

Ueber Fluorescenz erster Art.

Von .

Ernst Linhardt.

(Vorgelegt von Herrn Professor Lommel am 17. Juli 1882.)

Unter den fluorescirenden Substanzen bieten diejenigen, welche durch intensive auswählende Absorption im Bereiche des sichtbaren Spectrums sich auszeichnen und daher im durchgehenden Licht lebhaft und gesättigt gefärbt erscheinen, ein ganz besonderes Interesse dar, nicht nur, weil der Gegensatz der Fluorescenzfarbe mit der Körperfarbe ihnen eine eigenthümliche Pracht des Farbenspiels verleiht, sondern namentlich, weil sie besser als die anderen geeignet sind, über das Wesen des Leuchtprocesses, den man Fluorescenz nennt, Aufschlüsse zu gewähren. Da bei diesen Substanzen nicht nur das Fluorescenzlicht, sondern auch die Absorptionsverhältnisse der spectralen Untersuchung unmittelbar zugänglich sind, konnte an ihnen der innige Zusammenhang zwischen Absorption und Fluorescenz schlagend dargethan werden, indem gezeigt wurde, dass im fluorescirenden Spectrum das Maximum der Fluorescenz dieselbe Stelle einnimmt, wie das Maximum der Absorption im Absorptionsspectrum ¹⁾, und sonach bei jedem dieser Körper diejenigen Strahlen am stärksten erregend wirken, welche am kräftigsten absorbirt werden. Damit war die durch voreilige Verallgemeinerung entstandene unrichtige, gleichwohl aber jetzt noch häufig wiederholte Meinung widerlegt, dass es hauptsächlich die brechbareren Strahlen des Spectrums seien, welche Fluorescenz zu erzeugen vermöchten.

Denn nicht durch die Brechbarkeit an sich der erregenden Strahlen ist, wie man durch diesen Ausspruch verleitet werden könnte zu glauben, ihre Erregungsfähigkeit bedingt, sondern durch den Grad ihrer Absorptionfähigkeit vonseiten des fluorescirenden Stoffes, auf den sie wirken, mögen sie auch so we-

1) Hagenbäch, Pogg. Ann. 141 p. 245. 1870. Lommel, Pogg. Ann. 143 p. 26. 1871.

nig brechbar sein, wie etwa die rothen Strahlen, welche die Fluorescenz des Chlorophylls am stärksten hervorrufen.

Eine besondere Bedeutung aber gewinnen diese stark gefärbten fluorescirenden Substanzen dadurch, dass sie, wie Lommel¹⁾ nachgewiesen und Brauner²⁾ und Lubarsch³⁾ bestätigt haben, dem sogenannten Stokes'schen Gesetz, wonach das Fluorescenzlicht niemals höher brechbare Strahlen enthalten soll, als das erregende, nicht gehorchen. Der Sachverhalt ist nämlich der folgende. Das zu einem Spectrum („Fluorescenzspectrum“) ausgebreitete Fluorescenzlicht besitzt zwar im Mittel eine geringere Brechbarkeit als das dem stärksten Absorptionsstreifen entsprechende erregende Licht, indem das Maximum der Lichtstärke im Fluorescenzspectrum stets von geringerer Brechbarkeit ist, als das Maximum der Absorption im Absorptionsspectrum, oder, mit anderen Worten, das Fluorescenzspectrum erscheint gegenüber dem zugehörigen Absorptionsgebiet hinsichtlich seiner Brechbarkeit nach abwärts geschoben.

Aber das Spectrum des Fluorescenzlichtes und das Absorptionsgebiet haben eine Strecke mit einander gemeinsam, indem das brechbarere Ende des Fluorescenzspectrums und der weniger brechbarere Anfang des Absorptionsgebietes über einander greifen. Gehört nun ein erregender homogener Lichtstrahl hinsichtlich seiner Brechbarkeit dieser gemeinschaftlichen Strecke an, welche von Lommel das „kritische Gebiet“ genannt wird, so erregt er gleichwohl das vollständige Fluorescenzspectrum, also namentlich auch diejenigen Bestandtheile desselben, welche brechbarer sind als der erregende Strahl selbst.

Diese Art der Fluorescenz, welche sich dem Stokes'schen Gesetz entzieht, wurde von Lommel als Fluorescenz erster Art bezeichnet. Sie ist nur jenen stark gefärbten Substanzen eigen, welche durch anomale Dispersion und (im festen Zustande) durch Oberflächenfarben optisch ausgezeichnet sind. — Die Fluorescenz zweiter Art dagegen, welche durchaus

1) Lommel, Pogg. Ann. 159 p. 514. 1876; Wied. Ann. 3 p. 113. 1878. 8. p. 244. 1880; Pogg. Ann. 143 p. 26. 1871.

2) Brauner, Wied. Beiblätter 2 p. 162. 1878; Wiener Anzeiger Nr. XIX. p. 179—180. 1877.

3) Lubarsch, Wied. Ann. 6 p. 248. 1879, 9. p. 665 1880, 11 p. 46. 1880.

dem Stokes'schen Gesetz unterworfen ist, indem die Brechbarkeit des Fluorescenzlichts stets geringer oder höchstens gleich-gross ist wie diejenige des erregenden homogenen Lichtes, wird an farblosen oder schwach gelb oder braun gefärbten Körpern beobachtet, welche keine energischen Absorptionsstreifen, sondern eine diffuse Absorption des brechbareren Endes des Spectrums oder in dessen weniger brechbareren Theilen höchstens verschwommene schattenartige Absorptionsstreifen von sehr geringer Intensität zeigen. Die Fluorescenz zweiter Art kommt übrigens neben der Fluorescenz erster Art auch bei stark gefärbten Substanzen vor, und ist alsdann, während letztere sich dem vorhandenen starken Absorptionsstreifen zuordnet, ebenfalls an die gleichzeitig auftretende diffuse Absorption des violetten Endes des Spectrums geknüpft. Mit Rücksicht auf diese Verhältnisse lassen sich die fluorescirenden Körper nach Lommel¹⁾ in drei Klassen bringen, deren erste diejenigen Substanzen umfasst, welche nur Fluorescenz erster Art zeigen und demnach dem Stokes'schen Gesetz nicht gehorchen, indem jeder erregungsfähige homogene Lichtstrahl ihr ganzes Fluorescenzspectrum hervorrufft; zur zweiten Klasse gehören diejenigen Substanzen, welche nur mit Fluorescenz zweiter Art begabt sind und sonach durchaus sich dem Stokes'schen Gesetze unterwerfen; die dritte Klasse endlich enthält die Körper, welche beide Fluorescenzarten neben einander zeigen, und sich sonach so verhalten, als wären sie aus einer Substanz der ersten und einer Substanz der zweiten Klasse gemischt (zusammengesetzte Fluorescenz).

Uebrigens gibt es auch Körper, welche zwei Fluorescenzen erster Art, entsprechend dem Vorhandensein zweier kräftiger Absorptionsstreifen zeigen, wie das Anthracenblau²⁾ und das Magnesiumplatinocyanür³⁾.

Die Fluorescenz jener stark gefärbten Substanzen erscheint mit Recht als Fluorescenz erster Art in den Vordergrund gestellt, weil sich hier das Fluorescenzlicht durch seinen unverkennbaren Zusammenhang mit dem Absorptionsstreifen augenscheinlich als die Lichtemission kennzeichnet, welche zu dieser Absorption gehört, und somit vermöge dieser Zusam-

1) Lommel, Pogg. Ann. 159 p. 520. 1876; Wied. Ann. 3 p. 113. 1878.

2) Lommel, Wied. Ann. 6 p. 115. 1879.

3) Lommel, Wied. Ann. 8 p. 634. 1879.

mengehörigkeit jene Art der Fluorescenz auch dem theoretischen Verständniss näher gerückt erscheint. Sie erklärt sich in der That in befriedigender Weise durch die Annahme, dass die intramolekularen Schwingungen der Körpertheilchen unter dem Einflusse eines ihrer Geschwindigkeit proportionalen Widerstandes, durch welchen sie „Dämpfung“ erleiden, vor sich gehen. Diese Annahme involviret durchaus keine neue Hypothese, sie ist vielmehr als die allgemeine Annahme weniger hypothetisch als die gewöhnlich gemachte, dass ein solcher Widerstand nicht vorhanden sei; denn die letztere Unterstellung fordert einen idealen Grenzzustand, welcher wohl bei keiner der in der Natur vorkommenden Schwingungsbewegungen vollkommen erreicht sein dürfte.

Aus der obigen Annahme ergibt sich nun ¹⁾, dass die gedämpften Schwingungen der Körpertheilchen nach dem Gesetze:

$$e^{-kt} \sin rt$$

erfolgen, wo k den Widerstandscoefficienten bezeichnet, und r , die mit 2π multiplicirte Schwingungszahl, durch die Beziehung:

$$r = \sqrt{p^2 - k^2}$$

bestimmt wird, wenn p (die mit 2π multiplicirte) Schwingungszahl bedeutet, mit welcher das Körpertheilchen schwingen würde, wenn es jenem Widerstande nicht unterworfen wäre. Diese letztere Schwingungszahl entspricht aber zugleich dem Maximum der Absorption, d. i. der dunkelsten Stelle im Absorptionsspectrum. Es ergibt sich also aus vorstehender Gleichung unmittelbar, dass die Hauptschwingungszahl des ausgestrahlten Fluorescenzlichts stets kleiner ist als diejenige der stärkst erregenden Strahlen. Es erklärt sich ferner die Thatsache, dass das Fluorescenzlicht nicht homogen, sondern zusammengesetzt ist, auch wenn es durch homogenes Licht hervorgerufen wird.

Als homogenes Licht kann nämlich nur solches angesehen werden, dessen Schwingungen nach dem reinen Sinusgesetz erfolgen. Die Identität:

$$e^{-kt} \sin rt = \frac{k}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin(r+z)t}{k^2+z^2} dz$$

1) Lommel, Theorie der Absorption und Fluorescenz; Wied. Ann. 3 p. 251. 1878.

aber zeigt, dass die Schwingung $e^{-kt} \sin rt$ gleichbedeutend ist mit einer Summe von unendlich vielen verschiedenen homogenen Schwingungen mit unendlich kleinen Amplituden, deren Schwingungszahlen sich in stetiger Aufeinanderfolge der Schwingungszahl r zu beiden Seiten anschliessen, während die Amplituden von dieser mittleren „Hauptschwingung“ aus nach beiden Seiten hin stetig abnehmen. Durch ein Prisma, in welchem ja jedem homogenen Lichtstrahl eine bestimmte durch seine Schwingungszahl bedingte Brechbarkeit zukommt, muss also das dem obigen Schwingungsgesetz unterworfenen Fluorescenzlicht zu einem continuirlichen Spectrum ausgebreitet werden. Nach alledem wird man zugeben müssen, dass den Fluorescenzerscheinungen, und zwar insbesondere denjenigen erster Art, sowohl in experimenteller als in theoretischer Hinsicht ein erhöhtes Interesse gebührt. Von Körpern, welche Fluorescenz erster Art zeigen (erster und dritter Klasse) sind bis jetzt, im Vergleiche mit denjenigen zweiter Klasse, verhältnissmässig wenige bekannt. Bei der grossen Verschiedenheit im Einzelnen, welche das Verhalten der bereits bekannten zeigt, muss es erwünscht sein, eine möglichst grosse Anzahl solcher Körper kennen zu lernen. Auf Anregung des Herrn Prof. Lommel habe ich daher fünf noch nicht beschriebene hiehergehörige Substanzen, welche mir derselbe gütigst zur Verfügung stellte, untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind im ersten und zweiten Abschnitt der vorliegenden Abhandlung mitgetheilt. Im dritten Abschnitt endlich ist der Versuch gemacht, die relativen Werthe des Widerstandscoefficienten k nicht bloß für diese fünf, sondern auch für eine Anzahl anderer, bereits früher beschriebener Substanzen zu ermitteln, indem für jede derselben die Wellenlänge sowohl des Absorptionsmaximums als auch der hellsten Stelle im Fluorescenzspectrum (des Fluorescenzmaximums) bestimmt wurde.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen
Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1881-1884

Band/Volume: [14](#)

Autor(en)/Author(s): Linhardt Ernst

Artikel/Article: [Ueber Fluorescenz erster Art. 128-132](#)