Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XXVI. Jahrgang 1896.

München.
Verlag der K. Akademie.
1897.

In Commission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth).

Polarisirte Fluorescenz;
ein Beitrag zur kinetischen Theorie der festen Körper.

Von **L. Sohncke.**

(*Eingelaufen 18. März.*)

Inhalt: § 1. Einleitung. § 2. Vergleichung mit den Erscheinungen trüber Medien. a) Flüssigkeiten. b) Einfach brechende feste Körper. I. Abschnitt: Fluorescenz optisch einaxiger Krystalle. § 3. Rhomboëdrisches System. Kalkspath. § 4. Hexagonales System. Apatit. § 5. Fortsetzung. Beryll. § 6. Quadratisches System. Vesuvian. § 7. Fortsetzung. Hornblei. II. Abschnitt: Fluorescenz optisch zweiaxiger Krystalle. § 8. Rhombisches System. Topas. § 9. Fortsetzung. Arragonit. § 10. Fortsetzung. Weissbleierz. § 11. Monoklines System. Rohrzucker. § 12. Triklines System. Cyanit. § 13. Resultate.

§ 1. Einleitung.

Die kinetische Theorie, ursprünglich für den Gaszustand aufgestellt, aber von Clausius[1]) sogleich auf den flüssigen Zustand ausgedehnt, hat für letzteren, wie Herr Chr. Wiener[2]) schon vor langer Zeit entwickelt hat, einen beinahe augenscheinlichen Beweis in den Brown'schen Molekularbewegungen gefunden. Man kann nun unmöglich nur den gasigen und flüssigen Zustand kinetisch auffassen, sondern muss, wie es schon Clausius that, auch in den festen Körpern die Theilchen für

---

[1]) Clausius, Ueber die Art der Bewegung, die wir Wärme nennen. Poggendorffs Annalen. **100,** 353. 1857.

[2]) Chr. Wiener, Erkl. d. atomistischen Wesens des tropfbar-flüssig. Körperzustandes und Bestätigung desselben durch die sogen. Molekularbewegungen. Pogg. Ann. **118.** S. 79. 1863.

bewegt erklären. Natürlich können hier im Allgemeinen nicht beliebig fortschreitende Bewegungen auftreten, sondern die Theilchen werden — bei konstanter Temperatur — nur in Schwingungen oder irgendwie gearteten Umlaufsbewegungen um feste Mittellagen begriffen sein. Ich war nun schon seit längerer Zeit bemüht, Thatsachen aufzufinden, welche geeignet erscheinen, unsere Vorstellungen über die Bewegungsvorgänge der Theilchen der festen Körper zu klären und bestimmter zu gestalten.

Weil die Molekularbewegungen nothwendiger Weise im engsten Zusammenhange mit den Wärme-Erscheinungen stehen, so kann man hoffen, auf Grund der letzteren einen tieferen Blick in die molekularen Bewegungsvorgänge zu thun. Während ich diesen Gedanken bei anderer Gelegenheit weiter zu verfolgen gedenke, schlage ich in vorliegender Abhandlung einen ganz anderen Weg zur Erreichung des vorgesteckten Zieles ein.

Sobald man das molekulare Verhalten fester Körper untersucht, muss man beachten, dass man es — abgesehen vielleicht von den festen Körpern der organischen Natur (von Holz, Knochen u. s. f.), sowie von den Colloiden — immer und überall nur mit krystallisirtem Stoff zu thun hat; denn auch die als amorph bezeichneten Gläser sind wohl nur als in besonders hohem Grade kleinkrystallinisch aufzufassen.[1]) Somit ist die Frage nach der Art der Molekularbewegungen in festen Körpern im Wesentlichen zu ersetzen durch die Frage nach diesen Vorgängen in Krystallen.

Dass die Molekularbewegungen im Innern eines Krystalls nicht ganz regellose sein können, sondern durch die Art, in der die Bausteine des Krystalls angeordnet sind, d. h. durch seine Struktur, bedingt sein müssen, erscheint selbstverständlich. Wenn man nun irgend welche Theilchen eines Krystalls zum Fluoresciren bringt, d. h. wenn man sie veranlasst, Schwing-

[1]) W. Voigt, Theoret. Studien üb. d. Elasticitätsverh. d. Krystalle. Abh. d. k. Ges. d. Wiss. z. Göttingen. **34.** 1887. S. 48. — Ders., Ueb. d. Bez. zwisch. d. beid. Elasticitätskonstanten isotroper Körper. Wiedemanns Annalen **38.** 1889. S. 574.

ungen auszusenden, so ist dies nur dadurch möglich, dass die Theilchen zuvor selber in Schwingungen versetzt seien; und die Untersuchung des ausgesendeten Fluorescenzlichtes wird gewisse Rückschlüsse auf die Schwingungsvorgänge der fluorescirenden Theilchen selber gestatten. Allerdings bleibt es hierbei ganz unentschieden, welche Gebilde es sind, die da fluorescirend schwingen: ob Atome, beziehungsweise Atomkomplexe, oder nur etwa an den Atomen haftende elektrische Ladungen.

Auf welche Art immer ein Ort im Krystall zu einer Lichtquelle gemacht sein mag, jedenfalls muss die von dort aus stattfindende Lichtausbreitung — da sie durch das krystallisirte Medium hindurch vor sich geht — die gewöhnlichen Gesetze der Lichtbewegung in Krystallen befolgen; also muss in allen Krystallen, die nicht dem regulären System angehören, Doppelbrechung eintreten, so dass nach jeder Richtung zwei senkrecht aufeinander polarisirte Strahlen vom Erregungscentrum ausgehen. Ist nun der Krystall nicht gerade ein dichroitischer, d. h. ein solcher, welcher die beiden Strahlen merklich verschieden absorbirt, so werden beide nach senkrechtem Austritt aus einer Krystallfläche noch dasselbe Intensitätsverhältniss haben, welches ihnen von vornherein innewohnte. Wenn sich daher jetzt ein Strahl dem anderen an Intensität überlegen zeigt, so schliesst man mit Nothwendigkeit auf eine anfängliche Verschiedenheit der Intensität beider senkrecht zu einander schwingenden Strahlen und somit auf ganz bestimmte Schwingungsbewegungen der fluorescirenden Theilchen.

Man darf vermuthen, dass im Krystall, zumal wenn er irgend wie von Licht getroffen wird, ähnliche Bewegungen dauernd vor sich gehen, im Allgemeinen freilich nicht mit hinreichender Stärke, um sich dem Auge durch Fluorescenz zu verrathen, ausser eben bei geeigneter Bestrahlung. Aber selbst wenn diese Vermuthung nicht zuträfe, so werden auf dem angegebenen Wege doch jedenfalls diejenigen Richtungen im Krystall aufgefunden, nach welchen hin jene Licht-aussendenden Schwingungen vorzugsweise sich vollziehen können.

Derartige Beobachtungen bilden den Inhalt des Folgenden:

Die hier behandelte Erscheinung ist in vereinzelten Fällen schon früher beobachtet; ihr Entdecker Grailich[1]), der sie an fünf verschiedenen Platincyandoppelsalzen gesehen hat und als „Doppelfluorescenz" bezeichnet, entwickelt sehr klare Vorstellungen über dieselbe. „Merkwürdig ist die Thatsache, dass ein Dichroismus des Fluorescenzlichtes beobachtet wird, der mit dem Dichroismus des Krystallkörpers bezüglich durchgelassenen Lichts in keiner Beziehung zu stehen scheint. Vielleicht ist Dichroismus hier nicht der rechte Ausdruck, da es sich mehr um Unterschiede in der Intensität, als in der Farbe des Lichts handelt. Das Licht der Fluorescenz des Calciumplatincyanürs vibrirt senkrecht zur Längenaxe des herrschenden Prisma intensiver, obschon Calciumplatincyanür smaragdgrünes Licht durchlässt, es mag ∥ oder ⊥ zur Längenaxe vibriren." ... „In allen diesen Fällen zeigen die eigentlichen Körperfarben, die man im durchgelassenen Lichte beobachtet, durchaus kein Analogon. Die krystallische Absorption ist in keinem bestimmbaren Zusammenhange mit der krystallischen Fluorescenz.".... „Die Elasticität innerhalb des Moleküls muss eine andere sein als ausserhalb desselben im Krystallganzen. Für die fluorescirenden Moleküle verhält sich der übrige Krystall nur als durchsichtiges Medium. Die Doppelfluorescenz ist Molekulardichroismus, Molekularabsorption, im Gegensatz zum gewöhnlichen Dichroismus der Krystalle."

Für Magnesiumplatincyanür beschrieb v. Lommel die dichroitische Fluorescenz zuerst.[2]) Im gleichen Jahre fand Maskelyne[3]) Polarisation des durch Kathodenstrahlen erregten Fluorescenzlichtes von Smaragd, Sapphir, Zinnstein und Hyacinth, und zog aus seinen Beobachtungen, freilich mit allem

---

[1]) Grailich, Krystallograph.-optische Untersuchungen. Wien. 1858. S. 64 u. 67.

[2]) v. Lommel, Wiedemanns Annalen 8. 1879. S. 634.

[3]) Anhang zu einer Abhandlung von Crookes. Proc. Roy. Soc. London. 28. 1879. S. 477.

Vorbehalt, den Schluss, dass immer jene Strahlen erzeugt werden, deren Vibrationsrichtung der Richtung maximaler optischer Elasticität im Krystalle entspreche. — Dies ist, soviel mir bekannt, das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial. Es ist sehr spärlich, trotzdem dass die Erscheinung ungemein verbreitet sein muss. Nämlich ich halte, auf Grund der obigen Erwägungen, die polarisirte Fluorescenz für eine Eigenschaft, die allen mit Fluorescenz begabten doppelbrechenden Krystallen zukommt, so dass ihr Fehlen eine Ausnahme wäre, die erst eine eigene Erklärung erfordern würde.[1]) Um diese meine Auffassung zu beweisen, erscheint es vor Allem nothwendig, die polarisirte Fluorescenz womöglich an gänzlich wasserhellen und daher von Dichroismus freien Krystallen nachzuweisen; nämlich „starken Pleochroismus können nur stark absorbirende, d. i. lebhaft gefärbte Krystalle zeigen".[2])

Die sehr einfache Versuchsanordnung bestand darin, paralleles Licht (der Sonne oder der elektrischen Lampe) durch eine Linse von 27 cm Brennweite und 5 cm Durchmesser (es war eine Bergkrystalllinse) in ein schwach konisches Strahlenbündel umzugestalten und so in den Krystall eintreten zu lassen. Immer, ausser bei der Untersuchung des Kalkspaths, war ein violettes Glas vor die Linse geschaltet. Dasselbe lässt das ganze Blau

---

[1]) Eine ganz andere Auffassung hat E. Wiedemann entwickelt (Annalen 9. 1880. S. 158). Die dichroitische Fluorescenz, welche die Platincyandoppelsalze unter der Wirkung der Kathodenstrahlen zeigen, führt E. Wiedemann darauf zurück, dass die oberflächliche Schicht eine Entwässerung erfährt, dass die tiefer liegenden, unentwässert gebliebenen Theile noch fluoresciren, und dass letzteres Licht, die Oberflächenschicht durchdringend, in 2 senkrecht polarisirte Componenten zerlegt werde, die verschiedene Absorption erleiden. Während diese Deutung auf die 4 von Maskelyne studirten Substanzen offenbar keine direkte Anwendung findet, will sie sich auch mit der von Grailich hervorgehobenen gänzlichen Unabhängigkeit zwischen „Doppelfluorescenz" und Dichroismus des Krystalls für durchgelassenes Licht nicht recht in Einklang bringen lassen.

[2]) Groth, Physikalische Krystallographie. Dritte Auflage. Leipzig. 1895. S. 153.

und Violett, von etwa $\lambda = 0{,}525\ \mu$ an, d. h. von E bis über H hinaus, — mit nur einem schmalen Absorptionsstreifen jenseits H — hindurch, ferner noch den kleinen Theil des Roth, der die Linien A und B enthält (0,780 bis 0,680 μ), und einen schmalen Streifen im Anfang des Gelbgrün, von 0,576 bis 0,551 μ. Der im Krystall durch Fluorescenz sich abzeichnende Strahlenweg wurde von der Seite her durch ein Nicol'sches Prisma, nöthigen Falls mit Lupe, beobachtet. In vielen Versuchen war das Licht dicht vor seinem Eintritt in den Krystall bereits durch ein Nicol'sches Prisma hindurchgeschickt.

In der That lieferten alle überhaupt fluorescirenden doppelbrechenden Krystalle Fluorescenzlicht, welches sei es theilweise, sei es vollständig polarisirt war, wie im Folgenden näher dargelegt wird. Es scheint übrigens, — wie hier beiläufig bemerkt sei, — als wenn eine fluorescirende krystallisirte Substanz die Eigenschaft der Fluorescenz nicht nothwendig vermöge ihrer charakteristischen chemischen Zusammensetzung besitzt, sondern oft nur vermöge minimaler fremder Beimengungen. Nur so scheint es mir verständlich, dass z. B. mehrere von mir untersuchte völlig wasserhelle Rhomboeder Isländischen Doppelspaths starke Fluorescenz zeigten, während eine ebenso helle Kalkspathsäule aus Egremont in Cumberland nicht die geringste Spur davon erkennen liess; ferner dass ein sehr klarer schwach gelblicher sibirischer Topas gar nicht fluorescirte, während zwei andere mindestens ebenso klare Topase von der Urulga bei Nertschinsk lebhaft fluorescirten, jedoch der eine stärker als der andere, und zwar an gewissen Stellen des Innern besonders stark. Auch die nachher zu erwähnende merkwürdige Verschiedenheit der Fluorescenz zweier Aquamarine findet wohl in der verschiedenen Qualität der die Fluorescenz bedingenden Beimengungen ihre Erklärung.

Keine Spur von Fluorescenz bei der Bestrahlung mit dem durch das violette Glas gegangenen Licht der elektrischen Lampe zeigten die von mir untersuchten Krystalle folgender Substanzen: Alaun, Sylvin, Chlorsaures Natrium, Dolomit, Natronsalpeter, Sapphir, Phenakit, Gyps, Kupfersulfat. In-

dessen ist es mir doch gelungen, für jedes Krystallsystem einen oder einige deutlich fluorescirende Repräsentanten zu finden; freilich sind einige davon nicht so frei von Dichroismus, als wünschenswerth gewesen wäre. Sie werden in zwei Abschnitten vorgeführt; im ersten die optisch einaxigen Krystalle Kalkspath, Apatit, Beryll, Vesuvian, Hornblei; im zweiten die optisch zweiaxigen Topas, Arragonit, Weissbleierz, Zucker, Cyanit. Bei der Beschaffung des zum Theil sehr kostbaren Untersuchungsmaterials, sowie bei der Zurichtung desselben, stand mir Herr Professor Dr. Groth stets aufs liebenswürdigste mit Rath und That bei; ohne seine unermüdliche und stets bereite Unterstützung würde mir die Ausführung der vorliegenden Untersuchung überhaupt nicht möglich gewesen sein.

§ 2. Vergleichung mit den Erscheinungen trüber Medien.

Der Durchgang eines Strahls durch einen fluorescirenden Krystall bietet eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Durchgange durch ein trübes Medium; es ist daher wichtig, beide Erscheinungen bestimmt zu unterscheiden.

a) Flüssigkeiten.

Wenn ein durch eine Sammellinse concentrirtes weisses Strahlenbündel (von Sonnen- oder elektrischem Licht) durch Wasser hindurchgeht, das z. B. durch Vermischung mit einer kleinen Menge alkoholischer Mastixlösung wenig getrübt ist, so erscheint der Strahlenweg in diesem Wasser bekanntlich bläulich-weiss oder, bei sehr geringer Trübung, rein blau, und jeder von diesem Strahlenweg senkrecht ausgesandte Strahl ist polarisirt, so dass seine Polarisationsebene den Strahlenweg in sich enthält.[1]) Bei Anwendung violetten Lichts sind die vom Strahlenweg senkrecht ausgehenden Strahlen ebenso polarisirt wie bei Anwendung weissen Lichts.

[1]) A. Lallemand, Comptes rendus. 1869. t. **69**. p. 189, 282, 917. Tyndall, Phil. Mag. (4). 1869. **37**, 388; **38**, 156. Strutt (Lord Rayleigh), Phil. Mag. (4). 1871. **41**. p. 107, 274, 447.

Ersetzt man aber das trübe Medium durch eine fluorescirende Flüssigkeit (z. B. Fluoresceïnlösung oder Petroleum), so sendet der fluorescirende Strahlenweg fast vollkommen unpolarisirtes Licht aus.

Bei Drehung eines Nicol'schen Prismas vor dem Auge erscheint der Strahlenweg höchstens eine Spur weisslicher, sobald die Polarisationsebene des Nicol den Strahlenweg in sich enthält, während bei dazu senkrechter Stellung des Nicol nur die ganz reine Fluorescenzfarbe zum Vorschein kommt. Die geringe Beimengung mehr weisslichen Lichts im ersteren Fall ist offenbar die Folge einer geringfügigen Trübung des Mediums. Bei violetter Bestrahlung sendet aber der fluorescirende Strahlenweg vollkommen unpolarisirtes Licht aus; Drehung des Nicol vor dem Auge bewirkt nicht die geringste Intensitäts- oder Farbenänderung.

Zu demselben Ergebniss führt die Anwendung polarisirt eintretenden Lichts. Der jetzt in einem trüben Medium sich abzeichnende Strahlenweg — bläulich-weiss oder violett, je nach Anwendung weissen oder violetten Lichts — schickt hauptsächlich nur in der Polarisationsebene des eintretenden Strahlenbündels Licht aus, und zwar in dieser Ebene polarisirtes; senkrecht dazu aber fast nichts. Wird der polarisirte Strahl hingegen in eine fluorescirende Flüssigkeit geschickt, so zeigt sich der Strahlenweg, wenn weisses Licht angewandt war, in der Polarisationsebene nur eine Spur weisslicher als senkrecht zur Polarisationsebene, in welch' letzterer Richtung die reine Fluorescenzfarbe gesehen wird. — Bei polarisirter violetter Bestrahlung sendet aber der fluorescirende Strahlenweg vollkommen unpolarisirtes Licht aus, und zwar in gleicher Stärke nach allen zu ihm senkrechten Richtungen.

b) Einfach brechende feste Körper.[1])

Ich untersuchte zwei Glaswürfel; ein unpolarisirt eintretender weisser Strahl zeichnete seinen Weg in dem einen grün, in dem anderen blau fluorescirend ab. Dem Fluorescenzlicht ist in beiden Fällen ziemlich viel weissliches Licht beigemengt, und das vom Strahlenweg senkrecht ausgesandte Licht ist ziemlich stark polarisirt in der den Strahlenweg enthaltenden Ebene. Stellt man die Polarisationsebene des vor das Auge gehaltenen Nicols senkrecht zum Strahlenweg, so erlischt der polarisirte weissliche Antheil, und nur das reine Fluorescenzlicht bleibt übrig. Der polarisirte Antheil ist offenbar dadurch bedingt, dass das Glas zugleich als ein wenig trübes Medium wirkt. Bei violetter Bestrahlung sendet der fluorescirende Strahlenweg vollkommen unpolarisirtes Licht aus; es zeigt die reine Fluorescenzfarbe. Schickt man polarisirtes weisses Licht in die Gläser, so sendet der Strahlenweg am meisten Licht in der Polarisationsebene des eintretenden Bündels aus, und zwar ziemlich stark in ihr polarisirtes. Bei polarisirter violetter Bestrahlung sendet der Strahlenweg gänzlich unpolarisirtes Licht aus, und zwar von gleicher Stärke nach allen zu ihm senkrechten Richtungen.

Ein sehr grosses wasserhelles Spaltungsstück des regulär krystallisirenden Flussspaths, aus der k. b. Staatssammlung entliehen, erschien bei gewöhnlicher Besichtigung merklich homogen. Aber beim Hineinsenden eines Strahlenbündels zeigte es sich aus zwei verschiedenen Schichten bestehend, deren eine das Verhalten eines stark trüben Mediums darbot, während sich die andere ganz frei von Trübung erwies. Denn derselbe Strahl zeichnete sich in ersterer mehr bläulich-weiss, in letzterer rein blau ab. Die trübere Partie zeigte in jeder Beziehung dasselbe Verhalten wie die beiden Glaswürfel; die gänzlich ungetrübte das Verhalten einer reinen fluorescirenden Flüssigkeit.

Das Gesammt-Ergebniss ist folgendes: Bei den der Fluorescenz fähigen flüssigen und festen einfach

[1]) Vergl. auch Lallemand a. a. O. S. 917.

brechenden Stoffen, mögen letztere regulär krystallisirt oder amorph sein, senden alle Theilchen eines lediglich fluorescirenden, nicht zugleich trüben, Strahlenweges, wie er im Allgemeinen durch Vorschaltung eines violetten Glases erhalten wird, völlig unpolarisirtes Licht aus. Die bei Anwendung weissen Lichts auftretende theilweise Polarisation des vom Strahlenwege ausgesandten Lichtes, dessen Polarisationsebene den Strahlenweg in sich enthält, sowie seine weisslichere Färbung ist eine Folge der „Trübheit" des Mediums, also einer ganz anderen, von der Fluorescenz gänzlich unabhängigen Erscheinung.

Im Folgenden wird daher, um die Erscheinungen nicht durch die aus etwa vorhandener geringer Trübheit des Mediums entspringende Polarisation zu compliciren, fast ausschliesslich violette Bestrahlung angewendet. Denn diese ruft, nach dem Vorigen, bei wenig trüben, aber fluorescenzfähigen Medien nur Fluorescenz hervor, ohne die für trübe Medien charakteristische Polarisation.

I. Fluorescenz optisch einaxiger Krystalle.

§ 3. Rhomboëdrisches System. Kalkspath.

Dass der Kalkspath fluorescirt, und zwar mit ziegelrothem Lichte, wenn ein Bündel concentrirter Sonnenstrahlen hindurchgeschickt wird, hat zuerst Herr v. Lommel beobachtet.[1]) Mit elektrischem Lichte ist die Erscheinung viel weniger deutlich, daher untersuchte ich sie stets mit Sonnenlicht im Dunkelzimmer unter Weglassung des violetten Glases. Dabei ist es zur Abblendung der vielen hellen Reflexe sehr förderlich, sowohl mattschwarzes Papier als Hintergrund zu wählen, als auch den Krystall mit solchem Papier zu bedecken, welches nur durch ein mehrere Millimeter weites Loch die Beobachtung des rothen Strahlenweges gestattet.

[1]) Wiedemanns Annalen **21**. 1884. S. 422.

Nachdem ich an zwei dem physikalischen Institut der technischen Hochschule gehörigen grossen wasserhellen Rhomboëdern von Isländischem Doppelspath die polarisirte Fluorescenz ganz zweifellos festgestellt hatte, — die übrigens Herr v. Lommel ausdrücklich in Abrede stellt,[1]) — suchte ich sie unter den einfachsten Bedingungen zu beobachten. Dazu sollte der Strahl unabgelenkt eintreten und im Krystall senkrecht zur optischen Axe verlaufen. Also bedurfte ich eines Krystalls mit einer zur Axe parallelen Fläche (Säulenfläche). Als ich aber zu dem Zweck eine der k. b. Staatssammlung gehörige ganz klare sechsseitige Kalkspathsäule von Egremont in Cumberland untersuchte, zeigte sie überhaupt keine Spur von Fluorescenz. Erfolgreich erwies sich dagegen die Anwendung eines mir von Herrn v. Lommel aus dem physikalischen Institut der hiesigen Universität gütigst zur Verfügung gestellten ganz klaren Rhomboëders von Isländischem Doppelspath, an welches sowohl ein Paar paralleler Flächen von der Stellung der ersten Säule (also 2 Randecken des Rhomboëders abstumpfend) angeschliffen war, als auch ein anderes Flächenpaar von der Lage der geraden Endfläche, also senkrecht zur optischen Axe. Das erste Flächenpaar fasst eine Kalkspathschicht von 43 mm Dicke, das zweite eine solche von 28 mm zwischen sich.

1. *Eintritt in die Säulenfläche.* Das Rhomboëder wird so gestellt, dass seine optische Axe vertikal ist, und dass das horizontale Sonnenstrahlenbündel senkrecht in die angeschliffene Säulenfläche eintritt.

a) Man blickt zunächst senkrecht durch die hinten oben gelegene Rhomboëderfläche, deren Flächennormale zusammen mit dem innen verlaufenden rothen Strahlenweg eine Vertikalebene bestimmt. Dreht man jetzt ein Nicol'sches Prisma vor dem Auge, so erscheint der rothe Strahlenweg bei Weitem am schwächsten, wenn die Polarisationsebene des Nicols vertikal ist und somit den Strahlenweg und die optische Axe enthält, d. h. wenn sie mit dem Hauptschnitt des ins Auge gelangenden

[1]) v. Lommel a. a. O. S. 422.

Strahls zusammenfällt. Dagegen ist der rothe Strahlenweg am hellsten, — vielleicht 4 mal so hell nach ganz roher Schätzung, — wenn die Polarisationsebene des Nicols zu jenem Hauptschnitt senkrecht ist. Eine Aenderung des Farbentons ist mit der Intensitätsänderung nicht verknüpft. Bei Zugrundelegung der elastischen Lichttheorie in Fresnels Fassung würde man also sagen, dass die von den fluorescirenden Theilchen in obiger Richtung zum Auge gesandte Strahlung aus Schwingungen besteht, die sich vorzugsweise im Hauptschnitt vollziehen. Dieselbe Folgerung zieht man bei Zugrundelegung der elektromagnetischen Lichttheorie für die elektrischen Schwingungen.[1]) Wegen dieser Uebereinstimmung soll im Folgenden unter „Schwingungsrichtung" immer die Richtung der elektrischen Schwingungen oder die Fresnel'sche Schwingungsrichtung verstanden werden. Auf Grund der Erwägungen des § 1 schliesst man weiter, dass die fluorescirenden Theilchen selber ebenfalls vorzugsweise in jenem Hauptschnitt schwingen.

b) Blickt man jetzt durch eine andere der 3 oberen Rhomboëderflächen auf denselben Strahlenweg, so erscheint er am undeutlichsten, wenn die Polarisationsebene des Nicols vertikal steht, also die optische Axe (aber nicht den Strahlenweg) in sich enthält; dagegen am hellsten bei hierzu senkrechter Nicolstellung. Im letzteren Falle ist die Polarisationsebene senkrecht zum Hauptschnitt des ins Auge gelangenden Strahls; folglich schliesst man wieder, dass seine Schwingungen vorzugsweise im Hauptschnitt erfolgen. Also schwingen die fluorescirenden Theilchen auch vorzugsweise in diesem Hauptschnitt. Wenn somit die fluorescirenden Theilchen sowohl vorzugsweise im ersteren, als in diesem letzteren Hauptschnitt schwingen sollen, so muss ihre Hauptschwingungsrichtung in der geraden Linie liegen, welche beiden Hauptschnitten gemeinsam ist, d. h. in der optischen Axe.

---

[1]) J. C. Maxwell. A Treatise on Electricity and Magnetism. 1873. Vol. II. Chapt. XX. article 797.

Jetzt schickt man das Sonnenstrahlenbündel vor seinem Eintritt in den Krystall zuerst durch ein polarisirendes Nicol'sches Prisma und beobachtet den Strahlenweg wieder nacheinander durch dieselben beiden Rhomboëderflächen. Mag nun die Polarisationsebene des eintretenden Lichts $\perp$ oder $\parallel$ zur optischen Axe des Krystalls sein: die Stellungen des Analysatornicols zum Eintritt der deutlichsten oder undeutlichsten Sichtbarkeit des roth fluorescirenden Strahlenweges sind dieselben wie bei unpolarisirter Bestrahlung. — Ferner erkennt man mit unbewaffnetem Auge, besonders bei der Besichtigungsart b), dass der Strahlenweg bei Drehung des polarisirenden Nicols seine Intensität ändert: er ist bei Weitem am hellsten, wenn die Polarisationsebene des eintretenden Lichts senkrecht zur Axe ist, d. h. wenn die Schwingungen des Fluorescenz erweckenden Strahls parallel zur optischen Axe geschehen. Somit ist erkannt: Mag das erregende Licht $\parallel$ oder $\perp$ zur optischen Axe schwingen, die erregten Fluorescenzschwingungen vollziehen sich immer hauptsächlich parallel der optischen Axe, jedoch am stärksten, wenn schon die erregenden Schwingungen dieselbe Richtung haben.

c) Blickt man bei unpolarisirter Bestrahlung durch die gerade Endfläche, also $\parallel$ der optischen Axe, auf den rothen Strahlenweg, so bemerkt man bei Drehung des Nicols vor dem Auge keinerlei Intensitätsänderungen. Hieraus folgt, dass bei den Schwingungen der fluorescirenden Theilchen keine der zur optischen Axe senkrechten Richtungen vor der anderen bevorzugt ist. — Betrachtet man, bei polarisirter Bestrahlung, den Strahlenweg von derselben Richtung her, so ist er, wie es scheint, ein wenig heller, wenn die Erregerschwingungen $\parallel$, als wenn sie $\perp$ zur optischen Axe erfolgen. Also scheinen auch die senkrecht zur Axe gerichteten Componenten der Fluorescenzschwingungen am stärksten geweckt zu werden durch Erregerschwingungen, welche der Axe $\parallel$ sind.

2. *Eintritt in die gerade Endfläche.* Während das Rhomboëder auf einer Randkante steht, so dass seine optische Axe

horizontal liegt, tritt der horizontale Sonnenstrahl senkrecht in die gerade Endfläche.

a) Blickt man senkrecht auf eine angeschliffene Säulenfläche, so erscheint der Strahlenweg am hellsten, wenn die Polarisationsebene des Analysatornicols $\perp$ zur optischen Axe; dagegen vielleicht nur $^1/_4$ so hell, wenn sie $\parallel$ der Axe. Ganz dasselbe zeigt sich, wenn das Sonnenlicht bereits polarisirt eintritt, mag seine Polarisationsebene horizontal oder vertikal liegen. Also auch durch einen zur optischen Axe parallelen Strahl, d. h. durch Schwingungen $\perp$ zur Axe werden Fluorescenzschwingungen erregt, deren weitaus grösste Componente zur optischen Axe $\parallel$ ist.

b) Blickt man senkrecht durch eine der zur Eintrittsfläche benachbarten Rhomboëderflächen, so erhält man genau dasselbe Ergebniss. Dies zeigte sich besonders schön an einem der technischen Hochschule gehörigen Rhomboëder mit einem angeschliffenen Endflächenpaar, welches eine Kalkspathschicht von 40 mm zwischen sich lässt. An diesem Exemplar wandte ich noch eine andere Beobachtungsmethode an. Nämlich statt durch ein Nicol zu sehen, legte ich die dichroskopische Lupe dicht an jene Rhomboëderfläche, so dass der Hauptschnitt der Lupe horizontal (also $\parallel$ der Axe) lag, die beiden Quadrate also horizontal neben einander lagen. Beide Quadrate erscheinen in dem gleichen ziegelrothen Farbenton, aber in ganz verschiedener Helligkeit; und zwar ist stets jenes weitaus das hellste, dessen Polarisationsebene vertikal, also $\perp$ zur optischen Axe ist.

3. *Eintritt in eine Rhomboëderfläche.* Diese Beobachtungen waren meine ersten über polarisirte Fluorescenz. Ein der technischen Hochschule gehöriges wasserhelles, parallel einer Rhomboëder-Endkante verlängertes Kalkspathrhomboëder mit den Kantenlängen 34, 42, 66 mm wurde so aufgestellt, dass das horizontale Sonnenstrahlenbündel senkrecht auf eine der zwei kleineren Rhomboëderflächen fiel, und zwar sehr nahe an der Rhomboëderendecke. (Aufstellung I.) Blickt man dann etwa senkrecht durch eine dem Eintrittsort benachbarte verlängerte

Rhomboëderfläche, so sieht man die beiden durch Doppelbrechung entstandenen Strahlen ihren Weg im Innern roth abzeichnen, und zwar beide gleich hell. Verschiebt man jetzt den Krystall parallel mit sich zur Seite (Aufstellung II), so dass das Lichtbündel nicht so nahe an der Kante eintritt, und dass folglich das von den fluorescirenden Theilchen ins Auge gesandte Licht längere Wege durch den Kalkspath zu durchlaufen hat, so erblickt man 4 rothe Strahlenwege (oder auch bei anderer Verschiebung des Krystalls nur 3, indem die zwei nächst benachbarten mittleren zu einem verschmelzen). Die Strahlen mögen von oben nach unten als erster, zweiter, . . gezählt werden. Bei Drehung des Nicols vor dem Auge verschwindet einmal der erste und dritte, sodann der zweite und vierte, während die ersteren wieder aufgetaucht sind. Die beiden übrig bleibenden Strahlen sind jedesmal unter einander gleich hell; aber während das Strahlenpaar 2 und 4, wenn es allein sichtbar ist, sehr hell erscheint, ist das allein übrig bleibende Paar 1 und 3 wesentlich matter, jedoch von gleicher Färbung. Macht man die entsprechende Beobachtung bei der Aufstellung I, so bleiben zwar immer beide Strahlenwege sichtbar; aber bei einer gewissen Nicolstellung sind sie am hellsten und zugleich am schmalsten; bei der um 90° gedrehten Nicolstellung sind sie am mattesten und wieder am schmalsten, und zugleich fast um ihre eigene Dicke gehoben. Offenbar hat man es bei dieser Aufstellung I ebenfalls mit 4 Strahlenbildern zu thun, von denen aber je 2 so dicht beisammen liegen, dass sie zu einem einzigen verschmolzen erscheinen.

Wenn die Strahlen am undeutlichsten sind, schätze ich die Polarisationsebene des Analysatornicols zur optischen Axe parallel. Um diese und die darauf senkrechte Lage der Polarisationsebene genauer zu bestimmen, legte ich ein schmales Papierstreifchen an jene Fläche des Krystalls dicht an, welche derjenigen $\parallel$ ist, durch welche hindurch die Erscheinung besehen wurde. Dann verschwindet beim Drehen des Nicols bald das eine, bald das andere der beiden Bilder dieses Streifchens, und zwar gleichzeitig mit dem Verschwinden des einen und

anderen Strahlenpaares. So überzeugt man sich, dass die fluorescirenden Kalkspaththeilchen auch bei dieser Versuchsanordnung Licht aussenden, welches zum grössten Theil senkrecht zum Hauptschnitt polarisirt ist. — Die Besichtigung der Bilder des Papierstreifens verhilft zugleich zur Widerlegung eines gewissen Bedenkens. Wenn nämlich das Nicol'sche Prisma auf möglichste Auslöschung der rothen Strahlenwege eingestellt ist, so bemerkt man viele glänzende Pünktchen im Krystall, vermuthlich kleine Hohlräume; dieselben verschwinden bei der anderen Nicolstellung, welche die rothen Strahlen am deutlichsten zeigt. Es wäre nun nicht undenkbar, dass vielleicht in Folge des Fehlens dieser hellen Reflexe die rothen Strahlen jetzt soviel intensiver gesehen werden. Indessen wenn hierin die wahre Ursache des grossen Helligkeitsunterschiedes der Fluorescenzerscheinung bei beiden Nicolstellungen läge, so müsste das Bild des durch den Krystall hindurch gesehenen Papierstreifens entsprechende Helligkeitsunterschiede aufweisen. Hiervon liess sich aber keine Spur bemerken! Dies beweist, dass jene Reflexe, wenn sie auch die Beobachtungen erschweren, doch in keiner Weise als Ursache des Verblassens der rothen Erscheinung bei der einen Nicolstellung herangezogen werden können.

Gesammt-Ergebniss: Durch Strahlen von welcher Richtung auch immer der Kalkspath zum Fluoresciren gebracht sein mag: Die Schwingungen der fluorescirenden Theilchen sind immer solche, dass ihre grösste Componente parallel ist zur optischen Axe. Von allen dazu senkrechten Richtungen erscheint keine ausgezeichnet. Am stärksten wird die Fluorescenz erregt durch Schwingungen, die der optischen Axe parallel sind. (Vgl. 1b und c.)

§ 4. Hexagonales System. Apatit.

Das von mir untersuchte, der k. bayer. Staatssammlung gehörige Exemplar vom Floitenthal (Tirol) hat als Begrenzung zwei gerade Endflächen, welche eine Tafel von 15 mm Dicke

zwischen sich lassen, ferner zwei nebeneinander liegende Flächen der sechsseitigen Säule und unregelmässige Bruchflächen, endlich einige schmale Dihexaëderflächen. Der Apatitkrystall ist merklich farblos und zeigt keine Spur von Dichroismus im durchgehenden Licht.

1. *Eintritt in die gerade Endfläche, Beobachtung durch eine Säulenfläche.* Der gelblichgrün fluorescirde Strahlenweg sendet Licht aus, das sich, durch ein Nicol besichtigt, fast vollkommen im Hauptschnitt polarisirt erweist. Dies ist auch der Fall, wenn das Licht vor seinem Eintritt in den Krystall in irgend einem Azimuth polarisirt ist. Ein $\parallel$ der Axe verlaufender Strahl erregt also Fluorescenzschwingungen senkrecht zur Axe.

2. *Eintritt in eine Säulenfläche.* Nur bei Besichtigung durch die gerade Endfläche ist der gelblichgrüne Strahlenweg überhaupt wahrzunehmen, während man bei Beobachtung durch andere Flächen kaum etwas anderes als das violette Erregerlicht bemerkt. Das von den fluorescirenden Theilchen $\parallel$ der Axe ausgesandte Licht erweist sich als völlig unpolarisirt; also müssen die Schwingungen jener Theilchen nach allen Richtungen senkrecht zur Axe merklich gleich stark erfolgen. — Schickt man polarisirtes Licht in den Krystall, so ist das durch die gerade Endfläche austretende Fluorescenzlicht wieder unpolarisirt, jedoch ist es am intensivsten, wenn die Polarisationsebene des eintretenden Lichts die optische Axe in sich enthält.

Gesammt-Ergebniss: Im Apatit schwingen die fluorescirenden Theilchen merklich nur senkrecht zur optischen Axe, aber in dieser Ebene gleich stark nach allen Richtungen. Die stärkste Fluorescenz wird erregt, wenn die Erregerschwingungen schon selbst $\perp$ zur Axe erfolgen.

§ 5. Hexagonales System. Fortsetzung. Beryll.

Mir standen vier der k. b. Staatssammlung gehörige Exemplare zur Verfügung: zwei meergrüne (Aquamarin), ein hellweingelbes und ein prächtiger Smaragd. Der eine meergrüne

und der weingelbe Krystall zeigten ein recht übereinstimmendes Verhalten, so dass es gemeinsam beschrieben werden kann; merklich abweichend verhielten sich die beiden anderen. Alle stimmen darin überein: dichroitisch polarisirte Fluorescenz zu zeigen.

I. Der erste meergrüne Aquamarin aus Sibirien ist eine stark gestreifte sechsseitige Säule von etwa 5 cm Länge und 2 bis $2^1/_2$ cm Dicke, an dem einen Ende durch eine Spaltungsfläche von der Lage der Geradendfläche begrenzt, am anderen Ende unregelmässig abgebrochen. Er zeigt im durchgehenden Licht keine Spur von Dichroismus. Der hell weingelbe, vollkommen klare Beryll von Alabaschka bei Mursinska im Ural ist eine 4,5 cm lange sechsseitige Säule von 1,5 bis 2 cm Dicke, an dem einen Ende begrenzt von der geraden Endfläche, sowie von einem auf die Kanten und einem zweiten auf die Flächen gerade aufgesetzten Dihexaëder, während das andere Ende unregelmässig ist. Er zeigt im durchgehenden Lichte ganz schwachen Dichroismus; denn in der auf eine Säulenfläche gesetzten dichroskopischen Lupe ist jenes quadratische Bildchen, dessen Polarisationsebene die optische Axe des Berylls enthält, schwach grünlich, das andere mehr bläulich grau; doch ist der Farbenunterschied nur sehr gering.

1. *Licht tritt senkrecht in eine Säulenfläche.*

a) Besichtigung durch eine andere Säulenfläche. Wenn die Polarisationsebene des Analysators parallel zur optischen Axe ist, so erscheint der fluorescirende Strahlenweg in reinem tiefem Blau; ist jene Ebene aber $\perp$ zur Axe, so erscheint er rothviolett. Dasselbe lehrt die Anwendung der dichroskopischen Lupe. Wenn das einfallende Licht im Hauptschnitt polarisirt ist, so erscheint der fluorescirende Strahlenweg rein blau; und zwar sehr hell, wenn die Polarisationsebene des Analysators die optische Axe in sich aufnimmt, dagegen ganz schwach (bei dem weingelben Exemplar sogar 0), wenn jene Ebene zur Axe senkrecht steht. Wenn dagegen das einfallende Licht senkrecht zum Hauptschnitt polarisirt ist, so erscheint

der Strahlenweg sehr hell rothviolett, falls die Polarisationsebene des Analysators ebenfalls senkrecht zur Axe ist, dagegen viel dunkler und in blauem Farbton (beim weingelben Exemplar überhaupt kaum wahrnehmbar), falls diese Ebene || zur Axe. Aus diesem Verhalten ist zu schliessen, dass blaue Fluorescenzschwingungen fast lediglich senkrecht zur Axe erfolgen, und dass Strahlen, deren Schwingungen senkrecht zur Axe stattfinden, nur diese blauen Fluorescenzschwingungen erregen; ferner dass rothviolette Fluorescenzschwingen || der Axe erfolgen, und dass Strahlen, deren Schwingungen || zur Axe stattfinden, fast nur diese rothvioletten Fluorescenzschwingungen erwecken.

Sieht man nicht senkrecht durch die Säulenfläche, sondern schräg, so ist die Fluorescenzerscheinung schwächer.

b) Sieht man senkrecht durch die gerade Endfläche, so erscheint der Strahlenweg rein blau und völlig unpolarisirt, gleichgiltig ob das einfallende Licht natürlich oder irgend wie polarisirt ist. (Der weingelbe Krystall zeigt indess in dieser Richtung fast gar kein Licht.) Man schliesst, dass die Blauschwingungen der fluorescirenden Theilchen nach allen Richtungen senkrecht zur Axe merklich gleich stark erfolgen.

2. *Eintritt in die gerade Endfläche.* Besichtigung durch eine Säulenfläche. Wenn die Polarisationsebene des Analysators parallel zur Axe ist, erscheint der Strahlenweg blau; wenn sie ⊥ zur Axe ist, ein wenig mehr violett. (Der weingelbe Krystall zeigt in dieser Richtung, abgesehen von einigen blauen Reflexen, nichts.) Diese Beobachtung bestätigt, dass die Theilchen besonders fähig sind, ⊥ zur Axe Blauschwingungen auszuführen.

II. Der zweite meergrüne Beryll, von der Urulga bei Nertschinsk, hat die Gestalt einer sechsseitigen Säule von etwa 2 cm Dicke und kaum gleicher Länge, mit kleiner Geradendfläche und ziemlich grossem auf die Säulenkanten gerade aufgesetztem Dihexaëder. Er ist nur mässig durchsichtig, im

durchgehenden Lichte aber dichroitisch; denn beim Aufsetzen der dichroskopischen Lupe auf eine Säulenfläche ist jenes quadratische Bild, dessen Polarisationsebene die optische Axe des Berylls enthält, schwach meergrünlich gefärbt, das andere blau. — Das Verhalten dieses Krystalls weicht von dem der beiden vorigen merkwürdig ab; um dasselbe zu schildern, muss man nämlich in der vorigen, übrigens unveränderten Darstellung überall die Worte blau und rothviolett miteinander vertauschen! Hier geschehen also die Blauschwingungen der fluorescirenden Theilchen hauptsächlich ∥ der Axe, nicht ⊥ zur Axe wie dort; die rothvioletten dagegen ⊥ zur Axe, und zwar merklich gleich stark nach allen Richtungen in dieser Ebene. Eine kleine Abweichung zeigt nur die Besichtigung durch die gerade Endfläche, bei welcher der ganze Krystall ziemlich gleichmässig durchleuchtet erscheint, und zwar mehr blau als violett.

III. Der tief smaragdgrüne Krystall von S. Fé de Bogotà hat die Gestalt einer 1,3 cm langen, sechsseitigen Säule von 1,5 bis 2 cm Dicke, begrenzt durch zwei Spaltungsflächen von der Lage der geraden Endfläche. Er ist rissig und trübe und im durchgehenden Lichte mässig dichroitisch: das im Hauptschnitt polarisirte Bild ist ziemlich rein grün, das andere mehr blaugrün; doch ist der Farbenunterschied nicht gross. Der Krystall zeigt nach der Bestrahlung merkliches Nachleuchten.

Die dichroitische Fluorescenz dieses Krystalls ist wiederum eine andere. Man muss zu ihrer Beschreibung in der übrigens gänzlich unveränderten Schilderung des Verhaltens des ersten Aquamarins überall statt Blau Ziegelroth setzen, und statt Rothviolett Blauviolett.

Gemeinsam ist allen vier Beryllen, dass sie dichroitisch fluoresciren: die zur optischen Axe senkrechten Schwingungen sind gleich stark nach allen Richtungen in dieser Ebene, und an Farbe entweder blau oder rothviolett oder roth; die der optischen Axe parallelen Schwingungen sind entweder rothviolett oder blau oder blauviolett. Die ersteren scheinen etwas stärker zu sein.

§ 6. Quadratisches System. Vesuvian.

Mir standen zwei Krystalle von Ala in Piemont aus der k. b. Staatssammlung zur Verfügung. Der erste ist eine quadratische Säule mit zugehöriger Pyramide und kleiner Geradendfläche, 18 mm lang, 5 und 7 mm dick; die Säulenkanten sind durch die zweite Säule wenig abgestumpft. Das zweite nur wenig kleinere Exemplar gleicht dem ersten übrigens vollkommen, jedoch ist es weniger rissig, und daher wurde es zu den meisten Beobachtungen verwendet. Beide Krystalle sind durchsichtig grün und im durchgehenden Licht deutlich dichroitisch: das im Hauptschnitt polarisirte Bild ist gelb, das andere grün. Die durch violette Bestrahlung erweckte Fluorescenz ist stets ein leuchtendes Roth, dessen Beobachtung das Auge sehr schnell ermüdet.

1. *Unpolarisirtes Licht tritt senkrecht in eine Säulenfläche.*

a) Besichtigung durch eine Nachbarfläche derselben Säule. Wenn die Polarisationsebene des Analysators die optische Axe enthält, ist die Fluorescenz etwas heller, als wenn sie zu ihr senkrecht steht, aber die Farbe ist beide Male nicht merklich verschieden; denn die im letzteren Falle beigemengten Spuren von Violett beruhen augenscheinlich nur auf Reflexion des einfallenden Lichts. Die zur Axe senkrechten Schwingungskomponenten der fluorescirenden Theilchen sind also etwas grösser als die parallele. Die durch polarisirt einfallendes Licht erweckte Fluorescenz ist dann am stärksten, wenn es im Hauptschnitt polarisirt ist; doch ist der Unterschied bei Azimuthänderungen der einfallenden Polarisationsebene nicht gross. Das vom fluorescirenden Strahlenweg durch die gerade Endfläche, also $\parallel$ der Axe, hinausgesandte Licht zeigt diesen Unterschied etwas stärker. Man schliesst, dass die zur Axe senkrechten Schwingungen einfallenden Lichts stärkere Fluorescenz erregen als die zur Axe parallelen.

Wenn das einfallende Licht senkrecht zum Hauptschnitt polarisirt ist, so ist das geweckte Fluorescenzlicht ebenfalls fast

vollkommen senkrecht zum Hauptschnitt polarisirt. Und wenn das einfallende Licht im Hauptschnitt polarisirt ist, ist auch das Fluorescenzlicht wieder fast vollkommen polarisirt, jetzt aber so, dass seine Polarisationsebene die Axe enthält. Hieraus schliesst man: Schwingungen parallel zur Axe erregen ganz überwiegend Fluorescenzschwingungen parallel zur Axe; ebenso Schwingungen senkrecht zur Axe überwiegend solche ⊥ zur Axe.

b) Hiermit stimmt überein, dass die Fluorescenz bei Besichtigung durch die gerade Endfläche im ersteren Falle nur sehr schwach erscheint, im letzteren Falle viel stärker, und zwar dann am stärksten, wenn die Polarisationsebene des Analysators den Strahlenweg enthält.

2. *Eintritt in die gerade Endfläche.* Besichtigung durch eine Säulenfläche. Bei unpolarisirt eintretendem Lichte lehrt die Beobachtung mit dem Analysator, dass die Schwingungen der fluorescirenden Theilchen eine etwas grössere Componente senkrecht zur Axe besitzen als ∥ zur Axe, ganz wie bei der vorigen Erregungsart. Tritt aber polarisirtes Licht ein, dessen Polarisationsebene ∥ einer Säulenfläche ist, so lehrt die Beobachtung in dieser Ebene, dass die Fluorescenz am hellsten erscheint, wenn die Polarisationsebene des Analysators in derselben Ebene liegt, während bei Betrachtung durch die anstossende Säulenfläche, also aus einer Richtung ⊥ zur Polarisationsebene des einfallenden Lichts, ein Einfluss der Analysatorstellung nicht festzustellen ist. Die hierbei erweckten Schwingungen der fluorescirenden Theilchen haben also die grösste Componente ∥ den Schwingungen des Erregerlichts (⊥ zur Axe), während die beiden anderen kleineren Componente (∥ und ⊥ zur Axe) nicht merklich verschieden sind.

Gesammt-Ergebniss: Im Vesuvian haben die Fluorescenzschwingungen etwas grössere Componenten ⊥ als ∥ zur Axe; auch werden sie am stärksten durch Schwingungen ersterer Richtung erregt. Schwingungen des Erregerlichts, die ∥, beziehungsweise ⊥ zur Axe

erfolgen, rufen auch überwiegend Fluorescenzschwingungen $\parallel$, beziehungsweise $\perp$ zur Axe hervor.

§ 7. Quadratisches System; Fortsetzung. Hornblei (Phosgenit).

Von Herrn Professor Goldschmidt in Heidelberg wurden mir in liebenswürdigster Weise zwei durch ihre Grösse und Klarheit besonders geeignete kostbare Krystalle von Monte Poni auf Sardinien zur Verfügung gestellt. Der grössere von beiden, durch Spaltungsflächen parallel der Säule und der geraden Endfläche begrenzt, hat durch das Vorwalten der Endfläche die Gestalt einer flachen Tafel von etwas über 1,5 cm Dicke, während die Querdimensionen 2 und 3,5 cm betragen. Der zweite, wesentlich kleinere Krystall ist begrenzt von einer grossen Geradendfläche und drei Flächen einer Säule nebst einigen anderen Flächen der Säulenzone. Beide sind im durchgehenden Lichte schwach dichroitisch: das im Hauptschnitt polarisirte Bild ist leicht röthlich, das andere leicht grünlich, aber die Färbungen sind äusserst gering. Beide Krystalle zeigen übereinstimmende Fluorescenzerscheinungen; weil aber beim zweiten eine merkwürdige Ungleichmässigkeit der Verbreitung der fluorescirenden Theilchen durch seine Masse hin die Beobachtungen erschwert, so beziehen sich die folgenden Angaben wesentlich auf den ersten Krystall.

1. *Eintritt in eine Säulenfläche.*

a) Besichtigung durch eine andere Fläche derselben Säule. Der fluorescirende Strahlenweg erscheint am hellsten und zwar gelblichgrün, wenn die Polarisationsebene des Analysators die optische Axe in sich aufnimmt; minder hell und mehr bläulichgrün, wenn jene Ebene senkrecht zur Axe. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die mehr ins Bläuliche spielende Färbung im letzteren Fall auf der Reflexion des auffallenden Blauviolett beruht. Die Schwingungen der fluorescirenden Theilchen (gelblichgrün) erfolgen hiernach hauptsächlich senkrecht zur Axe. Bei polarisirter Bestrahlung wird weitaus hellste Fluorescenz dann geweckt,

wenn das einfallende Licht senkrecht zur Axe polarisirt ist. Dies gilt auch bei Besichtigung durch die Endfläche. Hiermit stehen wir vor der Thatsache, dass die Fluorescenzschwingungen, welche selber hauptsächlich senkrecht zur Axe sich vollziehen, am stärksten geweckt werden durch Strahlen, deren Schwingungen zur Axe parallel sind. Hiermit stimmt überein, dass die Fluorescenzerscheinungen bei polarisirter Bestrahlung genau dieselben sind wie bei unpolarisirter, falls das einfallende Licht senkrecht zum Hauptschnitt polarisirt ist, also ∥ der Axe schwingt. Ist dagegen das einfallende Licht im Hauptschnitt polarisirt (schwingt es also ⊥ zur Axe), so zeigt sich im Analysator nur ganz schwache Fluorescenz, falls seine Polarisationsebene die Axe enthält, stärkere dagegen bei dazu senkrechter Lage. Also erweckt Licht, dessen Schwingungen senkrecht zur Axe erfolgen, fast nur Schwingungen parallel der Axe.

b) Besichtigung durch die gerade Endfläche zeigt, dass das parallel zur Axe hinausgesandte Fluorescenzlicht unpolarisirt ist, gleichgiltig ob das erregende Licht polarisirt ist oder nicht. Folglich schwingen die fluorescirenden Theilchen nach allen Richtungen senkrecht zur Axe merklich gleich stark.

2. *Eintritt in die gerade Endfläche.* Beobachtung durch eine Säulenfläche. Der fluorescirende Strahlenweg sendet unpolarisirtes Licht aus, mag das einfallende Licht unpolarisirt oder in irgend einem Azimuth polarisirt sein. Die Intensität der Fluorescenz ist unabhängig vom Azimuth der Polarisationsebene des einfallenden Lichts. In diesem Falle sind also die Schwingungen der fluorescirenden Theilchen ∥ und ⊥ zur Axe merklich gleich stark. Folglich erwecken hier Schwingungen des einfallenden Lichts, welche senkrecht zur Axe erfolgen, starke Fluorescenzschwingungen parallel der Axe, übereinstimmend mit einer schon vorher gezogenen Folgerung.

Gesammt-Ergebniss: Im Phosgenit erfolgen Fluorescenzschwingungen am stärksten senkrecht zur Axe;

nach allen Richtungen innerhalb dieser Ebene aber gleich stark. Diese Schwingungen werden am stärksten erregt durch Licht, dessen Schwingungen ∥ zur Axe erfolgen; während Licht, dessen Schwingungen ⊥ zur Axe geschehen, hauptsächlich Fluorescenzschwingungen ∥ zur Axe erregen.

II. Fluorescenz optisch-zweiaxiger Krystalle.

§ 8. Rhombisches System. Topas. (Fig. 1.)

Mir standen aus der k. b. Staatssammlung vier schöne Krystalle, zum Theil von ausserordentlicher Grösse, zur Verfügung. Zwei derselben zeigten kaum bemerkbare Spuren von Fluorescenz, nämlich ein dunkelgoldgelber voller Sprünge aus Brasilien, und ein ganz hell weingelber aus Sibirien. Die beiden anderen von der Urulga bei Nertschinsk in Ostsibirien zeigten dagegen ein sehr übereinstimmendes Verhalten; ich beschreibe zunächst die von dem grösseren von beiden dargebotenen Erscheinungen. Der völlig durchsichtige und fast farblose Krystall ist hauptsächlich begrenzt von den vier Flächen einer rhombischen Säule (der sogenannten zweiten Säule, deren Winkel etwa 92° beträgt), und von der geraden Endfläche; untergeordnet treten noch die Flächen der ersten Säule und einige Domen auf. Die Länge der Säule beträgt 6 cm, ihre Querdimensionen etwa 4 und 4,5 cm. Der Blick auf die Endfläche bietet etwa nebenstehendes Aussehen. Die Ebene der optischen Axen ist ∥ den krystallographischen Axen *a* und *c* (Figur), die erste Mittellinie der optischen Axen liegt in der Säulenaxe *c*. Im durchgehenden Lichte ist sehr schwacher Dichroismus bemerkbar, indem das im Hauptschnitt polarisirte Bild ein wenig lichtschwächer ist als das andere, ohne dass dabei eine Farbenverschiedenheit auftritt.

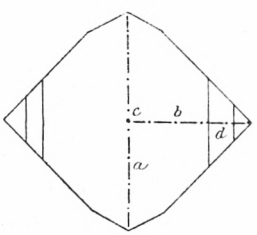

Fig. 1.

1. *Eintritt in eine grosse Säulenfläche.*

a) Besichtigung durch eine Nachbarfläche derselben Säule. Die von dem gelbgrün fluorescirenden Strahlenweg ausgehenden Strahlen sind senkrecht zur optischen Axenebene ziemlich vollkommen polarisirt; d. h. ihre Schwingungen geschehen vorzugsweise $\parallel$ der Mittellinie c der optischen Axen, während die dazu senkrechten Componenten nur klein sind.

b) Besichtigung durch die Endfläche. Der Strahlenweg erscheint viel weniger hell; er ist senkrecht zur optischen Axenebene so gut wie vollkommen polarisirt. Die Schwingungen geschehen also wesentlich nur in der optischen Axenebene; man kann jetzt nur die $\parallel a$ erfolgenden wahrnehmen; und da die Erscheinung jetzt viel schwächer ist als zuvor, so folgt, dass die Schwingungen der fluorescirenden Theilchen selber vorwiegend $\parallel c$ und nur mit viel kleinerer Componente $\parallel a$ erfolgen.

c) Besichtigung aus der Richtung der Krystallaxe a (in der optischen Axenebene). Der Strahlenweg wird unsichtbar, wenn die Polarisationsebene des Analysators mit der Ebene der optischen Axen zusammenfällt. Bei polarisirter Bestrahlung wird stärkste Fluorescenz geweckt, wenn das einfallende Licht $\perp$ zur optischen Axenebene polarisirt ist, also $\parallel c$ schwingt, dagegen fast gar keine, wenn es $\parallel ac$ polarisirt ist, also $\perp c$ schwingt. Im Uebrigen sind die Erscheinungen wie die unter 1 a) und 1 b) beschriebenen.

Aus Allem folgt: Bei Eintritt des Lichts in eine Säulenfläche werden Schwingungen der fluorescirenden Theilchen geweckt, welche wesentlich nur in der Ebene der optischen Axen vor sich gehen; ihre weitaus grösste Componente ist $\parallel$ der Mittellinie c der optischen Axen, eine viel kleinere $\parallel a$. Erfolgen die Erregerschwingungen $\parallel c$, so wird stärkste Fluorescenz erregt; dagegen fast gar keine durch Schwingungen $\perp c$.

2. *Eintritt in die grosse Domafläche d.* Das durch eine Säulenfläche austretende Fluorescenzlicht ist vorzugsweise, das $\parallel$ der Krystallaxe a verlaufende ist vollkommen senkrecht zur Ebene der optischen Axen polarisirt. Hierdurch werden die vorigen Schlüsse lediglich bestätigt.

3. *Eintritt in die Endfläche.*

a) Besichtigung durch eine Säulenfläche. Die Fluorescenz ist viel schwächer als bei 1) und 2); sie erscheint am hellsten, wenn die Polarisationsebene des Analysators $\perp c$, am schwächsten, wenn $\parallel c$. Obwohl also der erregende Strahl längs c verläuft, somit $\perp c$ schwingt, hat doch das aus der Säulenfläche austretende Fluorescenzlicht seine grösste Schwingungscomponente $\parallel c$, eine kleinere $\perp c$.

b) Besichtigung aus der Richtung a zeigt das Fluorescenzlicht völlig verlöscht, wenn die Polarisationsebene des Analysators mit der optischen Axenebene zusammenfällt. Also auch jetzt schwingen die fluorescirenden Theilchen nur in der optischen Axenebene.

c) Besichtigung aus der Richtung der Krystallaxe b, also $\perp$ zur Ebene der optischen Axen. Hier ändert sich die Intensität des Fluorescenzlichtes nicht merklich bei Drehung der Polarisationsebene des Analysators; also sind die Schwingungscomponenten der fluorescirenden Theilchen $\parallel a$ und c merklich gleich. Wenn polarisirtes Licht eintritt, dessen Polarisationsebene mit der Ebene der optischen Axen zusammenfällt, so wird kaum nennenswerthe Fluorescenz erregt; die geringen Schwingungen erweisen sich $\parallel c$ gerichtet. Stärkste Fluorescenz wird erregt, wenn das einfallende Licht $\perp$ zur optischen Axenebene polarisirt ist, also $\parallel a$ schwingt. Die Erscheinungen sind dann dieselben wie soeben beschrieben. Man schliesst also:

Bei Eintritt in die Endfläche werden Schwingungen der fluorescirenden Theilchen geweckt, die wieder nur in der Ebene der optischen Axen vor sich gehen, jedoch schwächer als bei Erregung aus anderer Richtung. Die Componenten dieser Schwingungen $\parallel c$ und a sind merklich gleich. Bei Besichti-

gung durch eine Säulenfläche erscheint die Componente c deshalb überwiegend, weil von der Componente a nur die $\perp$ zum ausgehenden Strahl genommene Componente wirksam wird. Geschehen die Erregerschwingungen $\parallel a$, so wird die stärkste Fluorescenz geweckt, dagegen so gut wie keine durch Schwingungen, die $\perp$ zur Ebene der optischen Axen erfolgen.

Der zweite Krystall fluorescirt ein wenig schwächer. Auch bei ihm sind die Fluorescenzschwingungen auf die Ebene der optischen Axen beschränkt; aber noch mehr: Man kann überhaupt nur $\parallel$ der Mittellinie c vor sich gehende Schwingungen wahrnehmen; eine Componente $\parallel a$ ist hier nicht nachweisbar.

Gesammt-Ergebniss: Von welcher Richtung her der erregende Strahl auch in einen Topaskrystall eintreten mag: die Fluorescenzschwingungen erfolgen immer in der optischen Axenebene. Im Allgemeinen überwiegt die Componente c (oder sie ist sogar allein vorhanden). Nur wenn der erregende Strahl $\parallel c$ verläuft, ist die Componente a etwa von gleicher Grösse wie c. (Beim zweiten Krystall ist sie jedoch nicht merklich.)

§ 9. Rhombisches System. Fortsetzung. Arragonit. (Fig. 2.)

Zur Verfügung stand mir ein der k. b. Staatssammlung gehöriger Krystall, in Gestalt einer rhombischen Säule mit stark ausgedehnten Abstumpfungsflächen der scharfen Säulenkanten ($\perp$ zur Krystallaxe b), welche eine Tafel von 0,8 cm Dicke zwischen sich lassen, während die Dimensionen längs der Krystallaxen a und c bezüglich 1,8 und 6 cm betragen. Am Ende wurde eine Fläche $\perp c$ angeschliffen, und eine andere, etwa 1 qcm grosse $\perp a$. Den Querschnitt des Krystalls $\perp c$ zeigt Fig. 2. Die optische Axenebene enthält die Krystallaxen b und c; letztere ist die erste Mittellinie der optischen Axen. Der Krystall ist hell weingelb und zeigt im durchgehenden Lichte keinen Dichroismus. Nach der Bestrahlung leuchtet

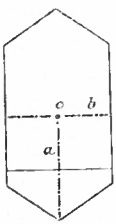

Fig. 2.

er 8 bis 10 Sekunden lang deutlich nach. Der Strahl wird nacheinander || den drei aufeinander senkrechten Richtungen a, b, c in den Krystall geschickt und die erweckte Fluorescenz jedesmal von den beiden anderen Richtungen her untersucht. So gewinnt man Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Grösse der zu jenen drei Richtungen parallelen Componenten der Schwingungen der fluorescirenden Theilchen. Diese Componenten sollen selber durch die Buchstaben a, b, c bezeichnet werden.

1. *Eintritt in Richtung c in die künstliche Endfläche.*

a) Besichtigung längs a durch die andere angeschliffene Fläche. Der apfelgrün fluorescirende Strahlenweg behält bei Drehung des Analysators seine Farbe, ändert aber seine Intensität; er erscheint viel heller, wenn die Polarisationsebene || ac, als wenn sie || ab. Bei polarisirter Bestrahlung ist die Intensität etwas grösser, wenn die Polarisationsebene des Polarisators || ac, als wenn sie || bc. Hält man des Analysators Polarisationsebene || ac, so erscheint der Strahlenweg bei der ersteren Polarisatorstellung wesentlich, bei der zweiten etwas heller, als wenn der Analysator || ab.

b) Besichtigung längs b durch die Abstumpfungsfläche. Die Fluorescenz erscheint in ungeänderter Farbe, aber viel heller, wenn die Polarisationsebene des Analysators || der optischen Axenebene bc, als wenn sie || ab. Bei polarisirter Bestrahlung ist die Intensität wesentlich grösser, wenn die Polarisationsebene des Polarisators || bc, als wenn sie || ac, umgekehrt wie unter a). Hält man des Analysators Polarisationsebene || der optischen Axenebene bc, so erscheint die Fluorescenz bei der ersteren Polarisatorstellung viel, bei der zweiten etwas heller, als wenn der Analysator || ab.

Aus den unter 1 a) und 1 b) zuerst angeführten Thatsachen folgt, dass die Theilchen, welche durch den || der Mittellinie c verlaufenden Strahl zum Fluoresciren gebracht sind, überwiegend in der zu c senkrechten Ebene schwingen. Erfolgen die erregenden Schwing-

ungen $\parallel b$ (Polarisator $\parallel ac$), so ist b viel $> c$ (cf. 1a), und a etwas $> c$ (cf. 1b). Folglich ist $b > a > c$. Erfolgen aber die erregenden Schwingungen $\parallel a$ (Polarisator $\parallel bc$), so ist b etwas $> c$ (cf. 1a), und a viel $> c$ (cf. 1b). Folglich ist jetzt $a > b > c$.

2. *Eintritt in Richtung b in die Abstumpfungsfläche.*

a) Besichtigung längs c durch die angeschliffene Fläche. Der fluorescirende Strahlenweg erscheint apfelgrün, wenn die Polarisationsebene des Analysators $\parallel ac$, dagegen ein weniges bläulicher und wohl auch heller, wenn sie $\parallel bc$ ist. Bei polarisirter Bestrahlung ist die Intensität wesentlich grösser, wenn die Polarisationsebene in die optische Axenebene bc fällt, als wenn sie $\parallel ab$ ist. Im ersteren Falle ist die Erscheinung heller und zugleich bläulicher, wenn die Polarisationsebene des Analysators ebenfalls in die optische Axenebene fällt, als wenn sie in ac fällt. Im zweiten Falle hat die Stellung des Analysators keinen merklichen Einfluss.

b) Besichtigung längs a durch die angeschliffene Fläche zeigt das Fluorescenzlicht unpolarisirt. Bei polarisirter Bestrahlung wird apfelgrünes Fluorescenzlicht erregt, wenn die Polarisationsebene in die optische Axenebene bc fällt, dagegen mehr bläuliches, wenn sie $\parallel ab$. Mit dieser geringen Farbenänderung ist keine merkliche Intensitätsänderung verknüpft. Fällt die Polarisationsebene des Erregerlichts in bc, so ist die Erscheinung etwas heller, wenn die Polarisationsebene des Analysators $\parallel ac$, als wenn sie $\parallel ab$ ist. Liegt aber die Polarisationsebene des Erregerlichts $\parallel ab$, so ist die Fluorescenz vielleicht eine Spur heller und etwas bläulicher, wenn die Polarisationsebene des Analysators $\parallel ab$, als wenn sie $\parallel ac$ ist. Man erkennt also folgendes: Erfolgen die erregenden Schwingungen $\parallel a$ (Polarisationsebene des Polarisators $\parallel bc$), so ist a merklich $> b$ (cf. 2a), und b etwas $> c$ (cf. 2b); also $a > b > c$. Erfolgen aber die erregenden Schwingungen $\parallel c$ (Polarisator $\parallel ab$), so ist die erregte Fluorescenz viel schwächer, und es ist $a = b$ (cf. 2a), und c eine Spur $> b$ (?); also $a = b$ ein wenig $< c$.

3. *Eintritt in Richtung a in die angeschliffene Fläche.*

a) Besichtigung längs b durch die Abstumpfungsfläche. Analysatordrehung ist ohne merklichen Einfluss. Bei polarisirter Bestrahlung ist die Fluorescenz wohl ein wenig stärker, wenn die Polarisationsebene $\parallel ab$ als wenn sie $\parallel ac$. Im ersteren Fall ist sie mehr bläulich und vielleicht eine Spur heller, wenn die Polarisationsebene des Analysators $\parallel ab$, als wenn sie $\parallel bc$, wobei die Farbe mehr apfelgrün. Im zweiten Fall ist die Helligkeit wohl etwas grösser, wenn die Polarisationsebene des Analysators $\parallel bc$, als wenn sie $\parallel ab$.

b) Besichtigung längs c durch die angeschliffene Fläche zeigt die Fluorescenz eine Spur heller, wenn die Polarisationsebene des Analysators $\parallel ac$, als wenn sie $\parallel bc$. Bei polarisirter Bestrahlung ist die Fluorescenz deutlich stärker, wenn die Polarisationsebene $\parallel ac$, als wenn sie $\parallel ab$. Im letzteren Falle ist kein deutlicher Einfluss der Stellung des Analysators zu bemerken; im ersteren Falle ist die Erscheinung vielleicht eine Spur heller, wenn die Polarisationsebene des Analysators $\parallel ac$, als wenn sie $\parallel bc$. Hieraus folgt: Geschehen die Erregerschwingungen $\parallel c$, so ist c eine Spur $> a$ (cf. 3a), und $a = b$ (?) (cf. 3b). Geschehen sie aber $\parallel b$, so ist a eine Spur $> c$ (cf. 3a), und b eine Spur $> a$ (cf. 3b). Also ist im ersten Falle $a = b \leqq c$, im letzteren Falle $b > a > c$, aber alle drei nur wenig verschieden.

Im Vorstehenden finden sich zweimal Beobachtungen für den Fall, dass das erregende Lichtbündel seine Schwingungen $\parallel a$ ausführt, nämlich einmal, wenn der erregende Strahl $\parallel c$, sodann wenn er $\parallel b$ verläuft, und entsprechend für die anders gerichteten Erregerschwingungen. Wenn die Ergebnisse unter beiden Umständen auch nicht identisch sind, so widersprechen sie einander doch auch nie. Diese Resultate mögen hier nochmals zusammengestellt werden.

Erregerschwingungen $\parallel a$.

Erregerstrahl längs c: $a > b > c$ a bei Weitem am grössten.
„ „ b: $a > b > c$ a sehr merklich am grössten.

Erregerschwingungen $\parallel b$.

Erregerstrahl längs c: $b > a > c$ b bei Weitem am grössten.
„ „ a: $b > a > c$ alle drei wenig verschieden.

Erregerschwingungen $\parallel c$.

Erregerstrahl längs b: $a = b$ eine Spur $< c$ (?)
„ „ a: $a = b$ eine Spur $< c$ (?)

Man erkennt, dass im Arragonit immer jene Schwingungscomponente der fluorescirenden Theilchen am grössten ist, welche zur Erregerschwingung $\parallel$ ist; indessen wenn letztere $\parallel c$ ist, so überwiegt die Schwingungscomponente c kaum merklich die beiden anderen etwa gleichen. Ueberhaupt geschehen die Schwingungen am schwierigsten $\parallel$ der Mittellinie c der optischen Axen, vielmehr sind die zu c senkrechten Componenten im Allgemeinen am grössten; beide werden fast mit gleicher Leichtigkeit erregt, jedoch die zur optischen Axenebene senkrechte Componente a noch etwas leichter als b. Ferner senden die fluorescirenden Theilchen, durch polarisirtes Licht erregt, im Allgemeinen nach jener Richtung, wohin die Erregerschwingungen geschehen, nur schwaches Licht aus.

§ 10. Rhombisches System. Fortsetzung. Weissbleierz (Cerussit).

An dem der k. b. Staatssammlung gehörigen, nur von schlechten Flächen begrenzten Krystall von 5 cm Länge und 1,5 und 2 cm Dicke wurden drei aufeinander senkrechte Flächen $\parallel$ den Symmetrieebenen angeschliffen: die schmale, die breite und die Endfläche bezüglich $\perp$ zu den Krystallaxen c, b und a.

Die Ebene der optischen Axen ist $\parallel a$ und c, sie fällt also mit der „breiten" Fläche zusammen. Die erste Mittellinie ist c, die zweite, a, fällt mit der Längsaxe des Krystalls zusammen. Der matt grünlichgelbe und nicht vollkommen klare Krystall ist schwach dichroitisch; denn in der dichroskopischen Lupe ist das in der optischen Axenebene polarisirte Bild mehr gelblich, das andere mehr bläulichgrau. Dies zeigt sich bei Betrachtung sowohl längs c als längs a, während $\parallel b$ ($\perp$ zur optischen Axenebene) kein Dichroismus bemerkbar ist.

1. *Eintritt $\parallel$ der ersten Mittellinie c.*

a) Besichtigung längs der zweiten Mittellinie a. Der gelbgrün fluorescirende Strahlenweg erscheint etwas deutlicher, wenn des Analysators Polarisationsebene $\perp$, als wenn sie $\parallel$ zu ihm steht; im letzteren Fall lagert sich noch etwas Violett (in Folge der Trübheit des Mediums, cf. § 2) über das Grün. Bei polarisirter Bestrahlung liege die Polarisationsebene zunächst $\parallel bc$; dann hat Drehung des Analysators keine merkliche Aenderung der Farbe oder Intensität zur Folge. Liegt jene Polarisationsebene aber $\parallel ac$, so erscheint die Fluorescenz am hellsten, wenn die Polarisationsebene des Analysators $\parallel ab$.

b) Besichtigung längs b. Der Strahlenweg erscheint violett und bei Weitem am hellsten, wenn die Analysatorebene ihm $\parallel$ ist, so dass wohl nur die Erscheinung der trüben Medien vorliegt. Mit dieser Auffassung stimmen die Beobachtungen bei polarisirter Bestrahlung überein. Wenn nämlich die Polarisationsebene $\parallel bc$, so ist der violette Strahlenweg sehr hell, falls die Analysatorebene ihn aufnimmt; bei dazu senkrechter Stellung des Analysators aber sehr dunkel. Wenn jedoch erstere Polarisationsebene $\parallel ac$, so erscheint der violette Weg heller, wenn der Analysator $\parallel ab$, dagegen dunkler und mehr blau, wenn er $\parallel bc$.

Aus 1 a) schliesst man, dass bei Lichteintritt $\parallel c$ gelbgrüne Fluorescenzschwingungen nur in der Ebene bc nachweisbar sind und hier ihre grösste Componente $\parallel c$, eine etwas kleinere $\parallel b$ haben. Ist die Erregerschwingung $\parallel a$, so ist $b = c$, während

sich über a, in Folge Ueberdeckung durch die Erscheinung trüber Medien, nichts aussagen lässt. Ist die Erregerschwingung $\parallel b$, so ist $c > b$.

2. *Eintritt* $\parallel$ *der zweiten Mittellinie a.*

a) Beobachtung längs der ersten *c*. Auf die Erscheinung des gelbgrün fluorescirenden Weges hat die Analysatorstellung keinen nennenswerthen Einfluss; höchstens tritt noch etwas Violett hinzu, wenn die Analysatorebene dem Wege $\parallel$ ist (§ 2). Bei polarisirter Bestrahlung erscheint das Fluorescenzlicht aus Grün und Violett gemischt und am hellsten, wenn die Polarisationsebene mit der Ebene ac der optischen Axen zusammenfällt; viel schwächer, wenn sie $\parallel ab$ ist. Im ersteren Falle erscheint mehr Grün, wenn die Polarisationsebene des Analysators $\parallel bc$, mehr Violett, wenn sie $\parallel ac$ ist. Im zweiten Falle hat die Analysatorstellung keinen merklichen Einfluss.

b) Beobachtung längs *b* zeigt den Strahlenweg gelbgrün, wenn die Analysatorebene $\parallel bc$, dagegen violett, wenn sie $\parallel ab$. Also ist letztere Erscheinung wohl wieder nur die der trüben Medien. Bei polarisirter Bestrahlung ist die Fluorescenz gelbgrün, wenn die Polarisationsebene $\parallel ac$; dagegen erscheint viel minder helles, vorwiegend violettes Licht, wenn sie $\parallel ab$ ist. Im ersteren Fall erscheint reineres Gelbgrün, wenn die Polarisationsebene des Analysators $\parallel ab$; dagegen ein mit Violett gemischtes Gelbgrün, wenn sie $\parallel bc$. Im zweiten Fall ist nur schwaches Grün zu sehen, wenn der Analysator $\parallel bc$; nur violett, wenn er $\parallel ab$ (§ 2). Hieraus folgt:

Bei Eintritt längs *a* wird stärkere Fluorescenz (gelbgrün) erregt, wenn die erregenden Schwingungen $\parallel b$, als wenn sie $\parallel c$ erfolgen. Ist die Erregerschwingung $\parallel b$, so ist $a > b$ (cf. 2a); und $c > a$ (?) (cf. 2b); folglich $c > a > b$. Ist aber die Erregerschwingung $\parallel c$, so ist $a = b$, aber von geringer Grösse (vgl. 2a), und $a > c$ (?) (cf. 2b); also $a = b > c$ (?).

3. *Eintritt* $\parallel b$.

a) Beobachtung längs der ersten Mittellinie *c*. Der Strahlenweg erscheint nur violett und zwar merklich heller,

wenn die Polarisationsebene des Analysators ihn in sich aufnimmt. Bei polarisirter Bestrahlung ist die Erscheinung weitaus am hellsten, wenn die Polarisationsebene $\parallel bc$; hält man jetzt den Analysator so, dass seine Polarisationsebene auch in bc fällt, so erblickt man allergrösste Helligkeit. Hierbei hat man es also im Wesentlichen nur mit der Erscheinung eines trüben Mediums zu thun. Wenn das einfallende Licht $\parallel ab$ polarisirt ist, ist das ausgesandte Fluorescenzlicht überwiegend $\parallel ac$ polarisirt und wieder nur violett.

b) Beobachtung längs a. Die Erscheinung des gelbgrün fluorescirenden Weges erleidet bei Drehung des Analysators keine merkliche Aenderung. Die Fluorescenz ist bei Weitem am hellsten, wenn das einfallende Licht $\parallel bc$ polarisirt ist. In diesem Falle liefert die Analysatorstellung $\parallel ab$ vielleicht eine etwas grössere Helligkeit als $\parallel ac$. Ist aber das einfallende Licht $\parallel ab$ polarisirt, so muss die Analysatorebene $\parallel ac$ sein, um gelbgrüne Fluorescenz, wenn auch wenig intensiv, zu zeigen, während bei der Analysatorstellung $\parallel ab$ die Fluorescenz viel schwächer und noch durch Violett überdeckt erscheint (in Folge der Trübheit des Mediums). — Aus 2b schliesst man, dass die gelbgrünen Fluorescenzschwingungen $\parallel b$ und c ziemlich gleich sind. Am stärksten erregen $\parallel a$ erfolgende Schwingungen; dabei ist c vielleicht ein wenig $> b$. Sind die erregenden Schwingungen aber $\parallel c$, so ist $b > c$, jedoch beide sehr klein.

Gesammt-Ergebniss: Der Umstand, dass der untersuchte Krystall von Weissbleierz zugleich als trübes Medium wirkt, erschwert die Deutung der Beobachtungen in hohem Masse; daher ist sie unvollständiger, als bei den übrigen Substanzen.

Erregerschwingungen $\parallel a$.

Erregerstrahl längs c: $b = c$

„ „ b: c ein wenig $> b$ (?)

Erregerschwingungen $\parallel b$.

Erregerstrahl längs c: $c > b$

„ „ a: $c > a > b$ c und a wohl nicht sehr verschieden.

Erregerschwingungen $\parallel c$.

Erregerstrahl längs b:	$b > c$	beide sehr klein.
„ „	a: $a = b > c$	alle drei nur klein.

Die zur erregenden Schwingung parallele Schwingungscomponente der fluorescirenden Theilchen ist nie am grössten, wahrscheinlich sogar stets am kleinsten (analog wie es bei Hornblei gefunden wurde; siehe oben). Die grösste Componente ist im Allgemeinen $\parallel$ der ersten Mittellinie c, ausser wenn die erregenden Schwingungen dieselbe Richtung haben.

§ 11. Monoklines System. Rohrzucker. (Fig. 3.)

Mehrere von Herrn Dr. L. Wulff (Schwerin) gezüchtete und mir geschenkweise überlassene grosse und völlig wasserhelle Krystalle dienten zur Untersuchung. Sie sind nach der Spaltungsfläche a tafelförmig; der grösste hat die Dimensionen $1^1/_2$, $2^1/_2$, $3^1/_2$ cm. Die Ebene der optischen Axen enthält zwei Krystallaxen, nämlich die verticale c und die Klinoaxe a, während die Krystallaxe b auf ihr senkrecht steht. Ich schliff zwei Flächen an: die eine senkrecht zur Axe b, die andere senkrecht zur ersten Mittellinie der optischen Axen. Diese Mittellinie M liegt im stumpfen Winkel der Krystallaxen a und c, mit letzterer $67^3/_4{}^0$ bildend. Eine dritte Fläche hätte senkrecht zur zweiten Mittellinie M' stehen sollen; statt ihrer benutzte ich die natürliche Krystallfläche r, deren Stellung nur $3^1/_4{}^0$ von der gewollten abweicht. Die Krystalle sind gänzlich frei von Dichroismus.

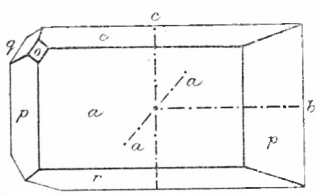

Fig. 3.

1. *Eintritt $\parallel$ der ersten Mittellinie M in eine angeschliffene Fläche.*

a) Besichtigung längs der zweiten M' durch die Fläche r. Der grünlich fluorescirende Strahlenweg ist am hellsten, wenn die Polarisationsebene des Analysators in der

optischen Axenebene liegt. Wenn das einfallende Licht in dieser Ebene polarisirt ist, gilt noch dasselbe; wenn es aber senkrecht zu jener Ebene polarisirt ist ($\parallel Mb$), so ist die Fluorescenz etwas weniger hell und durch die Analysatorstellung nicht merklich beeinflusst.

b) Besichtigung längs b durch die andere angeschliffene Fläche zeigt die grünliche Fluorescenz am hellsten, wenn die Analysatorebene $\parallel Mb$. Wenn das einfallende Licht in der Ebene der optischen Axen polarisirt ist, so ist die Erscheinung undeutlich; sie ist noch am hellsten, wenn die Analysatorebene $\parallel Mb$; dagegen fast 0, wenn sie $\parallel M'b$. Ist das einfallende Licht aber $\parallel Mb$ polarisirt, so ist die Fluorescenz am hellsten, wenn die Analysatorebene gleichfalls $\parallel Mb$ ist.

Hiernach sind die Schwingungen der fluorescirenden Theilchen ganz überwiegend senkrecht zur Ebene der optischen Axen gerichtet. Ist die Erregerschwingung $\parallel b$, so ist $b > M$ (vgl. 1 a) und $M' > M$, jedoch beide nur klein (cf. 1 b). Also $b > M' > M$. Hier überwiegt b bedeutend, während M fast $= 0$ ist. Wenn aber die Erregerschwingung $\parallel M'$ ist, so ist $b = M$ und von ziemlicher Grösse (cf. 1 a), und $M' > M$ (1 b). Also ist $M' > (M = b)$, alle drei ziemlich stark.

2. *Eintritt $\parallel$ der zweiten Mittellinie M' in die Fläche r.*

a) Besichtigung längs der ersten M durch die angeschliffene Fläche. Der Strahlenweg fluorescirt jetzt bläulichgrün, aber schwach; er ist noch am besten sichtbar, wenn die Polarisationsebene des Analysators in die optische Axenebene fällt. Ist das einfallende Licht in irgend einem Azimuth polarisirt, so gilt noch dasselbe.

b) Besichtigung längs b durch die andere angeschliffene Fläche. Der bläulichgrün fluorescirende Strahlenweg ist sehr schwach sichtbar; die Analysatorstellung hat keinen Einfluss. Ist das einfallende Licht in der Ebene der optischen Axen polarisirt, so ist der fluorescirende Strahlenweg nach dieser Richtung hin überhaupt nicht zu sehen; ist es aber $\parallel M'b$ polarisirt, so ist er schwach sichtbar, doch scheinbar völlig unpolarisirt.

Also wird durch den zu M' parallelen Strahl nur schwache bläulichgrüne Fluorescenz geweckt, deren Schwingungen fast ausschliesslich $\parallel b$ erfolgen. Erregerschwingungen $\parallel b$ erwecken wesentlich nur gleichgerichtete Schwingungen der fluorescirenden Theilchen; denn nach 2 *a*) ist b viel $> M'$ und $M = M'$ merklich $= 0$. Sind die Erregerschwingungen $\parallel M$, so ist wiederum b viel $> M'$ und $M = M'$ sehr klein.

3. *Eintritt* $\parallel b$ *durch die angeschliffene Fläche.*

a) Besichtigung längs M' durch die Fläche r. Der bläulichgrün fluorescirende Strahlenweg erscheint am hellsten, wenn die Analysatorebene $\parallel M'b$. Ist das eintretende Licht in der Ebene Mb polarisirt, so ist die Fluorescenz schwach und nicht merklich polarisirt. Ist es aber $\parallel M'b$ polarisirt, so ist die grüne Fluorescenz sehr hell, wenn die Analysatorebene gleichfalls $\parallel M'b$ ist; dagegen fast 0, wenn letztere Ebene in die optische Axenebene MM' fällt.

b) Besichtigung längs M durch die angeschliffene Fläche. Die Fluorescenz ist am hellsten, wenn die Ebene des Analysators $\parallel Mb$. Ist das einfallende Licht in dieser Ebene polarisirt, so ist die Analysatorstellung von zwar nicht grossem, aber doch unverkennbarem Einfluss. Grösste Helligkeit zeigt sich, wenn beide Polarisationsebenen zusammenfallen. Ist das eintretende Licht $\parallel M'b$ polarisirt, so giebt dieselbe Analysatorstellung wie vorher grösste Helligkeit, die aber die kleinste nicht viel übertrifft. Somit folgt:

Wenn die Erregerschwingungen $\parallel M'$ sind, so ist $M = b$ und sehr klein (3 a) und $M' > b$, jedoch nicht sehr verschieden (3 b); also $M' > (b = M)$, alle drei nicht gross. Ist aber die Erregerschwingung $\parallel M$, so ist M viel $> b$ (letzteres fast 0) (3 a), und M' nicht viel $> b$; also M viel $> M' > b$, letztere beide wenig verschieden.

Gesammt-Ergebniss:

Erregerschwingungen $\parallel b$.

Erregerstrahl längs M: $b > M' > M$, hier ist b sehr gross, M fast 0.

„ „ M': b ist merklich allein vorhanden.

Erregerschwingungen $\parallel M$.

Erregerstrahl längs M': b viel $> (M' = M)$, letztere sehr klein.
„ „ b: M viel $> M' > b$, letztere beide wenig verschieden.

Erregerschwingungen $\parallel M'$.

Erregerstrahl längs M: $M' > (M = b)$, alle drei ziemlich gross.
„ „ b: $M' > (M = b)$, alle drei klein und wenig verschieden.

Im Rohrzucker ist also fast immer jene Schwingungscomponente der fluorescirenden Theilchen am grössten, welche der Erregerschwingung $\parallel$ ist; am auffälligsten ist dies für die zur optischen Axenebene senkrechten Erregerschwingungen, welche fast nur gleichgerichtete erwecken. Nur wenn die Erregerschwingungen $\parallel M$, während der Strahl längs M' verläuft, überwiegt die b-Schwingungscomponente der fluorescirenden Theilchen die beiden anderen Componenten sehr erheblich. So zeigt sich, dass überhaupt die zur Ebene der optischen Axen senkrechten Fluorescenzschwingungen am leichtesten zu Stande kommen.

§ 12. Triklines System. Cyanit.

Zur Verfügung stand mir ein der k. b. Staatssammlung gehöriger säulenförmiger Krystall von etwa 5 cm Länge, 1,5 cm Breite, 0,8 cm Dicke, begrenzt im Wesentlichen von 3 Flächen der Säulenzone, während die Enden unregelmässig abgebrochen sind. Die erste Mittellinie M der optischen Axen steht nahe senkrecht zur Hauptspaltungsfläche, durch welche der Krystall breitsäulenförmig ist. Die zweite Mittellinie M' liegt also fast in dieser Fläche und macht etwa 30° mit der Säulenkante (d. h. der Richtung der Krystallaxe c), und zwar im spitzen Winkel der Krystallaxen b und c. Die zur optischen Axenebene senkrechte Richtung sei s genannt. Der Krystall ist stark pleochroitisch; denn visirt man mit der dichroskopischen

Lupe $\parallel$ der Hauptspaltungsfläche durch die schmale Säulenseite, so ist das $\parallel c$ polarisirte Bild gelb, das andere tief blau; visirt man durch die Hauptspaltungsfläche, so ist das $\parallel c$ polarisirte etwas weniger tiefblau als das $\perp c$ polarisirte. Der Krystall fluorescirt dunkel purpurroth; doch sind die Beobachtungen schwierig und daher nicht sehr genau, weil diese Farbe das Auge schnell ermüdet, und weil sie mit dem erregenden Violett eine gewisse Verwandtschaft besitzt. Zudem sind die Beobachtungen unvollständig, weil es weder gelang, den erregenden Strahl nahe $\parallel$ der Säulenaxe in den Krystall eintreten zu lassen, noch auch in dieser Richtung zu visiren.

1. *Eintritt $\parallel$ der ersten Mittellinie M durch die Hauptspaltungsfläche.*

Besichtigung längs der zur optischen Axenebene senkrechten Richtung s durch eine Säulenkante. Die durch unpolarisirte Bestrahlung erregte rothe Fluorescenz ist am hellsten zu sehen, wenn die Polarisationsebene des Analysators $\parallel M's$. Die Fluorescenz ist bei Weitem am stärksten, wenn das Erregerlicht in der Ebene der optischen Axen polarisirt ist. Dann zeigt obige Analysatorstellung etwas grössere Helligkeit als die dazu senkrechte.

Also weitaus am stärksten erregen Schwingungen $\parallel s$, d. h. senkrecht zur optischen Axenebene; dann ist M etwas $> M'$.

2. *Eintritt senkrecht zur optischen Axenebene $\parallel s$ durch eine Säulenkante.*

Besichtigung längs M durch die Hauptspaltungsfläche. Hellste Fluorescenz erscheint, wenn die Polarisationsebene des Analysators mit der Ebene der optischen Axen zusammenfällt. Bei polarisirter Bestrahlung tritt die rothe Fluorescenz weitaus am deutlichsten auf, wenn die Polarisationsebene des Polarisators $\parallel M's$, und dann ist sie am hellsten bei der eben genannten Analysatorstellung. Ist aber das einfallende Licht $\parallel Ms$ polarisirt, so zeigt sich nur blauviolettes Erregerlicht.

Also wirken Schwingunnen $\parallel M'$ überhaupt nicht merklich fluorescenzerweckend; am stärksten hingegen Schwingungen $\parallel M$. Alsdann ist $s > M'$.

Gesammt-Ergebniss:

Erregerschwingungen $\parallel s$.

Erregerstrahl längs M: M etwas $> M'$ (cf. 1).

Erregerschwingungen $\parallel M$.

Erregerstrahl längs s: $s > M'$ (cf. 2).

Erregerschwingungen $\parallel M'$.

Erregerstrahl längs M: M vielleicht $> M'$, beide sehr klein? (cf. 1).

„ „ s: $M = M' = 0$ (?)

Im Ganzen scheint immer $M > s > M'$. Ferner zeigt sich, dass Schwingungen $\parallel M'$ überhaupt kaum merkliche Fluorescenz erregen.

§ 13. Resultate.

Im Vorhergehenden ist gezeigt, dass alle untersuchten Krystalle, welche doppelbrechend und mit Fluorescenz begabt sind, nach verschiedenen Richtungen hin mehr oder weniger vollkommen polarisirtes Licht aussenden. Schon früher sind, wie Eingangs erwähnt, eine Reihe anderer krystallisirter Substanzen als mit polarisirter Fluorescenz begabt erkannt worden. Da nun bisher keine Ausnahme gefunden wurde, so scheint folgender Satz, der übrigens aus allgemeinen krystallphysikalischen Erwägungen eine gewisse innere Wahrscheinlichkeit besitzt, auch experimentell hinreichend festgestellt zu sein:

Die polarisirte Fluorescenz ist eine allgemeine Eigenschaft aller doppelbrechenden fluorescenzfähigen Krystalle.

Aus der Polarisation des Fluorescenzlichtes schliesst man auf jene Richtungen, nach welchen die fluorescirenden Theilchen mehr oder weniger leicht in (lichtaussendende) Schwingungen versetzt werden können (§ 1 und § 3, 1a), oder nach welchen hin sie vielleicht immer schon in Schwingungen begriffen sind. Um aus der erschlossenen Grössenfolge der Schwingungscomponenten die Schwingungsbahnen selber abzu-

leiten, würden erstens Messungen des Grössenverhältnisses der Componenten, — also photometrische Messungen — erforderlich sein, zweitens aber die Ermittelung ihrer Phasenunterschiede, zu welcher jedoch erst ein Weg gefunden werden müsste.

Die dichroitische Fluorescenz mancher Substanzen (Hyacinth nach Maskelyne, Beryll u. A.) beruht darauf, dass die Schwingung eines fluorescirenden Theilchens im Allgemeinen die Resultante von mehreren, in verschiedenen Ebenen stattfindenden Schwingungen ist, welche — zufolge der Anordnung der Krystallbausteine — verschieden sind nach Periode und Amplitude, also nach Farbe und Intensität. Durch Anwendung des Nicol gelangt unter Umständen eine einzelne dieser Theilschwingungen allein oder doch vorwiegend zur Wahrnehmung.

Im Besonderen lieferten die 10 untersuchten Substanzen folgende Hauptergebnisse:

Optisch einaxige Krystalle.

Im Kalkspath haben die Schwingungen der fluorescirenden Theilchen ihre grösste Componente parallel der optischen Axe. Auch wird die Fluorescenz durch Schwingungen von dieser Richtung am stärksten erregt. Von allen zu ihr senkrechten Richtungen ist keine ausgezeichnet.

Im Apatit schwingen die fluorescirenden Theilchen merklich nur senkrecht zur optischen Axe; auch wird die Fluorescenz am stärksten durch Schwingungen solcher Richtungen erweckt.

Beryll fluorescirt dichroitisch. Die zur optischen Axe senkrechten Schwingungen sind blau, die parallelen rothviolett. Bei einem anderen Exemplar ist es gerade umgekehrt. Beim Smaragd sind diese Farben roth und blauviolett.

Im Vesuvian haben die Fluorescenzschwingungen etwas grössere Componenten senkrecht als parallel zur Axe; auch werden sie am stärksten durch erstere erregt. Schwingungen des Erregerlichts, die parallel, beziehungsweise senkrecht zur Axe sind, rufen überwiegend gleichgerichtete Fluorescenzschwingungen hervor.

Im Hornblei sind die Fluorescenzschwingungen am stärksten senkrecht zur Axe. Erregerschwingungen parallel der Axe rufen am stärksten Fluorescenzschwingungen senkrecht zur Axe hervor, und umgekehrt.

Optisch zweiaxige Krystalle.

Im Topas erfolgen die Fluorescenzschwingungen nur in der Ebene der optischen Axen; die Hauptcomponente ist parallel der ersten Mittellinie.

Im Arragonit ist immer jene Schwingungscomponente der fluorescirenden Theilchen am grössten, die parallel zur Erregerschwingung ist; doch geschehen die Schwingungen parallel der ersten Mittellinie am schwierigsten, die beiden dazu senkrechten fast gleich leicht, am leichtesten indessen die zur optischen Axenebene senkrechte.

Im Weissbleierz ist die zur Erregerschwingung parallele Schwingungscomponente der fluorescirenden Theilchen nie am grössten, wahrscheinlich sogar stets am kleinsten (vgl. Hornblei).

Im Rohrzucker ist fast immer jene Schwingungscomponente am grössten, die zur Erregerschwingung parallel ist; jedoch erfolgen die Schwingungen bei weitem am leichtesten senkrecht zur Ebene der optischen Axen.

Im Cyanit ist die kleinste Componente der Fluorescenzschwingungen immer parallel der zweiten Mittellinie der optischen Axen. Erregerschwingungen von dieser Richtung erwecken überhaupt kaum merkliche Fluorescenz.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München

Jahr/Year: 1896

Band/Volume: 1896

Autor(en)/Author(s): Sohncke Leonhard

Artikel/Article: Polarisirte Fluorescenz. Ein Beitrag zur kinetischen Theorie der festen Körper 75-117