. 472. 1864.

3) DES LANDRES, ANN. DE CHIM. (6), Bd. 14, pag. 33. 1888.

SCHRÖTTER in ERDMANN's Journal Bd. 95, pag. 190. 1865, ist der ultraviolette Theil des Spectrums etwa 6mal so lang, als der sichtbare), die Flamme verbrennenden Schwefelkohlenstoffs, eine mit Stickstoff gefüllte GEISSLER'sche Röhre, und endlich vor allem die Funken, welche zwischen metallischen Elektroden übergehen, die mit den Enden der secundären Spirale eines kräftigen Inducto-riums verbunden sind. Besonders günstige Resultate erzielt man, wenn man neben die Funkenstrecke eine Leydener Batterie von grosser Capacität schaltet; die Zahl der übergehenden Funken wird dadurch vermindert, ihre Leuchtstärke aber wesentlich gesteigert. Nach STOKES ist das auf diese Weise mit Quarz-apparaten erzielte ultraviolette Spectrum 6—8mal so lang als der sichtbare Theil. Sehr reich an Ultraviolett sind die Funken zwischen Cadmumelektroden. Die kürzesten Wellen liefern Funken aus Aluminiumelektroden; hier sind die äussersten Strahlen indess nur sichtbar in der Nähe der Prismenkante, erleiden also selbst in Quarz eine merkliche Absorption¹⁾.

Die Beobachtungsmethoden zur Constatirung der Fluorescenz.

Die Versuche werden am besten im völlig dunklen Zimmer angestellt, das erregende Licht tritt durch eine kleine, mit einer Linse kurzer Brennweite versehene Oeffnung ins Dunkelzimmer. Den aus der Linse austretenden Lichtkegel lässt man senkrecht auf den zu untersuchenden Körper oder die in einem mit parallelen Wänden aus Glas oder besser Quarz versehenen Kasten befindliche Flüssigkeit fallen. Im Falle sich die Bahn der Lichtstrahlen innerhalb des Körpers durch allseitige Aussendung farbigen Lichtes von der übrigen Masse des Körpers abhebt, wird man diesen als fluorescirend anzusehen haben.

Auf eines ist indessen aufmerksam zu machen. Innerhalb eines völlig homogenen Mediums findet niemals Reflexion statt. Wenn also ein Lichtbündel durch einen solchen Körper, gleichgültig, ob er fest oder flüssig ist, hindurchgeht, so kann die Bahn der Lichtstrahlen nicht sichtbar sein. Trifft aber der Strahl auf seinem Wege in kurzen Intervallen Theilchen, die er zum Fluoresciren erregt, so wird offenbar die Bahn des Strahls durch das Fluorescenzlicht sichtbar und zwar von allen Seiten, weil ein fluorescirender Körper völlig das Aussehen eines selbstleuchtenden besitzt. Enthält statt dessen der feste Körper in seinem Innern zahlreiche Bläschen oder Kanäle, die Flüssigkeit suspendirte feste Theilchen oder Gasbläschen in grosser Zahl, so wird in Folge der zahlreichen, im Innern erfolgenden Reflexionen ebenfalls die Substanz soweit allseitig Licht aussenden, als sie von den einfallenden Strahlen durchsetzt wird.

Solche Fälle muss man offenbar streng trennen von denen, wo wirklich nur Fluorescenz eintritt; im ersten Falle tritt niemals eine Aenderung der Brechbarkeit ein, wie sie der Fluorescenz eigenthümlich ist. STOKES bezeichnet die allseitige Lichtaussendung eines durchstrahlten Körpers als falsche innere Dispersion, falls sie ihren Ursprung Reflexionen im Innern verdankt. Im Gegensatz dazu bezeichnet er die Fluorescenz als wahre innere Dispersion.

Die falsche innere Dispersion ist nun durchaus nichts seltenes; so weiss man, dass auch der homogenste Kalkspath²⁾, dass Beryllkrystalle³⁾ von unzähligen, ausserordentlich feinen Kanälen durchzogen sind. Flüssigkeiten, die nicht völlig frei von Luftbläschen oder suspendirten Theilchen sind — und diese äusserste Reinheit ist schwer zu erreichen — lassen fast immer falsche Dispersion zu

¹⁾ STOKES, POGG. Ann. 123, pag. 41. 1864.

²⁾ vergl. K. SCHMIDT, WIED. Ann. 33, pag. 534. 1888.

³⁾ W. VOIGT, WIED. Ann. 31, pag. 485. 1887.

Stände kommen. Es war daher begreiflich, wenn sogar eine derartige falsche Dispersion von LALLEMAND¹⁾ jedem Körper zugeschrieben wurde. Ja LALLEMAND ging so weit, diesen Vorgang in vollkommene Parallele mit der Fluorescenz zu stellen, indem er diese von ihm als »isochromatische Fluorescenz« bezeichnete Erscheinung als eine Art »molekularer Reflexion« deutet.

Vorläufig liegt aber nicht der mindeste Grund zu einer so geschraubten Erklärung vor. Wo eine falsche innere Dispersion auftritt, wird sie ohne Ausnahme ihre Ursache in Reflexionen heterogener Theilchen haben, welche im Vergleich zur Molekel erhebliche Dimensionen besitzen. Zuzugeben ist allerdings, dass es sehr schwer ist, jede Spur fremder, eine Reflexion bedingender Theilchen auszuschliessen.

Daraus ergibt sich mit Nothwendigkeit, dass man bei Fluorescenzbeobachtungen wahre und falsche innere Dispersion zu trennen suchen muss und das bietet keine erheblichen Schwierigkeiten²⁾.

Erstens sieht wirkliches Fluorescenzlicht völlig continuirlich aus; falsch dispergirtes Licht dagegen erscheint mehr oder weniger funkelnd. (In einzelnen Fällen enthält jedoch eine Flüssigkeit starre Theilchen von solcher Feinheit und in solcher Menge in mechanischer Schwebelage, dass dieses Kriterium versagt.)

Zweitens ist Fluorescenzlicht unpolarisirt und zwar gleichgültig, ob und wie das erregende Licht polarisirt ist. Ein Bündel horizontaler Lichtstrahlen erzeugt dagegen in einem falsch dispergirenden Körper Licht, das fast völlig in der Reflexionsebene polarisirt ist. Am besten beobachtet man es senkrecht von oben herab mit einem NICOL'schen Prisma. Die Polarisation ist um so vollkommener, je feiner und in Folge dessen regelmässiger geformt die suspendirten Theilchen sind. Absolut zuverlässig ist auch dieses zweite Kriterium nicht (vergl. die Fluorescenz des Magnesiumplatinocyanins in 20). Als letztes, aber auch sicheres Kennzeichen des Vorhandenseins von Fluorescenz muss daher der Nachweis der Brechbarkeitsänderung herangezogen werden.

An dieser Stelle will ich nur auf die STOKES'sche³⁾ Methode der absorbirenden Medien eingehen. Den gleichen Zweck können auch die später erwähnten Untersuchungsmethoden (10) erfüllen, welche dazu bestimmt sind, die Zusammensetzung des Fluorescenzlichtes in ihrer Beziehung zum erregenden Lichte gesetzmässig festzustellen; ihre Anwendbarkeit auch für den vorliegenden Zweck wird aus ihrer dort gegebenen Beschreibung ohne weiteres verständlich sein.

8) Methode der absorbirenden Mittel.

Sonnenlicht dringt durch eine Oeffnung in das Beobachtungszimmer. Die Oeffnung ist bedeckt mit einem absorbirenden Medium, dem Hauptabsorbens, das so gewählt ist, dass es die schwach leuchtenden violetten, sowie die ultravioletten Strahlen möglichst vollständig durchlässt, dagegen den grössten Theil des sichtbaren Spectrums absorbirt. Ein zweites Medium, das complementäre Absorbens, soll umgekehrt die hoch brechbaren Strahlen absorbiren, die schwächer brechbaren dagegen durchlassen. Beide Medien zusammen sollen wenigstens nahezu Dunkelheit erzeugen. Erscheint das zwischen Hauptabsorbens und complementärem Absorbens befindliche Versuchsobjekt leuchtend, so ist auf Fluorescenz zu schliessen. Um den Beweis streng zu machen, lässt man das Licht zunächst beide Medien passiren und dann erst auf den Körper treffen. Das

¹⁾ LALLEMAND, Journ. de phys. Bd. 5, pag. 329. 1876.

²⁾ STOKES, POGG. Ergänz.-Bd. 4, pag. 203 u. 289. 1854.

³⁾ STOKES, POGG. Ann. 91, pag. 158. 1854.

Leuchten muss alsdann fast ganz verschwinden. Ist dagegen nur falsche innere Dispersion vorhanden, so muss in beiden Stellungen des complementären Absorbens die Stärke des dispergirten Lichts die gleiche sein.

STOKES¹⁾ empfiehlt als besonders wirksam die folgenden Combinationen.

a) Hauptabsorbens: Ein durch Mangan und etwas Kobalt tief violett gefärbtes Glas combinirt mit einem blauschwarzen Kobaltglase.

Complementärabsorbens: Schwach gelbes Glas.

b) Hauptabsorbens: Eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak von passender Concentration. Complementärabsorbens: Ein durch Silber gefärbtes, schwach gebranntes gelbes Glas.

Die erste Combination ist am besten, wenn das Fluorescenzlicht eine blaue Farbe hat; die zweite passt vornehmlich in den Fällen, wo das Fluorescenzlicht roth, orange oder gelb ist.

9) Nach dieser Methode gelang es STOKES, Fluorescenz auch in Fällen sicher nachzuweisen, wo die Intensität des erzeugten Lichtes nur sehr gering ist. Die Erscheinung erweist sich dann als viel weiter verbreitet, als man von vornherein vermuthen konnte. Es sei nur auf einige Substanzen hier hingewiesen: Weisses Papier, Baumwolle, Knochen, Elfenbein, weisses Leder, Kork, Horn, Holz der verschiedensten Art, weisse Muscheln, die Haut der Hand, fast alle farblosen Glassorten. Als unempfindlich hebt dagegen STOKES hervor: Quarz, Calcedon, Kalkspath und carrarischen Marmor. In Bezug auf Kalkspath hat jedoch STOKES sich geirrt; sowohl LOMMEL²⁾ als der Referent selbst haben für alle ihnen zur Verfügung stehenden Kalkspathpräparate in concentrirtem, durch blaues Glas gegangenen Sonnen- oder elektrischen Lichte eine schön ziegelrothe Fluorescenz beobachtet. Ich möchte noch besonders darauf hinweisen, dass die Doppelbrechung auf diese Weise auch innerhalb des Krystalls deutlich sichtbar ist, so dass der ordinäre und der extraordinäre Strahl in Bezug auf Fluorescenzexcitation sich nicht unterscheiden.

Ferner zeigen Glasarten, welche im Sonnenlichte nicht merklich fluoresciren, sich oft prachtvoll leuchtend, wenn man als Erreger das Licht benutzt, wie es Inductionsfunken zwischen Cadmium- oder Aluminiumelektroden geben, jedenfalls in Folge der darin enthaltenen Strahlen höchster Brechbarkeit. In ähnlicher Weise fluoresciren nach SORET³⁾ die Lösungen des Sulfats und Chlorürs von Cer in schön violetterm Lichte allein unter dem Einfluss der äussersten im Inductionsfunken enthaltenen ultravioletten Strahlen, nicht im Sonnenlichte.

Während die Zahl von festen und flüssigen Körpern sehr gross ist, an denen Fluorescenz bekannt ist, ist bisher für gasförmige Substanzen nur ein einschlägiger Fall bekannt geworden (Joddampf).

Ueber die Gesetze der Fluorescenzerscheinungen.

10) Zur Veranschaulichung wollen wir uns wie früher an einen speciellen Fall halten und zwar eine Lösung von Thiomelansäure in Schwefelsäure. Diese schmutzig grün aussehende Flüssigkeit erhält man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylalkohol unter gleichzeitigem Erwärmen.

Bisher hatten wir als erregende Strahlen stets einen Complex angewandt, der Licht von verschiedener Brechbarkeit in sich begriff. Wir wollen nunmehr

¹⁾ STOKES, POGG. Ann. 96, pag. 522. 1855.

²⁾ LOMMEL, WIED. Ann. 21, pag. 422. 1884.

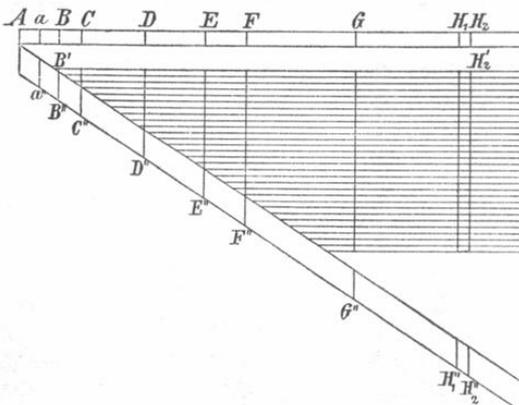
³⁾ SORET, Compt. rend. Bd. 88, pag. 1077. 1879.

homogenes Licht benutzen. Es soll beobachtet werden: a) welche Strahlen erregungsfähig sind und b) welcher Art die Zusammensetzung des von ihnen gelieferten Fluorescenzlichtes ist. Um die Uebersichtlichkeit nicht zu beeinträchtigen, soll von den verschiedenen Beobachtungsmethoden, welche die einzelnen Forscher angewandt haben, stets nur eine herausgegriffen werden¹⁾.

a) Unsere Lösung von Thiomelansäure befindet sich in einer flachen Schale, deren Boden zur Beseitigung reflectirten Lichtes mit schwarzem Sammet bedeckt ist, in einem Kasten. Der Deckel ist mit einem Spalt versehen. Mit Hilfe von Prisma und Linse wird ein reines Spectrum auf dem Deckel entworfen. Durch Drehung des Prismas um seine horizontale Axe kann man die verschiedensten homogenen Strahlen in das Innere des Kastens eintreten lassen und schliesslich mit Hilfe einer Linse kurzer Brennweite als scharfes Bild des Spaltes auf der Flüssigkeitsoberfläche vereinigen²⁾. Es zeigt sich dann³⁾, dass die Fluorescenz-erregung bereits zwischen *B* und *C* beginnt, kräftig wird bei *E*, kräftig andauert bis *H*, dann erheblich abnimmt, aber doch ziemlich weit ins Ultraviolette sich erstreckt.

b) Betrachtet man das bei der unter a) beschriebenen Anordnung durch ein homogenes Lichtbündel erzeugte Fluorescenzlicht mit Hilfe eines Prismas, so zeigt sich, dass es nicht homogen ist, sondern eine continuirliche Folge von Spectralfarben enthält. Man wird also nothwendiger Weise darauf geführt, für verschiedenfarbige homogene Erregerstrahlen die spectrale Zusammensetzung des von ihnen hervorgerufenen Fluorescenzlichtes zu ermitteln. Genauere messende Versuche derart macht man nacheinander mit den einzelnen Spectralfarben. Will man aber schnell einen Ueberblick über die Erscheinung gewinnen in ihrem Verlaufe durch das ganze Spectrum, so kann man sich am besten der von STOKES angegebenen Methode des derivirten Spectrums⁴⁾ bedienen (Methode der gekreuzten Prismen.)

Man entwirft zu dem Zweck ein möglichst schmales Sonnenspectrum *AH*₂ auf der Oberfläche des Körpers (Fig. 435) und betrachtet dasselbe durch ein Prisma,



(Ph. 435.)

dessen brechende Kante mit der Längsrichtung des Spectrums zusammenfällt. Man erblickt alsdann zunächst ein abgeleitetes, schräges Spectrum *a''H₂''* und bei Anwendung von Thiomelansäure einen breiten Spectralstreifen von der in der Figur schraffirt gezeichneten Form, der oben von *B'* bis *H₂'* roth (entsprechend dem Licht der FRAUNHOFER'schen Linie *B*) ist und dann nach unten die weiteren dem Roth folgenden Spectralfarben zeigt. Die FRAUNHOFER'schen Linien ver-

laufen darin senkrecht zur Längsrichtung des ursprünglichen Linearspectrums. Jedem homogenen Streifen des Linearspectrums entspricht selbst ein mehr

1) LOMMEL, WIED. Ann. 19, pag. 356. 1883.

2) HOGENBACH, POGG. Ann. 141, pag. 245. 1870.

3) HOGENBACH, POGG. Ann. 146, pag. 85. 1872.

4) STOKES, POGG. Ergänz. 42, pag. 51. 1854.

oder minder vollständiges Spectrum, welches sich von oben nach unten ausbreitet. Für erregende Strahlen jenseits G enthält das Fluorescenzlicht alle sichtbaren Strahlen, das äusserste Roth und das äusserste Violett aufgenommen; das unzerlegte Fluorescenzlicht jenseits G macht daher fast den Eindruck von Weiss. In dem Lichte, das in der Mitte zwischen F und G austrahlt, fehlt das Violett; da das Blau verhältnissmässig stark ist, so erscheint uns die Gesamtfarbe blau. Je weiter wir uns dem weniger brechbaren Ende zuwenden, um so geringer wird die Zahl der verschiedenen Farben, die das Fluorescenzlicht zusammensetzen, und zwar sind es die brechbareren Strahlen, welche Schritt für Schritt verschwinden. Das Fluorescenzlicht ist grün bei F , gelb bei E , orange bei D , roth bei C .

Ein Blick auf die Figur zeigt aber mehr; in dem erzeugten Fluorescenzlichte existiren nie Strahlen, die an Brechbarkeit das erregende Licht übertreffen.

11) Ueber die Beziehung der Absorption zur Fluorescenz.

Als Beispiel wollen wir das Uranglas wählen, jenes gelbe in brillantem Gelbgrün fluorescirende Glas, wie wir es häufig zu Haushaltsgegenständen verwendet finden. Projicirt man ein reines Spectrum senkrecht auf die polirte Oberfläche des Glases, so erblickt man drei deutlich hervortretende Maxima des Fluorescirens, die beiden ersten schärfer begrenzt und intensiver als das dritte. Das Absorptionsspectrum des Uranglases zeigt nun gerade an den Stellen der beiden ersten Maxima des Fluorescirens entsprechende Maxima der Absorption; das dritte Maximum des Fluorescirens liegt nahe dem violetten Ende des sichtbaren Spectrums und entsprechend weist das Absorptionsspectrum eine kräftige Absorption des violetten Endes auf.

12) Die beiden in No. 10, 11 zunächst an je einem Specialfall demonstrirten Gesetze, wonach 1) das Fluorescenzlicht an Brechbarkeit das erregende Licht nicht übertrifft, sondern höchstens erreicht, wonach 2) jeder Fluorescenz erregende Strahl der Absorption unterliegt, sind nun von STOKES in seiner grossen Arbeit¹⁾ einer eingehenden Prüfung unterzogen worden. In allen Fällen — und ihre Zahl war eine grosse — fand er beide Gesetze in vollstem Umfange bestätigt. Später hat man dem ersten nach seinem Entdecker den Namen der STOKES'schen Regel gegeben.

In der Folgezeit wuchs die Zahl der fluorescirenden Körper zu einer ausserordentlich grossen an. Insbesondere lernte man aus der Legion der organischen Farbstoffe eine ganze Reihe höchst intensiv im sichtbaren Spectrum fluorescirender kennen, und diese Eigenschaft machte sie zu einer nochmaligen Prüfung der erwähnten Gesetze besonders geeignet. Als die am meisten dabei angewandten Körper seien Magdalaroth, Eosin und Fluorescein erwähnt.

13) Das zweite Gesetz hat sich ohne Ausnahme bewährt. In der That erscheint es nach dem Gesetze von der Erhaltung der Energie als selbstverständlich. Denn das erzeugte Fluorescenzlicht repräsentirt offenbar einen Energievorrath von bestimmtem Betrage; es muss also von dem Energieinhalt des erregenden Lichtes ein äquivalenter Antheil verbraucht werden, d. h. der Vorgang eintreten, den wir Absorption nennen.

Zur Demonstration der Beziehung zwischen Fluorescenz und Absorption eignet sich vortrefflich eine Lösung von Fluorindin in Alkohol. Dieser Farbstoff von bisher unbekannter Zusammensetzung zeigt in seinem Absorptionsspectrum

¹⁾ STOKES, POGG. Ergänzt. 4, pag. 177. 1854.

mehrere Absorptionsstreifen von sehr verschiedener Intensität. Man entwirft am besten auf der vertikalen Wand eines mit der Lösung gefüllten Glasgefässes ein Spectrum und kann dann auf der Vorderwand die Maxima des Fluorescirens, auf der Oberfläche die Maxima der Absorption deutlich verfolgen und ihre Coincidenz mit einem Blick übersehen.

14) Die STOKES'sche Regel dagegen hat Jahre lang eine Anzahl geschickter Beobachter trotz der Benutzung der verschiedensten Beobachtungsmethoden zu den widersprechendsten Resultaten geführt. Auf der einen Seite trat HAGENBACH für die unbedingte ausnahmslose Gültigkeit der STOKES'schen Regel ein; auf der anderen Seite stellten LOMMEL, LUBARSCH, BRAUNER ihre Richtigkeit für eine Anzahl von Körpern in Abrede. Ja LOMMEL glaubte auf Grund seiner Versuche sogar für eine Anzahl Substanzen (er nennt sie Körper 1. Klasse) annehmen zu dürfen, dass bei ihnen jeder der Erregung fähige Strahl das Fluorescenzspectrum in seiner vollen Ausdehnung erzeugt, wie wir es in weissem Lichte erhalten.

Referent war durch Versuche, die er an Magdalaroth, Eosin und Fluorescein mit allen Vorsichtsmaassregeln anstellte, zu der Ueberzeugung gelangt, dass hier allerdings das STOKES'sche Gesetz seine Gültigkeit verliert und konnte auch Herrn Prof. HAGENBACH durch einige gemeinsam mit ihm ausgeführte Versuche zur gleichen Ansicht bringen.

Mit HAGENBACH muss ich aber andererseits daran festhalten, dass für die Behauptung LOMMEL's, dass für seine Körper 1. Klasse jeder erregungsfähige Strahl das ganze Fluorescenzspectrum erzeugt, die von ihm gegebenen experimentellen Beweise unzulänglich sind. Sowohl nach den Versuchen von HAGENBACH wie nach meinen eigenen muss man viel mehr dagegen Einspruch erheben. Bezüglich weiterer Details muss auf die einschlägigen Publicationen verwiesen werden¹⁾.

Alle Körper, welche die STOKES'sche Regel verletzen, haben eins gemeinsam. Sie sind lebhaft gefärbt und besitzen stets mindestens einen kräftigen Absorptionsstreifen, der auch in dünnen Schichten resp. in verdünnten Lösungen sichtbar bleibt. In der Nähe dieses Streifens ist bei genügender Concentration die Dispersion anomal und nur solche Erregerstrahlen verstossen gegen das STOKES'sche Gesetz, welche dem Absorptionsstreifen oder seiner nächsten Umgebung angehören. Ausser den drei oben erwähnten Farbstoffen gehören dahin untern andern nach den Beobachtungen LOMMEL's Chlorophyll, Purpurin, Uranglas, Orseille, Lackmus, Resorcinblau, Resorcinroth.

Alle Körper aber — und ihre Zahl ist bei weitem die grössere — welche keine intensiv ausgeprägte selective Absorption zeigen, befolgen ohne Ausnahme die STOKES'sche Regel.

15) Neben den beiden Gesetzen, welche in den vorhergehenden Nummern eingehender besprochen sind, verdient eine Reihe von Sätzen Erwähnung, welche nur ein qualitatives Resultat enthalten oder nur eine eng begrenzte Gültigkeit beanspruchen können. Nach allem, was wir bisher beobachtet haben, sind die Fluorescenzerscheinungen von einer grossen Zahl von Factoren abhängig. Wir

¹⁾ LOMMEL, POGG. Ann. 143, pag. 26. 1871; POGG. Ann. 159, pag. 514. 1876. WIED. Ann. 3, pag. 113. 1878; WIED. Ann. 8, pag. 244. 1879; WIED. Ann. 10, pag. 640. 1880. — LUBARSCH, POGG. Ann. 153, pag. 420. 1874; WIED. Ann. 6, pag. 248. 1879; WIED. Ann. 9, pag. 665. 1880; WIED. Ann. 11, pag. 46. 1880. — BRAUNER, Wiener Anzeiger 1877, pag. 178. — HAGENBACH, POGG. Ann. 146, pag. 65. 1872; WIED. Ann. 8, pag. 369. 1879. WIED. Ann. 18, pag. 45. 1883. — STENGER, WIED. Ann. 28, pag. 202. 1886. — WESENDONK, WIED. Ann. 26, pag. 521. 1885.

sind aber bisher nicht im Stande, diese Abhängigkeit näher zu kennzeichnen und müssen uns deshalb vorläufig mit oft höchst unbefriedigenden und unbestimmt klingenden Regeln begnügen.

16) Zunächst haben wir in Bezug auf die Beziehung von Fluorescenz und Absorption zu einander gesehen, dass unmittelbar aus dem Princip der Erhaltung der Energie folgt, dass jeder Fluorescenzexcitation nothwendig eine Absorption vorangehen muss. Fast ausnahmslos hat sich auch das Umgekehrte als richtig erwiesen, dass bei fluorescirenden Körpern im Allgemeinen jeder Absorption auch Fluorescenz entspricht. Unterliegen, wie bei Thiomelansäure, fast alle Strahlen der Absorption, so zeigen sie sich ausnahmslos der Fluorescenzexcitation fähig. Fast immer entspricht einem intensiven Absorptionsstreifen auch ein Maximum des Fluorescirens. Weil alle fluorescirenden Körper die ultravioletten Strahlen in einer gewissen Ausdehnung absorbiren, fluoresciren sie alle im Ultraviolett.

Aber eine Nothwendigkeit liegt offenbar nicht vor, dass jeder Absorption auch Fluorescenz entsprechen sollte und in der That sind eine Anzahl von derartigen Ausnahmefällen uns bekannt. Entweder hat man es dann mit einem Gemisch fluorescirender und nicht fluorescirender Körper zu thun [wässrige Lackmuslösung, Lösung von Purpurin in Soda¹⁾], oder die Energie des absorbirten Lichtes wird anderweitig z. B. zur Temperaturerhöhung verwendet (salpetersaures Uranoxyd¹⁾ fest oder in wässriger Lösung).

Wenn man ferner einen Körper, welcher in seinem Absorptionsspectrum scharf begrenzte Absorptionsstreifen besitzt, in verschiedenen Lösungsmitteln auflöst, so zeigt sich in vielen Fällen eine bemerkenswerthe Gesetzmässigkeit. Wie bekannt, rührt ihre Formulirung von KUNDT²⁾ her. »Hat ein farbloses Lösungsmittel ein beträchtlich grösseres Brechungs- und Dispersionsvermögen als ein anderes, so liegen die Absorptionsstreifen einer in den Medien gelösten Substanz bei Anwendung des ersten Mittels dem rothen Ende des Spectrums näher als bei Benutzung des zweiten.«

Danach muss man erwarten, dass auch die Maxima des Fluorescirens entsprechende Verschiebungen erleiden werden, wenn man denselben fluorescirenden Körper in verschiedenen Flüssigkeiten löst. Wie zu erwarten, findet in allen Fällen, wo eine Verschiebung eines Absorptionsstreifens eintritt, gleichzeitig eine entsprechende Verschiebung des Maximums des Fluorescirens statt.

Aber nicht in allen Fällen findet man die KUNDT'sche Regel bestätigt; es finden sich einzelne Ausnahmen vor. Referent³⁾ hat auf eine Erklärung derartiger Anomalien aufmerksam gemacht, welche in beschränktem Umfange schon in der Spectralanalyse benutzt wurde und durch eine Reihe von Beobachtungen sich stützen lässt. Danach ist das Spectrum eines Körpers durch seine chemische Zusammensetzung allein nicht bestimmt, sondern hängt wesentlich auch davon ab, ob die physikalisch in Betracht kommende Molekel mit den chemischen sich deckt oder ein Multiplum davon ist. Gerade in Lösungen ist nun wahrscheinlich fast immer der kleinste physikalische Theil noch ein Aggregat mehrerer Molekeln in chemischem Sinne genommen. Um die KUNDT'sche Regel als allgemein gültiges Gesetz aufzustellen, wird es vermuthlich genügen, ihre Anwendbarkeit stets auf solche Lösungsmittel zu beschränken, in welchen die physikalische Molekel des gelösten Körpers die gleiche ist.

¹⁾ HAGENBACH, POGG. Ann. 146, pag. 252, 379 u. 396. 1872.

²⁾ KUNDT, POGG. Jahresh., pag. 615. 1874; WIED. Ann. 4, pag. 34. 1878.

³⁾ STENGER, WIED. Ann. 33, pag. 577. 1888.

17) Die Spectra des Fluorescenzlichtes bei Erregung mit weissem Lichte zeigen in ihrer Zusammensetzung eine ausserordentliche Mannigfaltigkeit. Die geringste Ausdehnung hat wohl das Spectrum des Chlorophylls, welches sich fast ausschliesslich aus rothem Lichte aufbaut. Fast alle Farben umfasst dagegen das Spectrum der Thiomelansäure. Manche Spectren sind continuirlich, andere zeigen Maxima und Minima der Helligkeit. Eine gesetzmässige Beziehung zu den eventuell im Absorptionsspectrum vorhandenen Maximis und Minimis hat sich aber im letzteren Falle nicht ergeben.

18) Einfluss des Lösungsmittels auf das Fluorescenzspectrum.

Viel Positives lässt sich darüber zur Zeit nicht aussagen; mitunter ist ein Einfluss vorhanden, mitunter nicht. Salpetersaures Chrysanilin in Aether und Schwefelsäure, ätherischer und alkoholischer Kienrussauszug, alkoholische und wässrige Lösung von Fraxin und Aesculin verhalten sich gleich. Häufiger tritt hingegen ein Einfluss des Lösungsmittels auf die Maxima im Spectrum des Fluorescenzlichtes hervor. Besonders in Fällen, wo chemisch gut definirte Körper in verschiedenen Lösungsmitteln unter Bedingungen zur Untersuchung kommen, wo chemische Einflüsse nicht in Wirksamkeit treten, zeigt sich meist den Regeln von KUNDT und STOKES entsprechend, dass das Helligkeitsmaximum im Fluorescenzlichte um so weiter nach Roth sich verschiebt, je grösser Brechungs- und Dispersionsvermögen des Lösungsmittels ist. Die Ausnahmen, welche man findet, werden wie die in No. 16 besprochenen zu erklären sein.

19) Einfluss des Aggregatzustandes¹⁾.

Auch hier waltet eine grosse Mannigfaltigkeit. Es giebt Körper, die in festem Zustande stark fluoresciren, gelöst dagegen gar nicht (Baryumplatincyanür). Andere fluoresciren kräftig in festem Zustande, gelöst nur in geringem Grade (salpetersaures Uranoxyd); wieder andere fluoresciren fest und in Lösung stark (Malzucker, Anthracen, Curcumafarbstoff). Umgekehrt fluorescirt stark in Lösung, schwach in festem Zustande Aesculin, schwefelsaures Chinin. Endlich gar nicht fluoresciren in Pulverform Magdalaroth (Naphtalinroth), Eosin, Fluorescein, Resorcinroth, Resorcinblau, dagegen sehr intensiv in Lösung.

20) Eine interessante Gruppe unter den fluorescirenden Körpern bilden die Platinocyanmetalle²⁾. Ihre Fluorescenzerscheinungen sind sehr mannigfaltig, weil jedes Salz mehrere Hydrate bildet, die sich in Bezug auf Absorption und Fluorescenz von einander unterscheiden. Fast alle haben sie ausserdem, wie auch die am Schluss der vorigen Nummer erwähnten organischen Farbstoffe, sehr schöne Oberflächenfarben. Besonders auffällig ist nach LOMMEL³⁾ das Verhalten des Magnesiumplatincyanürs.

Die Krystalle bilden quadratische Säulen, auf den Seitenflächen zeigen sie lebhaften, grünen, senkrecht zur Säulenaxe polarisirten Metallglanz, auf den Endflächen dagegen senkrecht zur Reflexionsebene polarisirten violettblauen Schiller. Sie sind ferner dichroitisch, der ordinäre Strahl ist hell carminroth, der extraordinäre dunkel blutroth. In dünnen, senkrecht zur Prismenaxe geschnittenen Platten zeigen sie im Gelbgrün einen scharfen Absorptionsstreifen. Die Fluorescenz des Magnesiumplatincyanürs wird am besten beobachtet, indem man mit Sonnenlicht erregt, welches durch blaues Glas gegangen ist; der Krystall leuchtet dann prächtig gelbroth.

¹⁾ HAGENBACH, POGG. Ann. 146, pag. 535. 1872.

²⁾ HAGENBACH, POGG. Jubelbd., pag. 303. 1874.

³⁾ LOMMEL, WIED. Ann. 8, pag. 634. 1879.

Bei Betrachtung des von einer Seitenfläche ausgestrahlten Fluoreszenzlichtes durch ein Nicol erscheint es orangegelb, wenn die Polarisationssebene des Nicols senkrecht zur Säulenaxe ist, dagegen scharlachroth, wenn sie parallel zur Säulenaxe ist, ein Beweis, dass im Gegensatz zu allen bis dahin untersuchten fluorescirenden Körpern das Fluoreszenzlicht des Magnesiumplaticyanürs polarisirt ist.

Erregt man mit Licht, dessen Polarisationssebene senkrecht zur Krystallaxe ist, so strahlen die Seitenflächen orangegelbes Fluoreszenzlicht aus, dagegen scharlachrothes, wenn das einfallende Licht parallel zur Säulenaxe polarisirt ist. Dreht man den Nicol aus der ersten in die zweite Stellung, so sieht man die gelbe Fluoreszenz in die rothe sich umwandeln. Die Untersuchung des Fluoreszenzlichtes in den beiden Hauptstellungen des Nicols mit einem zweiten polarisirenden Prisma zeigt, dass das orangegelbe Licht senkrecht, das scharlachrothe parallel der Säulenaxe polarisirt ist.

Fällt dagegen ein horizontales Lichtbündel auf eine Basisfläche und zwar zunächst senkrecht, so ist das Fluoreszenzlicht scharlachroth und unpolarisirt. Ist ferner das einfallende Licht horizontal polarisirt und dreht man den Krystall aus der Anfangslage um eine verticale Axe, so dass das erregende Licht unter mehr und mehr wachsender Incidenz die Basisfläche trifft, so ist die Fluoreszenzfarbe unverändert das gleiche Scharlachroth. Führt man dagegen die gleiche Manipulation aus, wenn das einfallende Licht vertical polarisirt ist, so zieht sich die Farbe des Fluoreszenzlichtes mehr ins Gelbe.

Wenn man alle diese Beobachtungen zusammenfasst, so ergibt sich das Resultat: Die Aenderung der Fluoreszenzfarbe ist bedingt durch die Aenderung des Winkels, welchen die Normale der Polarisationssebene mit der Krystallaxe einschliesst.

Vermuthlich werden ähnliche Erscheinungen auch an andern Platincyanmetallen vorhanden sein, wenn auch in geringerem Grade.

21) Einige quantitative Versuche über die Helligkeit des Fluoreszenzlichtes rühren von E. WIEDEMANN¹⁾ her. Danach leuchtet im mittleren Grün eine Lösung von 0.01 *gram* Fluoresceïn in 625 *ccm* Wasser etwa 36 Mal so stark, als hellrothleuchtendes Platinblech. Ferner verhält sich die Helligkeit des nach allen Seiten ausgestrahlten grünen Fluoreszenzlichtes für dieselbe Lösung von Fluoresceïn zu dem grünen Theil des erregenden Lichtes zwischen denselben Wellenlängen wie 1 : 300.

22) Nach demselben Beobachter ergaben Versuche mit Lösungen von Eosin und Magdalaroth in Alkohol auch oberhalb der kritischen Temperatur sehr deutliche Fluoreszenz.

23) Die meisten Substanzen, welche in Lösung fluoresciren, behalten diese Eigenschaft bei und zwar in unverminderter Stärke, wenn man damit Lösungen von Gelatine²⁾, Gummi arabicum, Stärke, Kleister³⁾ versetzt und dann erstarren lässt. Beispielsweise seien erwähnt: Magdalaroth, Fluoresceïn, Eosin, Aesculin, Chininsulfat. Das Absorptionsspectrum, welches solche Lamellen zeigen, stimmt seinem Charakter nach völlig mit dem der Lösungen⁴⁾ überein. Erzeugt man dagegen dünne Schichten derselben organischen Farbstoffe, indem man eine alkoholische Lösung auf warmen Glasplatten zum Verdampfen bringt, so erhält

¹⁾ E. WIEDEMANN, Verhandlungen der physik. medic. Societät. Erlangen 1887.

²⁾ E. WIEDEMANN, Verhandlungen der physik. medic. Societät. Erlangen 1887.

³⁾ STENGER, WIED. Ann. 33, pag. 583. 1888.

⁴⁾ STENGER, WIED. Ann. 33, pag. 583. 1888.

man meist ein ganz anderes Absorptionsspectrum¹⁾. Auch hier liefern die am Schlusse von No. 16 gegebenen Andeutungen eine Erklärung dieser Differenz in einfachster Weise. In der Gelatinelamelle ist die Molekularaggregation die gleiche wie in der Lösung und daher auch der Charakter des Absorptionsspectrums. Der Farbstoff in seiner gewöhnlichen festen Form dagegen ist aus complicirteren Aggregaten aufgebaut und zeigt daher ein anderes Absorptionsspectrum. Als an ein uns längst geläufiges Beispiel ähnlicher Art sei an das Spectrum des Jods in Gasform und in festem Zustande erinnert. Joddampf zeigt eine grosse Zahl seiner Linien von Roth bis Violett, festes Jod dagegen nichts als eine theilweise Auslöschung aller Strahlen des Spectrums.

Theoretisches über die Fluorescenzerscheinungen.

24) Eine Reihe von Sätzen, welche uns die Beobachtung der Fluorescenzerscheinungen an Flüssigkeiten ergeben hat, lässt sich, wie LOMMEL²⁾ gezeigt hat, aus theoretischen Ueberlegungen herleiten, ohne dass man über die letzten Ursachen und den eigentlichen Mechanismus der Fluorescenz sich eine bestimmte Anschauung bildet. Das Fluorescenzlicht kommt nicht nur von der Oberfläche des Körpers, sondern auch aus seinem Innern. LOMMEL's Ausgangspunkt ist daher ein Volumenelement im Innern der fluorescirenden Substanz. Von dem erregenden Lichte, das zu diesem Volumenelement gelangt, wird ein bestimmter Bruchtheil absorbirt. Ein Theil der so dem Element zugeführten Energie wird zur Erzeugung von Fluorescenzlicht, der Rest zur Leistung innerer Arbeit oder zur Erwärmung verbraucht. LOMMEL macht nun die Hypothese, dass die Menge des Fluorescenzlichtes, welches ein Volumenelement ausstrahlt, dem Betrag des absorbirten Lichtes proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor α soll ferner mit wachsender Concentration stetig abnehmen. Aus diesen Prämissen lassen sich dann unter Berücksichtigung der Absorption, welche die Lösung auf ihr eigenes Fluorescenzlicht ausübt, die folgenden Resultate entwickeln, welche aber, das ist besonders zu beachten, nichts mit der Frage zu thun haben, wie die Zusammensetzung des Fluorescenzlichtes von der Wellenlänge des Erregers abhängt, mit einem Worte nichts mit der STOKES'schen Regel. Es sind ferner alle Fälle ausgeschlossen, wo wie bei Flussspath oder salpetersaurem Uranoxyd Absorption eintreten kann, ohne dass eine entsprechende Fluorescenz existirt. Um uns kurz fassen zu können, wollen wir ein Spectrum, das behufs Erzeugung von Fluorescenz auf die Grenzfläche der Flüssigkeit geworfen wird, das fluorescirende Spectrum, dagegen das Spectrum des erzeugten Fluorescenzlichtes Fluorescenzspectrum nennen.

a) Im fluorescirenden Spectrum entspricht jedem Maximum der Absorption ein an derselben Stelle gelegenes Maximum der Fluorescenz. Die Intensitätsunterschiede der Fluorescenzmaxima sind weniger schroff als die der Absorptionsmaxima, d. h. die schwächeren Maxima treten neben den stärkeren deutlicher im fluorescirenden Spectrum hervor, als im Absorptionsspectrum.

b) Mit wachsender Concentration nimmt die Intensität des Fluorescenzlichtes anfangs bis zu einem Maximum zu, dann wieder ab. Sehr deutlich kann man die Erscheinung z. B. bei Lösungen von Fluorescein und Magdalaroth in Alkohol beobachten.

c) Das Verhältniss des von einer oberflächlichen Schicht ausgesandten Fluor-

¹⁾ H. W. VOGEL, Berliner Monatsber. 1878, pag. 409.

²⁾ LOMMEL, POGG. Ann. 160, pag. 75. 1877.

rescenzlichtes zu dem aus dem Innern kommenden wird mit wachsender Absorption grösser.

d) Die Farbmischung des Fluorescenzlichtes ändert sich mit wachsender Concentration so, dass seine stärker absorbirbaren Bestandtheile gegen die minder absorbirbaren zurücktreten. So zeigt z. B. eine sehr verdünnte Lösung von Magdalaroth in Alkohol einen mehr gelben, eine stark concentrirte einen mehr rothen Farbenton im Fluorescenzlichte.

25) Ausserordentlich grossen Schwierigkeiten begegnet man aber, wenn man den eigentlichen Mechanismus der Fluoreszenzerscheinungen im Einzelnen aufzuklären versucht. In groben Umrissen dürften heute die folgenden Anschauungen allgemein acceptirt sein. Licht wird in letzter Instanz stets durch schwingende Bewegungen veranlasst, welche die Molekeln des leuchtenden Körpers ausführen und in unbekannter Weise auf den Aether übertragen. Jeder fluorescirende Körper verhält sich, so lange er dem Einfluss des thätigen Lichtes unterworfen ist, wie ein selbstleuchtender. Man wird daher den Vorgang sich so vorzustellen haben, dass das einfallende Licht einen Theil seiner Energie dazu abgibt, die Molekeln in Schwingungen zu versetzen, und dass diese ihrerseits rückwärts neue Vibrationen im Aether veranlassen, die uns als Fluorescenzlicht zur Erscheinung kommen.

Dieselbe Fluorescenz finden wir oft bei den Lösungen desselben Körpers in den verschiedensten Flüssigkeiten. Chlorophyll zeigt seine blutrothe Fluorescenz in Lösungen in Alkohol und Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Magdalaroth entwickelt seine prächtige orangegelbe Fluorescenz in Alkohol und Aceton, in Essigsäure und Chloroform. Ja manche Substanzen fluoresciren fest und in Lösung gleich, wie Curcumafarbstoff, Anthracen, Malzzucker. Endlich fluoresciren sogar die Krystalle von salpetersaurem Uranoxyd, wie ihre Lösung, wenn auch mit anderer Intensität. Für alle diese Fälle wird also die Fluorescenz im Gegensatz zur Doppelbrechung, zu den Polarisationserscheinungen im Wesentlichen ein Vorgang sein, der sich innerhalb der Molekel abspielt und nicht vom Aufbau des Körpers aus Molekeln bedingt sein wird. Nicht für alle Fälle kommt man aber mit dieser Anschauung zum Ziel. So fluoresciren die verschiedensten Platincyanmetalle¹⁾ zum Theil sehr intensiv, aber niemals in Lösung, sondern nur in Krystallform. Spricht schon dieses Factum dafür, dass hier wesentlich der Aufbau der Krystalle aus ihren Molekeln die Veranlassung der Fluorescenz bildet, so wird man fast mit Gewissheit zu diesem Schlusse gedrängt durch den Umstand, dass bei dieser Körperklasse das Fluorescenzlicht polarisirt ist (vergl. No. 20), und dass unter Umständen das erregte Fluorescenzlicht seine Farbe ändert, wenn sich der Polarisationszustand des erregenden Lichtes ändert.

Umgekehrt fluoresciren aber viele Farbstoffe (als Beispiele seien nur die schon oft erwähnten angeführt, Magdalaroth, Eosin, Fluorescein) als feste Pulver keine Spur, sehr kräftig aber in Lösung. Im Anschluss an die Erörterung in No. 20 dürfte das Fehlen der Fluorescenz bei den festen Pulvern darauf zurückzuführen sein, dass hier die physikalische Molekel ein Complex mehrerer chemischen Molekeln ist. Ein Körper von gegebener chemischer Zusammensetzung wird um so leichter fluoresciren, je einfacher seine physikalische Molekel²⁾ ist.

¹⁾ HAGENBACH, POGG. Jubelbd., pag. 303. 1874. — LOMMEL, WIED. Ann. 8, pag. 634. 1879. — STOKES, POGG. Ann. 96, pag. 542. 1855.

²⁾ STENGER, WIED. Ann. 33, pag. 577. 1888.

Man wird also das Resultat dieser Betrachtungen dahin zusammenfassen können, dass die Fluorescenz in den einfachsten Fällen abhängt allein von der chemischen Molekel, dass aber häufig deren Vereinigung zu physikalischen Molekelcomplexen und in den exceptionellen Fällen, wie sie die Platincyanmetalle aufweisen, sogar die krystallinische Struktur von Einfluss ist.

Da wir nun heute nicht einmal eine genaue Kenntniss des Mechanismus der Lichtabsorption besitzen, erscheint um so mehr der Versuch einer Theorie der Fluorescenz vorläufig aussichtslos. Denn zu den Schwierigkeiten, welche das Verständniss der Absorption uns bisher unmöglich machen, kommen hier noch neue hinzu. Warum nicht alle absorbirenden Körper fluoresciren, warum ein Fluorescenzspectrum eine continuirliche Folge verschiedener Farben enthält, warum insbesondere die Zusammensetzung des Fluorescenzlichtes variiert, wenn man die Substanz verschieden brechbares Erregerlicht absorbiren lässt und was der Sinn der für die meisten fluorescirenden Körper streng gültigen STOKES'schen Regel ist, lässt sich zur Zeit nicht sagen.

Der einzige Versuch, mit mathematischem Apparat die Fluorescenzerscheinungen theoretisch zu begründen, ist von LOMMEL¹⁾ gemacht worden. Die Beweiskräftigkeit seiner Deductionen ist indess keine unbestrittene, dazu kommt, dass auch die Resultate der Theorie theilweise mit der Erfahrung nicht in Einklang stehen. In Bezug auf Details muss auf die Controverse zwischen WÜLLNER und LOMMEL²⁾, bezüglich der experimentellen Differenzen auf Arbeiten von HAGENBACH³⁾ und den Referenten⁴⁾ verwiesen werden (vergl. auch No. 14, 17).

Anwendungen der Fluorescenzerscheinungen.

26) Zunächst wird die Analyse eines vorgelegten Körpers mit Hilfe seines Absorptionsspectrums in allen denjenigen Fällen, wo gleichzeitig Fluorescenz vorhanden ist, eine wirksame Unterstützung durch die Beobachtung der Zusammensetzung des Fluorescenzlichtes erfahren. Zweitens kann man stark verdünnte Lösungen fluorescirender Körper, wie z. B. von schwefelsaurem Chinin, Fluorescein oder Aesculin mit Erfolg dazu benutzen, den Gang der Lichtstrahlen bei Brechung und Reflexion zu veranschaulichen⁵⁾. Die Lösung muss zu dem Zwecke in einem mit ebenen Wänden versehenen Glasgefäße enthalten sein und in starker Verdünnung, damit auch tief im Innern die Fluorescenz noch kräftig erregt wird. Am besten beseitigt man die stark leuchtenden Strahlen der erregenden Lichtquelle mit Hilfe eines möglich ebenen dunkelblauen Glases. Das durch eine nicht zu kleine Base gebildete gebrochene Bündel lässt sich mit seiner Brennfläche auf diese Weise ausserordentlich einfach und doch höchst instructiv darstellen, weil das Fluorescenzlicht continuirlich den Strahlengang darstellt und weil die Helligkeitsabstufungen der verschiedenen Theile des Lichtbündels durch die verschiedene Intensität des Fluorescenzlichtes getreu wiedergegeben werden.

27) Von Wichtigkeit ist endlich die Fluorescenz für die Untersuchung des ultravioletten Theils von Emissions- oder Absorptionsspectren.

1) LOMMEL, WIED. Ann. 3, pag. 251. 1878.

2) WÜLLNER, Lehrbuch der Experimentalphysik. 4. Aufl. § 54; LOMMEL, WIED. Ann. 25, pag. 643. 1885.

3) HAGENBACH, WIED. Ann. 8, pag. 393. 1879.

4) STENGER, WIED. Ann. 28, pag. 215. 1886.

5) STOKES, POGG. Ergänz.-Bd. 4, pag. 302. 1854.

Nach den Beobachtungen von STOKES¹⁾ und v. HELMHOLTZ's²⁾ gelingt es, direct mit dem Auge die ultraviolette Strahlung zu beobachten. Sie zeigt dann eine Farbe, welcher das Leuchtende des Blaus und die Röthe des Violetts fehlt; am nächsten kommt sie nach STOKES der Farbe der Coralle des Lavendels, während v. HELMHOLTZ sie als tief indigblau bei geringer, als weisslich blau bei grösserer Intensität bezeichnet.

Es mag in der That für verschiedene Augen sowohl der Umfang der ultravioletten Strahlen variiren, den sie percipiren, als auch die Farbe, in der sie erscheinen.

Viel grössere Sicherheit in der Beobachtung gewähren daher fluorescirende Körper, welche man zum Auffangen des Spectrums benutzt (wie bereits oben bemerkt, wird jeder fluorescirende Körper, allerdings in verschiedenem Grade, durch die ultravioletten Strahlen erregt). In hohem Grade ist es dabei zweckmässig, den dem sichtbaren Spectraltheil eigenen Glanz möglichst abzuschwächen. Man wird daher das Spectrum vorzugsweise auf einem durchsichtigen sei es festen oder flüssigen Körper auffangen, nicht auf einem undurchsichtigen mit fluorescirenden Flüssigkeiten getränkten oder mit pulverförmigen fluorescirenden Substanzen bedeckten Schirm. Begreiflicher Weise treten obendrein die hellen oder dunklen Spectrallinien auf der nicht völlig ebenen Oberfläche eines Papiers weniger scharf hervor, als auf der ebenen Fläche eines Uranglases oder der Wand eines mit einer fluorescirenden Flüssigkeit gefüllten planparallelen Gefässes.

In dieser Weise angewandt, vermag die Fluorescenz uns offenbar Aufschluss über den Charakter eines zur Prüfung vorliegenden ultravioletten Spectrums zu geben, aber nicht eine wirkliche Ausmessung. Diese umfassendere Aufgabe soll das von SORET³⁾ angegebene fluorescirende Ocular lösen. Es befindet sich zu dem Zwecke im Focus der Objectivlinse des Beobachtungsfernrohres am Spectrometer eine fluorescirende Lamelle. Das auf dieser entstehende reine Spectrum wird mit einem Ocular beobachtet, dessen Axe gegen die des Fernrohres geneigt ist, um diffuses Licht unschädlich zu machen. Die stark leuchtenden blauen Strahlen werden mittelst eines blauen Kobaltglases beseitigt. Für die Strahlen von H bis N empfiehlt SORET eine dünne Schicht von Aesculinlösung, für die Strahlen von N bis zu den äussersten erkennbaren Uranglas.

SORET hat mit einem solchen Ocular eine Reihe von Beobachtungen angestellt. Im Uebrigen aber hat man von seiner Anwendung wenig gehört. In Folge dessen lässt sich ein sicheres Urtheil über seine Zweckmässigkeit nicht abgeben, doch scheint dem Referenten eine Bemerkung, welche v. HELMHOLTZ⁴⁾ über die Einschaltung einer fluorescirenden Lamelle in das Fernrohr des Spectralapparats macht, auf das geneigte SORET'sche Ocular in derselben Weise zu passen.

Das ultraviolette Spectrum lässt sich danach in seiner ganzen Ausdehnung direct mit dem Auge beobachten. Wider Erwarten trat keine Zunahme in der Helligkeit der ultravioletten Linien, sondern eher eine geringe Abschwächung ein, als eine dünne Schicht von schwefelsaurem Chinin an den Ort im Fernrohr gebracht wurde, wo die Objectivlinse das reelle Bild des Spectrums entwirft. Wie

1) STOKES, POGG. Ergänz.-Bd. 4, pag. 339. 1854.

2) v. HELMHOLTZ, POGG. Ann. 94, pag. 205. 1855.

3) SORET, Archives des sciences physiques et naturelles, Bd. 49, pag. 338. 1874; Bd. 57, pag. 319. 1876.

4) HELMHOLTZ, Optique physiologique, pag. 352.

lässt sich diese Beobachtung mit der Thatsache in Einklang bringen, dass das Fluorescenzlicht zweifellos eine viel grössere Wirkung auf das Auge ausübt als die ultravioletten Strahlen direkt?

Das Objectiv des Fernrohrs lässt nur einen schmalen Lichtkegel passiren; dieser aber dringt auch fast vollständig durch die Pupille ins Auge ein und wirkt auf die Retina, so lange keine fluorescirende Lamelle eingeschaltet ist. Fällt aber das Spectrum auf die Schicht schwefelsauren Chinins, so ruft es allerdings dort hell leuchtende Fluorescenz hervor. Aber weil ein fluorescirender Körper, wie ein selbstleuchtender, Licht allseitig verbreitet, gelangt nur ein kleiner Theil dieser lebhaften Strahlung ins Auge des Beobachters und dadurch wird der erlangte Vortheil zu einem problematischen.

Wie ferner SCHÖNN¹⁾ angiebt, ist er zu besseren Resultaten bei nicht geneigtem Ocular gekommen, wenn er das reelle Spectrum des Objectivs auf einer runden Scheibe aus sehr feinem, mit schwefelsaurem Chinin getränkten Pauspapier fallen liess.

Da obendrein die photographische Methode der Untersuchung ultravioletter Spectren (vergl. den Artikel »chemische Wirkung des Lichts«) sich mehr und mehr vervollkommnet hat in den Händen einer ganzen Reihe geschickter Experimentatoren, dürfte ihre Ueberlegenheit über die Methode des fluorescirenden Oculars kaum mehr zweifelhaft sein. Beide Methoden reichen übrigens so weit ins Ultraviolett hinein, als die Durchsichtigkeit der Quarzprismen und Linsen es zulässt. STENGER²⁾.

Phosphorescenz.

Das Leuchten des Phosphors im Dunkeln, durch eine langsame Verbrennung bewirkt, ist die Veranlassung gewesen, einer ganzen Reihe von Leuchterscheinungen, deren Ursache sehr verschieden ist, den Namen Phosphorescenz zu geben. E. WIEDEMANN³⁾ hat eine neue Bezeichnung vorgeschlagen, die auf der Entstehung des Leuchtens gegründet ist. WIEDEMANN geht davon aus, dass die Lichtentwicklung eines Körpers normal sei, wenn durch Wärmezufuhr die Wärmebewegungen so hoch gesteigert werden, dass sie zu Lichtschwingungen Veranlassung geben. Für diese normale Lichtentwicklung gilt der KIRCHHOFF'sche Satz über das Verhältniss von Emission und Absorption. Ausser dieser normalen giebt es aber noch eine andere Lichtentwicklung, bei der ohne entsprechende Temperatursteigerung durch äussere Ursachen ein Leuchten erzeugt wird. Diese Lichterregung, die im Gegensatz zur normalen steht, nennt WIEDEMANN Luminescenz, und Körper, die in dieser Weise leuchten, luminescirende. Die weiteren Bezeichnungen schliessen sich an diesen Namen an je nach der näheren Ursache des Leuchtens und zwar in folgender Weise:

¹⁾ SCHÖNN, WIED. Ann. 9, pag. 485. 1880.

²⁾ Die Correctur des vorstehenden Artikels ist nach dem Tode des Verfassers durch den Unterzeichneten ausgeführt. A. WINKELMANN.

³⁾ E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 34, pag. 446. 1888.