

I.

Ueber einige neue fluorescirende Substanzen.

Die Untersuchung der im Folgenden beschriebenen Substanzen erstreckte sich zunächst auf das Absorptionsspectrum, ferner auf die prismatische Zerlegung des ausgestrahlten Fluorescenzlichts (Fluorescenzspectrum), endlich auf das Verhalten bei der Bestrahlung durch ein objectiv auf der Substanz entworfenes Sonnenspectrum (fluorescirendes Spectrum), und wurde nach bekannten Methoden durchgeführt.

Das Absorptionsspectrum wurde mittels eines Bunsen'schen Spectroskops mit der bekannten Scala, deren Theilstrich 50 auf die Fraunhofer'sche Linie D eingestellt war, beobachtet. Dabei wurde die in einem parallelwandigen Glastrog oder in einem Probirröhrchen befindliche Flüssigkeit von dem Lichte eines Argandbrenners durchstrahlt. Besondere Aufmerksamkeit wurde auf die möglichst scharfe Bestimmung der Lage des Absorptionsmaximums bei äusserst geringer Concentration gerichtet.

Dasselbe Spectroskop diente zur Beobachtung des Fluorescenzspectrums, dessen Spaltrohr auf das kleine Sonnenbildchen gerichtet wurde, welches eine Linse von kurzer Brennweite auf der Wand des Bergkrystalltrogs oder der Glasflasche, worin die fluorescirende Flüssigkeit enthalten war, entwarf. Einstrahlungsrichtung und Beobachtungsrichtung standen fast senkrecht zu einander, so dass das einfallende Licht nahezu streifend auf die Flüssigkeitsoberfläche fiel; dadurch wird erreicht, dass das zu untersuchende Fluorescenzlicht fast nur von der Oberfläche der Flüssigkeit ausstrahlt, und möglichst frei ist von Strahlen, welche, aus tieferen Schichten der Flüssigkeit kommend, durch die Absorption, die diese auf ihr eigenes Fluorescenzlicht ausübt, modificirt wird.

Zum Studium des fluorescirenden Spectrums endlich wurden die Lösungen in einen Bergkrystalltrog gebracht und auf dessen Wand mittels Spalt, Bergkrystalllinse und Bergkrystallprisma ein reines Sonnenspectrum mit scharf hervortretenden Fraunhofer'schen Linien entworfen.

1) Resorcinblau ¹⁾ bildet im festen Zustande ein dunkelbraunes Pulver, welches auf Papier gestrichen und mit dem Polirstahl geglättet grüngelben Metallglanz (Oberflächenfarbe) zeigt. Die schön blaue alkoholische Lösung fluorescirt im Sonnen-, Tages- und Kerzenlicht prachtvoll purpurroth und zeigt die Fluorescenz noch sehr stark in sehr verdünnten Lösungen.

Bei einer solchen bemerkt man im Absorptionsspectrum drei dunkle Streifen; der stärkste hat seine Mitte bei 45,5 der Bunsen'schen Scala, ein schwacher Streifen erstreckt sich von 51 bis 52, der dritte noch schwächere reicht von 56,5 bis 61. In einer etwas concentrirteren Lösung waren die drei Streifen entsprechend verbreitert noch immer von einander getrennt sichtbar, und die Absorption begann, gegen das Roth hin scharf abgeschnitten, bei 41,5. In noch concentrirterer Lösung waren die drei Streifen zu einem dunkeln Band verschmolzen, welches bei 38,5 scharf begrenzt beginnend etwa bis 80 reicht, wo es sich in dem hellen Grunde des Spectrums allmählig verliert, dessen Blaugrün, Blau und Violett nur schwach absorbirt wird.

Das Spectrum des Fluorescenzlichts besteht aus einem sehr lichtstarken rothen Theil, welcher von 26 bis 47 reicht und seine hellste Stelle bei 42 hat, und einer zweiten weit lichtschwächeren Partie, welche von der vorhergehenden durch einen dunkeln Zwischenraum getrennt von 60 bis 69 reicht und etwa bei 65 ein Maximum aufweist. Licht, welches durch rothes Glas gegangen ist, erregt, und zwar sehr stark, nur jenen rothen Theil des Fluorescenzlichts; der grüne aber wird besonders gut gesehen, wenn das erregende Licht durch ein blaues Glas gegangen ist, wogegen dieses blaue Licht den rothen Theil des Fluorescenzspectrumes verhältnissmässig nur schwach hervorruft, obwohl absolut genommen doch noch stärker als den grünen Theil.

Im fluorescirenden Spectrum herrscht durchaus der gleiche rothe Farbenton, indem offenbar das jener zweiten Partie des Fluorescenzspectrumes entsprechende grüne Fluorescenzlicht zu schwach ist, um die Hauptfluorescenzfarbe merklich zu alteriren. Entsprechend den drei Absorptionsstreifen und mit derselben

1) Diese und die folgende Substanz wurde von den H. H. Bindschedler und Busch gütigst zur Verfügung gestellt, wofür hiemit verbindlicher Dank abgestattet sei.

Stufenfolge der Intensität gewahrt man drei Maxima der Fluorescenz, von denen das vor D liegende, welches sich an der nämlichen Stelle befindet wie der dunkelste Absorptionsstreifen weitaus das hellste ist. Im Blau und Violett ist die Fluorescenz sehr schwach, im Ultraviolett kaum bemerkbar.

2) Resorcinroth, rotbraunes Pulver, welches mit Polirstahl geglättet grünblaue Oberflächenfarbe zeigt. Die Lösung in äusserst schwach ammoniakalischem Alkohol ist prachtvoll roth gefärbt und fluorescirt mit grosser Intensität orangeroth sie ist demnach sehr ähnlich dem Naphthalinroth, dessen Fluorescenzfarbe jedoch daneben gehalten mehr in's Gelbe zieht und sonach als orange-gelb zu bezeichnen wäre. Die Fluorescenz ist selbst bei äusserster Verdünnung sowohl im Tages- als Kerzenlichte gut wahrnehmbar.

Die sehr verdünnte Lösung zeigt zwei nahe bei einander stehende fast gleichstarke dunkle Absorptionsstreifen bei 51 und 54, welche dem flüchtigen Beobachter leicht als ein einziger sich darstellen. In etwas concentrirterer Lösung, welche diese beiden Streifen zu einem tiefschwarzen Bande verschmolzen zeigt, kommen zu ihnen noch zwei weitere schwache Streifen hinzu, ein schmaler bei 60 und breiterer von 65 bis 70, dessen dunkelste Stelle bei 67,5 liegt. In noch concentrirterer Lösung erstreckt sich ein dunkles Band von 45, wo es scharf abgeschnitten beginnt, bis etwa 100, woselbst es allmählig verlaufend in das wieder heller werdende Blau sich abstuft. Das Blau wird nur schwach absorbirt.

Das Fluorescenzspectrum beginnt schwach bei 29, stark bei 33 und erstreckt sich bis 57. Es ist von zwei dunklen Streifen bei 40 und 46,5 durchsetzt und zeigt demnach drei Maxima der Helligkeit, ein schwächeres etwa bei 36. ein stärkeres bei 43,5 und ein stärkstes im Orange bei 49. Eine zweite brechbarere Partie des Fluorescenzspectrum konnte nicht wahrgenommen werden, selbst wenn die erregenden Strahlen ein blaues Glas passirt hatten.

Wurden drei rothe Gläser eingeschaltet, welche nur roth und orange bis 49 durchlassen, so erstreckte sich das Fluorescenzspectrum dennoch bis 52. Das Resorcinroth gehorcht also ebenso wie das Naphthalinroth dem Stokes'schen Gesetz nicht.

Das fluorescirende Spectrum zeigt in seiner ganzen Erstreckung orangerothe Färbung, und lässt sehr ausgeprägt das

Verhalten beobachten, auf welches Lommel¹⁾ bei dem Naphthalinroth und Eosin wiederholt aufmerksam gemacht hat, während nämlich die hellsten Stellen, welche den Maximis der Absorption entsprechen, leuchtend orangeroth gefärbt sind, erscheinen die schwächer fluorescirenden Partien um so tiefer geröthet, je schwächer die daselbst stattfindende Absorption und Fluorescenz ist, und zwar ist diese tiefe Röthung nicht nur vor dem Fluorescenzmaximum auf dessen weniger brechbaren Seite, sondern namentlich auch im brechbareren Theile des Spectrums, wo die Fluorescenz sehr schwach ist, wahrzunehmen. Diese Erscheinung rührt daher, dass an den schwach absorbirten Stellen die erregenden Strahlen in grössere Tiefe dringen und die erregten entsprechend aus grösserer Tiefe kommen, und darum durch die von der Flüssigkeit auf sie ausgeübte Absorption der brechbaren gelben Strahlen mehr oder weniger beraubt sind.

Blickt man von oben in den Trog, so sieht man in bekannter Weise infolge der nach ihrer Absorptionsfähigkeit verschiedenen Tiefe des Eindringens der Strahlen gleichsam ein auf dem hellen Grunde des Fluorescenzlichts entworfenes dunkles Bild der Absorptionscurve. Dieses von oben gesehene Fluorescenzlicht zeigt aber überall den nämlichen scharlachrothen Farbenton, weil an allen Stellen das Fluorescenzlicht die gleiche Dicke der Flüssigkeitsschicht von unten nach oben durchlaufen hat und daher überall gleichmässig der Absorption unterlag.

3) Das Nitrobromfluoresceïn natrium oder Safrosin bildet ein braunrothes Pulver, das unter dem Polirstahl grünen Metallglanz annimmt. Die gelbrothe alkoholische Lösung zeigt eine sehr lebhaft selbst bei grosser Verdünnung auffallende gelblichgrüne Fluorescenz.

Im Absorptionsspectrum der sehr verdünnten Lösung gewahrt man einen von 66 bis 72 der Bunsen'schen Scala reichenden Streifen, dessen dunkelste Stelle auf 69 fällt. Bei geringerer Verdünnung kommt ein zweiter Streifen zum Vorschein, der von 81 bis 90 geht und etwa bei 86 am dunkelsten ist, während jener erste von 64—74 verbreitert erscheint. Eine concentrirtere lässt noch immer beide Streifen erkennen, nur nimmt deren Breite zu, und der erste erscheint an der weniger brechbaren Grenze

1) Lommel, Pogg. Ann. 159 p. 518. 1876; 160 p. 82 1877; Wied. Ann. 10 p. 638. 1880.

verwaschen. Er beginnt nämlich schwach bei 60, stark bei 61 und reicht bis 76; der zweite erstreckt sich von 80 bis 91, von wo an das Blau wieder ziemlich sichtbar ist. Das brechbarere Ende dagegen wird absorbiert und erscheint völlig dunkel vom Theilstrich 140 an.

Das Fluorescenzspectrum beginnt schwach bei 33, stärker bei 35, reicht bis 75, und lässt innerhalb dieser Strecke zwei Maxima der Helligkeit bei 44 und 61,5, letzteres als das hervorragendere erkennen. Eine zweite lichtschwächere blauviolette Partie des Fluorescenzspectrum zieht sich von 90 bis 155 hin mit einem Maximum der Lichtstärke bei 140; sie wird durch die blauen und violetten Strahlen verhältnissmässig stärker erregt als jene erste Partie, und tritt daher besonders deutlich hervor, wenn erregendes Licht durch ein blaues Glas gegangen ist. Die von diesen blauen Strahlen hervorgerufene und mit freiem Auge beobachtete und daher unzerlegte Fluorescenzfarbe erscheint wegen des verhältnissmässigen Zurücktretens jener ersten Partie des Fluorescenzspectrum nicht mehr grün, sondern gelbweiss, wenn das erregende Licht mittels einer Linse auf der Flaschenwand concentrirt wird.

Im fluorescirenden Spectrum des Safrosins erscheint die stärkste Fluorescenz etwas vor E und leuchtet sehr intensiv mit gelbgrüner Farbe; ein zweiter sehr schwacher ebenfalls gelbgrüner Streifen liegt kurz vor F. Hinter F wird die Fluorescenz schwächer und gelbbraun und erstreckt sich mit dieser Farbe noch weit ins Ultraviolett.

4) Methyleosinkalium bildet im festen Zustand kleine parallelepipedische Krystalle, welche unter dem Mikroskop anscheinend als klinorhombische Prismen sich darstellen, deren Basisflächen mit grüner Oberflächenfarbe glänzen, während die Seitenflächen die braunrothe Körperfarbe zeigen. Die orangegelbe weingeistige Lösung ist mit starker hellgrüner Fluorescenz begabt.

Eine sehr verdünnte Lösung zeigt in ihrem Absorptionsspectrum einen dunkeln von 65 bis 70 reichenden Streifen, dessen Maximum bei 67 liegt; in etwas concentrirterer Lösung erscheint derselbe verbreitert, und ein zweiter kommt zwischen 80 und 90 zum Vorschein, dessen dunkelste Stelle bei 85 liegt. Die Streifen verbreitern sich bei wachsender Concentration noch mehr und verschmelzen endlich zu einem einzigen dunkeln Band,

welches von 56,5, wo es scharf abgeschnitten beginnt, völlig schwarz bis 110 reicht, um dort sich etwas aufzuhellen, aber bei 130 wieder in völlige Dunkelheit überzugehen.

Das Spectrum des Fluorescenzlichts besteht auch hier aus zwei Theilen, deren erster schwach bei 33, stärker bei 35 anhebt und sich bis 63,5 erstreckt; es hat ein lichtstarkes Maximum bei 57,5 und einen dunkeln Streifen bei 54,5 aufzuweisen, vor welchem noch ein zweites Maximum im Roth bei 48 existirt, welches jedoch bedeutend lichtschwächer ist als das erste. Der zweite weniger helle blauviolette Theil des Fluorescenzspectrums reicht von 100 bis 160, und erhebt sich etwa bei 145 zu einem Maximum der Helligkeit. Diese Partie wird besonders deutlich wahrgenommen bei Einschaltung eines blauen Glases, indem dieselbe durch blaues Licht in verhältnissmässig grösserer Lichtstärke hervorgerufen wird als jene erste Partie. Auf das Vorhandensein eines solchen zweiten brechbareren Theils im Fluorescenzspectrum kann man schon bei Beobachtung mit freiem Auge dadurch aufmerksam werden, dass die Fluorescenzfarbe bei Erregung mit blauem Licht wegen des vergleichweisen Zurücktretens der weniger brechbaren Partie einen andern Farbton zeigt, als wenn weisses Licht angewendet wird. Die im letztern Falle hellgrüne Fluorescenz des Methyleosinkaliums zieht in der That, wenn man das erregende Licht durch blaues Glas gehen lässt, mehr ins Weissliche.

Das fluorescirende Spectrum besitzt ein hellgelbgrünes erstes Maximum vor E, welches nach beiden Seiten hin in Bräunlichgrün übergeht. Ein zweiter mehr grünlicher und lichtschwächerer Streifen reicht bis F; die Fluorescenz im Blau ist schwach schmutzig-bräunlichgrün und erstreckt sich gegen das violette Ende wieder etwas anwachsend, mit diesem Farbenton noch weit ins Ultraviolett.

5) Das Nigrosin stand als schwarzes Pulver zu Gebot, welches unter dem Polirstahl einen röthlichweissen Glanz annahm. Die alkoholische Lösung erscheint schon bei mässiger Concentration blauschwarz und völlig undurchsichtig. Die Fluorescenzfarbe, welche im diffusen Tageslichte kaum, im Sonnenlichte sehr deutlich zu sehen ist, kann als düster rothbraun, und wenn man das Sonnenlicht mittelst einer Linse auf der Flaschenwand concentrirt, als schmutzig orange bezeichnet werden. Lässt man das erregende Sonnenlicht durch ein blaues

und ein violettes Glas gehen, so zeigt der Lichtfleck auf der Flaschenwand eine nahezu weisse etwas ins Olivengrüne spielende Fluorescenz. Man hat also in diesem Falle das bemerkenswerthe Schauspiel eines schwarzen Körpers, welcher weiss fluorescirt.

Auf Absorption untersucht, lässt eine sehr verdünnte Lösung nur bei angestrongter Aufmerksamkeit einen schwachen etwas verwaschen aussehenden Streifen von 53—57 erkennen, dessen dunkelste Stelle etwa bei 56 liegt. Eine etwas stärkere Lösung, in welcher dieser Streifen schwach bei 50 beginnt, dann allmählig bis zur dunkelsten Stelle 56 anwächst, um dann ziemlich scharf bei 57 zu endigen, zeigt noch einen zweiten äusserst schwachen Streifen von 70 bis 72. Eine noch stärkere Lösung zeigt das ganze Spectrum fast gleichmässig verdunkelt und den ersten Streifen ganz schwarz in der Ausdehnung von 40 bis 60, während der zweite Streifen sich nur wenig dunkler von dem benachbarten dunkeln Grunde abhebt.

Das durch weisses Licht erregte Fluorescenzspectrum zerfällt in zwei Partien von sehr ungleicher Intensität, deren erste sich von 25 bis 58 erstreckt, wo eine ganz dunkle Stelle vorhanden ist, und deren zweite ungleich lichtschwächere von 58 bis 160 reicht. Die erste Partie zeigt ein schwächeres Maximum bei 46, ein sehr starkes Maximum bei 53, von wo die Lichtstärke noch bis 56 ziemlich gross bleibt. Bei Erregung mit violettem (durch ein blaues und ein violettes Glas gegangenen) Licht gewahrt man dieselben beiden Theile des Fluorescenzspectrum, nur ist der erste, obgleich immer noch intensiver als der zweite, doch verhältnissmässig viel lichtschwächer wie vorhin, während der zweite an Lichtstärke nichts eingebüsst zu haben scheint und etwa bei 70 ein Maximum aufweist. Aus diesen Resultaten der prismatischen Zerlegung erklärt sich zur Genüge das orangefarbene Fluorescenzlicht bei weissem, das nahezu weisse bei violettem erregenden Licht.

Im fluorescirenden Spectrum nimmt die Fluorescenz etwa bei C $\frac{1}{2}$ D mit braunrother Farbe ihren Anfang, ein starker orangegelber Streifen tritt hinter D auf, welchem ein schwächerer, aber sehr deutlicher, braunrother Streifen etwas vor E folgt. Dieser zweite helle Fluorescenzstreifen fällt sofort in die Augen, während der entsprechende dunkle Streifen im Absorptionsspectrum nur schwer zu entdecken ist. und in der That auch erst

entdeckt wurde, nachdem durch diesen hellen Fluoreszenzstreifen die Aufmerksamkeit auf ihn gelenkt war. Es stimmt dieses Verhalten mit einer bereits von Lommel¹⁾ am Chamäleinblau gemachten und auch theoretisch erklärten Beobachtung überein.

Im Blau und Violett ist die Fluorescenz sehr schwach rothbraun und geht im äussersten Violett und im Ultraviolett in eine schmutzig olivengrüne Farbe über. Sieht man von oben in den Trog herein, so sind auch hier beide Absorptionsmaxima an dem entsprechend weniger tiefen Eindringen des Fluoreszenzlichts sehr gut zu unterscheiden.

Stellen wir nun aus den bisherigen Beobachtungsergebnissen für jeden der beschriebenen Stoffe die Maxima der Absorption mit den Maximis der Fluorescenz zusammen und ordnen nach aufsteigender Reihenfolge der Brechbarkeit, so erhalten wir folgende Uebersicht:

	Maximum des Fluoreszenzlichts:	Maximum der Absorption:
Resorcinblau	42	45,5
Resorcinroth	49	53
Nigrosin	53	56
Methyleosinkalium	57,5	67
Nitrobromfluoresceïnatrium (Safrosin).	61,5	69

II.

Das Stokes'sche Gesetz.

Schon die Analogie der beobachteten Fluoreszenzspectren mit früher beschriebenen lässt vermuthen, dass das Resorcinroth zur ersten, die übrigen vier Substanzen zur dritten Klasse der fluorescirenden Körper gehören, und dass sonach allen fünf Substanzen, den letzteren wenigstens in der minder brechbaren Partie ihres Fluoreszenzspectrums, Fluorescenz erster Art eigen ist.

1) Lommel, Pogg Ann. 160 p. 79. 1877; Wied. Ann. 10 p. 635 1880

Um diese Vermuthung zu prüfen, musste das durch die verschiedenfarbigen homogenen Strahlen des Spectrums hervorge-rufene Fluorescenzlicht spectroscopisch untersucht werden.

Ich bediente mich hiezu als der unmittelbarsten einer von Lommel ¹⁾ beschriebenen Methode. In die Vorderwand eines seitlich offenen geschwärtzten Kastens ist ein 9 Cm. im Durchmesser haltendes Rohr eingesetzt, welches vorn durch einen Schieber mit verstellbarem Spalt verschlossen ist. In der Ebene dieses Schiebers wurde mittelst einer achromatischen Linse und eines grossen vollkommen fehlerfreien (von Hofmann in Würzburg gefertigten) Prismas aus Thalliumglas ein scharfes Spectrum entworfen, wozu das Sonnenlicht von einem Uhrwerkhe-liostaten durch einen 2 Mm. weiten Spalt in das völlig verdunkelte Zimmer geworfen wurde. Durch den $\frac{1}{2}$ Mm. breiten Spalt des Schiebers konnten nun, indem man diesen entsprechend verschob, beliebige homogene Strahlen in den Kasten gelassen werden, wo sie durch eine Linse von 16 Cm. Brennweite auf der in einer weissen Glasflasche enthaltenen Flüssigkeit nahezu streifend concentrirt wurden. Der fluorescirende Lichtfleck wurde durch ein Spectroscop, dessen Spaltrohr durch die mit schwarzem Tuch verhängte Seitenöffnung des Kastens in diesen hineinragt, analysirt.

Bei Anwendung eines einzigen Prismas fällt allerdings auf den Schieber ausser den homogenen Farben des Spectrums auch noch unzerlegtes weisses Licht, welches von dem Prisma diffus ausstrahlt. Mit Hilfe eines zweiten Prismas könnte man nun in bekannter Weise ein vollkommen reines particelles Spectrum entwerfen. Ich verschmähte jedoch die Hinzunahme eines zweiten Prismas, einmal, um den dadurch nothwendig herbeigeführten Lichtverlust zu vermeiden, hauptsächlich aber, weil ich die Methode mit nur einem Prisma für vollkommen einwurfsfrei halte, indem sie die Controle für die Richtigkeit ihrer Resultate in sich selbst trägt. Man kann sich nämlich leicht überzeugen, dass die geringe Menge diffusen weissen Lichtes, welches durch den engen Schieberspalt in den Kasten dringt, nicht im Stande ist, eine durch das Spectroscop wahrnehmbare Fluorescenz hervorzurufen. Denn dreht man das Prisma ein wenig, so dass das jetzt stärker abgelenkte Spectrum neben den Spalt fällt, so

1) Lommel, Pogg. Ann. 159 p. 520. 1876.

dringt durch diesen kein Spectrallicht mehr in den Kasten, wohl aber noch ebenso gut wie vorher das vom Prisma ausgestrahlte diffuse Licht; man sieht aber in diesem Falle kein Fluorescenzlicht. Und wenn man z. B. beobachtet, dass beim Naphthalinroth das gelbe Licht, welches dem Theilstrich 50 entspricht, ein von 33 bis 57 reichendes Fluorescenzspectrum erzeugt, während das rothe Licht bei 40 gar keine Fluorescenz hervorruft, so ist durch die letztere Beobachtung unwiderleglich bewiesen, dass jenes Fluorescenzspectrum und insbesondere auch sein brechbarer Theil von 50 bis 57 in der That durch Licht von der Brechbarkeit 50 erregt worden ist, und nicht etwa durch diffuses weisses Licht, welches ja, wenn man dem Schieber die Stellung gibt, dass das Roth von 40 einfällt, ganz in gleicher Weise vorhanden ist und demnach auch die nämliche Fluorescenz erregen müsste.

Man kann bei Anwendung dieser Methode das erregende Licht gleichzeitig mit dem Fluorescenzlicht beobachten. Vermöge der an der Glaswand der Flasche erfolgenden diffusen Zurückwerfung des einfallenden Lichts erscheint es nämlich als schmaler heller Streifen im Gesichtsfeld des Spectroscops, und zwar innerhalb des Fluorescenzspectrums, wenn die Fluorescenz erster Art ist und der erregende Strahl dem kritischen Gebiet (s. oben Einleitung) angehört. Man kann es aber auch gesondert untersuchen, wenn man das einfallende Licht auf einem der Flasche aufgeklebten weissen Papierstreifen auffängt, den man durch eine geringe Drehung der Flasche an Stelle des Lichtflecks bringt.

Das Resorcinroth verhält sich dem Naphthalinroth sehr ähnlich und ist ebensowenig wie dieses dem Stokes'schen Gesetz unterworfen. Erregt man z. B. mit Licht vom Theilstrich 50 (D), so ist das ganze Fluorescenzspectrum von 30 bis 56 sehr hell und schön zu sehen, und bleibt immer schwächer werdend und von beiden Enden her sich verkürzend noch sichtbar, wenn man durch Verschieben des Spaltes das erregende Licht bis 47 herabgehen lässt, wo die Fluorescenz aufhört. Tiefer gelegene Strahlen erregen gar nicht mehr. Das Resorcinroth gehört demnach zur ersten Klasse der fluorescirenden Körper.

Beim Resorcinblau reichte das Fluorescenzspectrum, wenn das erregende Licht dem Theilstrich 40 entsprach, von 28 bis 45,

wurde dieses bei 39 genommen, so ging das Fluorescenzlicht von 30 bis 43. Licht von der Brechbarkeit 37 dagegen erregte keine Fluorescenz mehr.

Der erste rothe Theil des Fluorescenzspectrums gehorcht also dem Stokes'schen Gesetze nicht. Der zweite grüne Theil wurde wegen seiner sehr geringen Lichtstärke nicht mit Spectrallicht untersucht. Der Umstand aber, dass, wie oben bereits erwähnt, durch rothe Gläser gesiebtes Licht zwar jene rothe Partie des Fluorescenzspectrums stark hervorruft, diese grüne aber nicht, lässt keinen Zweifel, dass diese letztere der Stokes'schen Regel unterworfen ist, und dass sonach das Resorcinblau zur dritten Klasse der fluorescirenden Körper gerechnet werden muss.

Dasselbe gilt von den folgenden drei Körpern.

Beim Safrasin z. B. rief Licht von der dem Theilstrich 59 entsprechenden Brechbarkeit den ersten Theil des oben beschriebenen Fluorescenzspectrums bis etwa 70 deutlich sichtbar hervor, den zweiten jedoch nicht. Bei 54 zeigte sich keine Fluorescenz mehr. Violettes Licht von der Brechbarkeit 140 erregte den ersten Theil des Fluorescenzspectrums schwach, den zweiten jedoch nur bis 140.

Beim Methyleosinkalium. erregten die Lichtarten von 63 bis 56 herab den ersten Theil des Fluorescenzspectrums bis 63, den zweiten aber nicht. Rothcs Licht erwies sich als unwirksam.

Wurde auch der zweite Theil durch höher brechbare Strahlen hervorgerufen, so reichte derselbe höchstens nur bis zum erregenden Lichte hinauf.

Auch bei Nigrosin rief Licht von 55 bis 50 herab die erste Partie des Fluorescenzspectrums bis 56 hervor, nicht aber die zweite, welche sich überhaupt der Stokes'schen Regel gehorsam zeigte.

Es ist durch diese Versuche somit erwiesen, dass alle fünf Substanzen, das Resorcinroth durchaus, die vier übrigen im ersten Theil ihres Fluorescenzspectrums, Fluorescenz erster Art zeigen, und dass sonach jener Körper in die erste, letztere in die dritte Klasse der fluorescirenden Substanzen sich einreihen

III.

Der Widerstandscoefficient.

Nach den obenerwähnten theoretischen Anschauungen über den Vorgang der Fluorescenz erster Art besteht zwischen r und p , den mit 2π multiplicirten Schwingungszahlen für das Maximum des Fluorescenzlichts und das Maximum der Absorption, die Beziehung

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

wenn k den Widerstandscoefficienten bezeichnet, der als Maass für die hemmende Kraft angesehen werden kann. Hieraus ergibt sich derselbe:

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

oder da

$$p = \frac{2\pi v}{\lambda_0} \text{ und } r = \frac{2\pi v}{\lambda_1}$$

ist, wenn v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts im leeren Raum, λ_0 die Wellenlänge des Absorptionsmaximums und λ_1 die dem Maximum des Fluorescenzlichts entsprechende Wellenlänge bezeichnet:

$$k = 2\pi v \sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_1^2}},$$

d. h. der Widerstandscoefficient ist proportional der Quadratwurzel aus der Differenz der reciproken Quadrate jener beiden Wellenlängen.

Da diese Wellenlängen gemessen werden können, ist der Werth des Widerstandscoefficienten der Beobachtung zugänglich, und es erschien nicht ohne Interesse, die Ermittlung desselben zu versuchen. Ich habe daher nicht nur an den oben beschriebenen fünf Substanzen, sondern auch an einer Reihe schon länger bekannter Körper, welche Fluorescenz erster Art zeigen, diese beiden charakteristischen Wellenlängen bestimmt.

Hiezu diente ein Meyerstein'sches Spectrometer, welches die Winkel bis auf 20 Sekunden abzulesen gestattete, und ein Glasgitter, dessen Constante e (der Abstand zweier benachbarter Gitterstriche), durch eine Reihe von Beobachtungen der Natrium-

linie, deren Wellenlänge zu 0,00058878 Mm. angenommen wurde, ermittelt und gleich 0,0078336 Mm. gefunden wurde.

Die Bestimmung der Wellenlänge des Absorptionsmaximums bot keine sonderliche Schwierigkeit dar. Während die von dem Lichte eines Argandbrenners durchstrahlte sehr verdünnte Lösung sich vor dem Collimatorsplatt befand, konnte auf die in den Beugungsspectren zu beiden Seiten des Spaltbildes auftretenden dunkeln Streifen gut eingestellt werden.

Schwieriger war die Einstellung auf das Maximum in den Beugungsspectren des Fluorescenzlichts, wurde jedoch durch einen anfangs zufälligen, später mit Absicht benutzten Umstand wesentlich erleichtert. Der Spiegel des Heliostaten, welcher das erregende Sonnenlicht zuführte, war nämlich etwas staubig, was zur Folge hatte, dass das auf der Flaschenwand durch eine Linse entworfene und möglichst streifend aufgefangene Sonnenbildchen von einem lichtschwächeren Hofe umgeben war. Das von diesem hervorgerufene Fluorescenzlicht war nun so schwach, dass in seinem Beugungsspectrum nur die Stelle des Maximums deutlich gesehen werden konnte, so dass über und unter dem hellen und vollständigen Beugungsspectrum, welches der Lichtfleck selbst lieferte, an der Stelle des Maximums ein heller Streifen hervorragte, der dieselbe hinlänglich markirte, um das Fadenkreuz auf sie einstellen zu können. Es wurden nur die Spectren erster Ordnung zu beiden Seiten des Spaltbildes benutzt, weil diejenigen höherer Ordnung zu lichtschwach waren, und die Wellenlänge λ aus dem beobachteten Beugungswinkel ψ mittels der Formel

$$\lambda = e \sin \psi$$

berechnet.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der zweiten und dritten Columne der folgenden Tabelle aufgeführt, auf 0,001 Mm. als Einheit bezogen.

Namen der Substanzen	Wellenlängen vom		k
	Maximum des Fluorescenzlichts	Absorptions- maximum	
Chlorophyll	0,672	0,665	1,00
Chamäleingrün	0,640	0,634	1,35
Chamäleinblau	0,576	0,569	1,68
Nigrosin	0,581	0,573	1,80
Chamäleinroth	0,575	0,567	1,82
Resorcinblau	0,624	0,612	1,93
Resorcinroth	0,595	0,584	2,06
Fluoranilin	0,571 *	0,559 *	2,28
Naphthalinroth	0,593	0,571	2,92
Safrosin	0,552	0,533	2,98
Brasilëin mit Soda	0,570	0,546	3,18
Purpurin in Aether	0,544	0,522	3,19
Purpurin in Alaun	0,572	0,546	3,41
Eosin	0,543	0,518	3,58
Fluorescëin	0,517	0,495	3,64
Methyleosinkalium	0,566	0,535	3,86
Uranglas	0,535	0,497	4,65

Die mit * bezeichneten Werthe für das Fluoranilin, das mir nicht zu Gebote stand, sind aus den spectroscopischen Beobachtungen Lommels¹⁾ durch Interpolation hergeleitet.

Die letzte Columne enthält die Werthe des Widerstandscoefficienten k, auf den kleinsten unter ihnen, nämlich denjenigen des Chlorophylls, als Einheit reducirt. Nach den aufsteigenden Werthen der Grösse k sind die Substanzen geordnet.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich zunächst, dass im allgemeinen der Werth von k um so grösser ist, je grösser die Brechbarkeit des Absorptionsstreifens und des Fluorescenzmaximums sich erweist.

Besonders bemerkenswerth ist, dass Substanzen, die einan-

1) Lommel, Wied. Ann. 3 p. 280. 1878.

der chemisch nahe stehen, ungeachtet der grossen Unterschiede in den von ihnen dargebotenen Fluorescenzerscheinungen auch in dieser Reihenfolge benachbarte Stellungen einnehmen, wie die Chamäleinlösungen, die Resorcinderivate, die Pupurinlösungen und die Fluorescëingruppe: Eosin (Tetrabromfluorescëinatrium), Fluorescëin und Methyleosinkalium. Die ohnehin sich aufdrängende Anschauung, dass die Lichtemission der fluorescirenden Körper von dem chemischen Aufbau ihrer Moleküle abhängt, findet also auch in diesen Zahlenwerthen eine Stütze.

Zum Schlusse fühle ich mich gedrungen, Herrn Professor Lommel für die vielfache Anregung und Unterstützung, welche mir derselbe bei Durchführung der vorliegenden Arbeit zu Theil werden liess, gebührenden Dank abzustatten.

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): Lommel Eugen von

Artikel/Article: [I. Ueber einige neue fluorescirende Substanzen. 133-147](#)