Ueber die Fluorescenz von Lösungen.

Von Osc. Knoblauch.

A) Die Fluorescenz einer Lösung ist bekanntlich ausser von der gelösten Substanz sowohl von der Concentration der Lösung als der Natur des Lösungsmittels abhängig. Quantitative Messungen dieser Abhängigkeit fehlen noch fast gänzlich,[1]) ich habe daher photometrisch die Fluorescenz von Eosinnatrium, Magdalarot und Fluoresceïn in verschiedenen Lösungsmitteln nnd bei verschiedener Concentration bestimmt. Ausserdem habe ich die Fluorescenzhelligkeit gleich concentrierter Lösungen von Fluoresceïnlithium bezw. Petroleum in verschiedenen Lösungsmitteln mit einander verglichen.

Die Concentrationen und die Längen der die Lösungen enthaltenden Tröge waren so gewählt, dass alle in dem auffallenden Lichte enthaltenen Strahlen, welche Fluorescenz zu erregen im Stande waren, von der Lösung auch absorbiert wurden. Alsdann ist die Quantität des erregenden Lichtes in verschiedenen Lösungen die gleiche, nämlich gleich der Gesammtheit der erregungsfähigen Strahlen, und aus der im Photometer beobachteten Fluorescenzhelligkeit lässt sich direkt das „Fluorescenzvermögen" des gelösten Körpers in den verschiedenen Lösungen berechnen, ohne dass durch Absorptionsbestimmungen die Quantität des von der Lösung absorbirten und die Fluorenscenz erregenden Lichtes bestimmt zu werden brauchte. Vorausgesetzt ist dabei, dass das Absorptionsgebiet des fluorescierenden Körpers in verschiedenen Lösungsmitteln die gleiche spectrale Ausdehnung besitzt, und nur innerhalb solcher Grenzen verschoben ist, dass die Energie des erregenden Lichtes innerhalb desselben in allen Lösungsmitteln als gleich gross betrachtet werden kann.

1) B. Walter, Wied. Ann. **34**. p. 316. 1888 und **36**. p. 502 und 518. 1889.

Zur Helligkeitsbestimmung wurde ein Glan'sches Photometer benutzt; die Fluorescenz wurde erregt durch einen Linnemann'schen Zirkonbrenner. Als Vergleichslichtquelle zur photometrischen Bestimmung diente Licht, welches (ebenfalls vom Zirkonbrenner ausgehend) an weissem oder schwarzem Papier diffus nach dem Vergleichsprisma des Photometers reflektiert wurde. Bei dieser Versuchsanordnung fanden die event. Intensitäts-Schwankungen des erregenden Lichtes und des Vergleichslichtes in gleicher Weise statt, sodass es nicht nötig war, dieselben zu berücksichtigen.

Eine Voruntersuchung über die Abhängigheit der Fluorescenzhelligkeit von der Intensität des erregenden Lichtes ergab, dass in der That, wie man allgemein annimmt, Proportionalität zwischen beiden besteht, wenn man die Helligkeit des Zirkonbrenners durch eingeschaltete Rauchgläser bis auf $^1/_7$ der ursprünglichen Intensität schwächt.

Im Folgenden sind einige der erhaltenen Beobachtungsresultate zusammengestellt[1]) und zwar in der Weise, dass für die untersuchten Substanzen die Lösungsmittel nach der Fluorescenzhelligkeit geordnet sind, welche die Körper bei gleicher Concentration, in ihnen gelöst, zeigen. Dabei soll die Bezeichnungsweise z. B. Methylalkohol > Aethylalkohol aussagen, dass die Fluorescenz des betreffenden Körpers im ersteren Lösungsmittel heller ist als im zweiten

1) Eosinnatrium:

Methylalcohol > Aethylalcohol > Amylalcohol > Gelatine > Glycerin > Wasser.

2) Magdalarot (alle Lösungen enthielten 10% Aethylalcohol):

Methylalcohol > Aethylalcohol > Amylalcohol > Chloroform > Benzol = Toluol.

3) Fluoresceïn:

Glycerin > Amylalcohol > Aethylalcohol > Methylalcohol.

---

1) Ich verzichte auf die genauere Angabe der Versuchsanordnung, der Einzelheiten der erhaltenen Resultate, des Zahlenmaterials derselben und einer absoluten Bestimmung der Fluorescenzintensität, da ich demnächst über die Beobachtungen in Wiedemanns Annalen der Phys. u. Chem. zu berichten gedenke.

4) Fluoresceïnlithium:

Methylalcohol > Aethylalcohol > Glycerin > Wasser > Amylalcohol.

5) Petroleum:

Benzol > Aether > Amylalcohol > Aethylalcohol > Methylalcohol.

B) Wenn auch aus dieser Zusammenstellung hervorzugehen scheint, dass die Fluorescenzhelligkeit, welche ein Körper in einem Lösungsmittel zeigt, in keinem einfachen Zusammenhange mit der Natur des Lösungsmittels steht, indem die Reihenfolge derselben in der Tabelle keineswegs für alle untersuchten Körper die gleiche ist, so lässt sich ein solcher Zusammenhang doch auffinden.

Die Fluorescenzhelligkeit i_f kann man nach E. Wiedemann[1]) durch den Ausdruck darstellen $i_f = \frac{AJ}{b}$, wo A einen constanten Factor (den Bruchteil der einfallenden Energie, welcher in der Zeiteinheit in Leuchtschwingungen verwandelt wird), J die Intensität des auffallenden Lichtes und b die sog. Abklingungsconstante bezeichnet, welche ein Mass für die Schnelligkeit abgiebt, mit welcher die Luminescenzschwingungen abklingen.

Diese Gleichung gilt für jedes einzelne fluorescierende Molecül, wir können sie aber auch auf eine grössere Anzahl derselben, wie wir sie z. B. in Lösungen vor uns haben, ausdehnen. Um Schlüsse über das „Fluorescenzvermögen“ des einzelnen Molecüles desselben Körpers unter verschiedenen Umständen, etwa in verschiedenen Lösungsmitteln, zu ziehen, hat man die Fluorescenzhelligkeit gleich concentrirter Lösungen zu vergleichen. Die mit dem Photometer bestimmte Fluorescenzhelligkeit derselben berechtigt jedoch nur unter besonderen Verhältnissen einen Schluss auf das Fluorescenzvermögen des einzelnen Molecüles, nämlich nur dann, wenn der moleculare Bau desselben in allen Lösungsmitteln der gleiche ist.

Wenn wir dies gegebenen Falles bei einem Nicht-Electrolyten annehmen können, giebt die Fluorescenzhelligkeit direct ein Mass für das Fluorescenzvermögen.

---

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 37. p. 191. 1889.

Dies ist jedoch nicht der Fall bei den Electrolyten, bei denen wir nach der Theorie der electrolytischen Dissociation in den Lösungen mehr oder minder einen Zerfall in Jonen anzunehmen haben. Für die nur im gelösten und zwar dissociierten Zustande fluorescierenden Electrolyte, ist bei gleicher Concentration die Anzahl fluorescierender Atomcomplexe in verschiedenen Lösungsmitteln nicht die gleiche, sie hängt vielmehr mit dem Dissociationsgrade zusammen. Man kann somit aus der photometrisch bestimmten Fluorescenzhelligkeit der Lösung eines solchen Electrolyten nur unter Berücksichtigung der Anzahl fluorescierender Atomcomplexe, also des Dissociationsgrades, einen Schluss auf das Fluorescenzvermögen des einzelnen fluorescierenden Jons machen.

Da der Dissociationsgrad in Beziehung steht zu der Dielectricitätsconstante (D. C.) des Lösungsmittels [1]), so ergiebt sich hieraus ein Einfluss der D. C. auf die Fluorescenz des gelösten Electrolyten, welcher die Fluorescenzintensität der gesammten Lösung durch Vergrösserung der Zahl fluorescenzfähiger Jonen desto mehr verstärkt, je grösser die D. C. des Lösungsmittels ist. Dieser Einfluss der D. C. ist bei verschiedenen Electrolyten verschieden gross, da die dissociierende Wirkung eines Lösungsmittels von der speciellen Natur des Electrolyten abhängig ist.

Bei sehr vielen Körpern ist der Einfluss des Lösungsmittels von massgebender Bedeutung, indem bei vielen, im festen Zustande fluorescirenden Körpern diese Fähigkeit völlig in der Lösung verloren geht, bei anderen wiederum das in festem Zustande nicht vorhandene Fluorescenzvermögen erst in der Lösung beginnt. Diese Substanzen scheinen in den meisten Fällen Electrolyte zu sein, sodass nach der Dissociationstheorie i. Allg. die ersten nur im nichtdissociierten, die letzten nur im dissociierten Zustande fluorescenzfähig wären [2]).

C) Die Verschiedenheit des Fluorescenzvermögens in verschiedenen Lösungsmitteln erklärt sich aus den verschiedenen Werten der Abklingungsconstante b. Dieselbe hängt u. A. ab von

1) W. Nernst, Gött. Nachr. Nr. 12 p. 491. 1893.

2) Vgl. K. Noack, Verzeichniss fluoreszierender Substanzen nach der Farbe des Fluoreszenzlichtes geordnet mit Literaturnachweisen. Marburg 1887.

der grösseren oder kleineren Beweglichkeit der fluorescierenden Molecüle in den verschiedenen Lösungsmitteln; ausserdem ergiebt die Anwendung der electromagnetischen Lichttheorie auf die Fluorescenzerscheinungen einen Zusammenhang der Abklingungsconstante mit der Dielectricitätsconstante des Lösungsmittels.

Nach dieser Theorie haben wir uns den Vorgang der Fluorescenz als einen electrischen Schwingungszustand irgend welcher Art auf den Molecülen zu denken. So können wir z. B. diese Schwingungen als Schwingungen der electrischen Valenzladungen auffassen, welche wir den Atomen ohnehin beilegen müssen, um die Erscheinungen der Electrolyse zu erklären.

Ebert[1]) hat die Berechtigung der Annahme, dass das Leuchten eines Körpers auf den Schwingungen seiner Valenzladungen beruhe, genauer begründet und speciell für die durch Kochsalz gefärbte Bunsenflamme gezeigt, dass diese Annahme zu Resultaten führt, welche numerisch mit den aus der Beobachtung erhaltenen übereinstimmen. Dabei hat man sich jedes Natriumatom als einen Hertz'schen Oscillator vorzustellen.

Berechnet man nun in der gleichen Weise, wie dies Hertz[2]) für einen in Luft befindlichen Oscillator gethan hat, für einen in einem Dielectricum mit einer D. C. $= \varepsilon$ und einer Magnetisirungsconstante $= \mu$ befindlichen Oscillator die von demselben während der Dauer einer halben Schwingung ausgesandte Energie, so ergiebt sich dieser Energiebetrag im Verhältnis $1 : (\mu \cdot \varepsilon)^{\frac{3}{2}}$ vergrössert, falls man annehmen darf, dass die Schwingungsdauer des Oscillators unabhängig ist von dem umgebenden Dielectricum[3]).

Wenn aber demnach die ausgestrahlte Energie mit der D. C. zunimmt, so ist für ein fluorescierendes Molecül oder Jon die Abklingungsconstante b in einem Lösungsmittel desto grösser, je grösser die

1) H. Ebert, Wied. Ann. **49** p. 651. 1893.

2) H. Hertz, Wied. Ann. **36**. p. 1. 1889 und: Untersuchungen über die Ausbreitung der electrischen Kraft p. 147.

3) Falls die Schwingungsdauer in beiden Fällen nicht die gleiche bleibt, sondern im ersten Falle gleich T_1, im zweiten gleich T_2 ist, so verhalten sich die ausgestrahlten Energiemengen wie $\frac{1}{T_1^3} : \frac{(\mu \cdot \varepsilon)^{\frac{3}{2}}}{T_2^3}$ (s. p. 7).

D. C. desselben ist. Die photometrisch bestimmte Fluorescenzhelligkeit einer Lösung muss also bei gleicher Anzahl fluorescierender Molecüle oder Jonen caet. par. desto geringer sein, je grösser die D. C. des Lösungsmittels ist. Dieser bei zunehmender D. C. die Helligkeit vermindernde Einfluss des Lösungsmittels macht sich in gleicher Weise bei den Electrolyten sowohl wie bei den Nicht-Electrolyten geltend, während der obige mit wachsender D. C. die Helligkeit der Lösung verstärkende Einfluss sich auf die (nur im dissociirten Zustande fluorescierenden) Electrolyte beschränkte.

D) Aus der Dissociationstheorie einerseits und der electromagnetischen Lichttheorie andererseits ergeben sich also für die Fluorescenzhelligkeit von Lösungen die folgenden Schlüsse:

1) Die Fluorescenzhelligkeit der Lösung eines nur im dissociirten Zustande fluorescierenden Electrolyten wächst bei gegebenem Lösungsmittel mit zunehmender Dissociation. — Die Beobachtung zeigt in solchem Falle in der That stets eine Zunahme der Helligkeit mit der Verdünnung.

2) Bei Nicht-Electrolyten ist die Fluorescenzhelligkeit der Lösung bei gleicher Concentration desto geringer, je grösser die D. C. des Lösungsmittels ist. — Diese Folgerung bestätigt sich an den oben angeführten Beobachtungen des Petroleums.

3) Bei den nur im dissociirten Zustande fluorescierenden Electrolyten wirken die beiden Einflüsse der D. C. des Lösungsmittels im entgegengesetzten Sinne auf die Helligkeit der Lösung ein. Der eine Einfluss verstärkt dieselbe durch Vergrösserung des Dissociationsgrades, der andere schwächt sie durch Vergrösserung der Abklingungsconstante b. Daher ist die Fluorescenzhelligkeit nicht in einfacher Weise vom Lösungsmittel abhängig. — Dem entspricht die scheinbare Regellosigkeit, mit welcher sich die Lösungsmittel in der S. 2 gegebenen Zusammenstellung der Beobachtungsresultate anordnen.

Die Folgerungen, welche sich aus der Anwendung der Dissociationstheorie und electromagnetischen Lichttheorie auf die Fluorescenzerscheinungen ergeben, stehen also mit den erhaltenen Beobachtungsresultaten in Einklang.

E) Sowohl aus der Dissociationstheorie wie aus der electromagnetischen Lichttheorie ergiebt sich eine Abhängigkeit der Fluorescenzhelligkeit der Lösungen von der Dielectricitätsconstante des Lösungsmittels; es fragt sich, ob vielleicht die D. C. die Fluores-

cenz gelöster Substanzen nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ beeinflusst.

Stenger[1]) untersuchte die Fluorescenz und Absorption von Fluorescein, Eosin und Magdalarot in einer Reihe verschiedener Lösungsmittel. Aus seinen Beobachtungen lässt sich erkennen, dass in den weitaus meisten Fällen sowohl das Absorptionsgebiet des fluorescierenden Körpers wie der Spectralbereich seines Fluorescenzlichtes um so weiter nach dem Violett zu gelegen ist, je grösser die D. C. des Lösungsmittels ist.

Da die Fluorescenz und Absorption auf den gleichen Ursprung zurückzuführen sind (Schwingungen der Aetherhüllen in der elastischen oder electrische Schwingungen in der electromagnetischen Lichttheorie), so sind wir vielleicht berechtigt, bei der Erklärung der verschiedenen Farbe des Fluorescenzlichtes eines Körpers in verschiedenen Lösungsmitteln und der spectralen Verschiebung seines Absorptionsgebietes entsprechend der Kundt'schen Regel in all' den Fällen, in welchen diese letztere gültig ist, neben dem Brechungs- und Dispersionsvermögen des Lösungsmittels auch dessen dielectrische Polarisirbarkeit zu berücksichtigen.

---

1) F. Stenger, Wied. Ann. 28; p. 201. 1886.

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: 1892-1894

Band/Volume: 25

Autor(en)/Author(s): Knoblauch Oskar (Oscar)

Artikel/Article: Ueber die Fluorescenz von Lösungen. 146-152