Über Fluorescenz.

Von Prof. Dr. Joseph Grailich,
Custos-Adjuncten am kk. Hof-Mineralien-Cabinete.

Die Beobachtungen über Fluorescenz geschehen auf verschiedene Weise, je nachdem die Substanzen in flüssigem oder festem Zustande untersucht werden.

Bei Lösungen bediente ich mich zunächst der ursprünglichen, schon von Herschel und Brewster angewandten und von Stokes weiter ausgebildeten Methoden.

Mittelst eines Sammelglases, z. B. einer gewöhnlichen Lupe, wie sie bei mineralogischen und krystallographischen Untersuchungen jedermann zur Hand hat, wurde auf die in einer Eprouvette befindliche Flüssigkeit ein Lichtkegel gesandt, und aus der grössern oder geringern Deutlichkeit in der Färbung des Kegels auf die Intensität der Erscheinung geschlossen; diese vorläufigen Beobachtungen geschahen im hellen oder verdunkelten Zimmer; im letzteren Falle wurde die Lupe durch eine Linse ersetzt, welche in die Öffnung zum Einlassen des Lichtes angebracht ward.

Bei genaueren Untersuchungen wurden dann die in der Glaseprouvette befindlichen Substanzen ebenso behandelt, wie feste Körper.

Bei der Untersuchung fester Körper diente aber die Prüfung mittelst verschiedenfarbiger Gläser (vergl. Stokes Pg. 91, 158). Bei sehr empfindlichen Substanzen lässt sich die Fluorescenz freilich auch ohne solche erkennen; von Flussspath, von der schwefelsauren Chininlösung ist es bekannt, dass der Schiller schon unter den gewöhnlichen Umständen die Empfindlichkeit der Substanz gegen das einfallende Licht verräth. Ebenso kräftig und zum Theil noch kräftiger ist die Reaction, welche gewisse Platinsalze äussern. Hält man einen Kaliumplatincyanürkrystall vor sich, so dass das Licht von der Seite auffällt, so hat man an der dem Lichte zugewandten Stelle das kräftigste Lasurblau, während

die übrige Substanz schwach grünlich erscheint. Bringt man einen Strontiumplatincyanürkrystall in dieselbe Lage, so erscheint er zart aber entschieden violett, bei sonst farbloser Beschaffenheit. Calciumplatincyanür, Baryumplatincyanür, Natriumstrontiumplatincyanür, Kaliumbaryumplatincyanür scheinen in das intensivste Smaragdgrün zu tauchen, während ihre Körperfarbe im durchgelassenen Lichte sich als ein dem Orange näher oder ferner liegendes Gelb erweist; Natriumkaliumplatincyanür von gesättigtem Gelb, überzieht sich ebenso mit merklichem Grün. Die essigsäure Doppelverbindung von Natron und Uranoxyd von grünlich-gelber Körperfarbe, ist an allen dem einfallenden Lichte zugewandten Seiten intensiv bläulichgrün; am deutlichsten nimmt man diese Erscheinung wahr, wenn man eine Krystallsäule entzweibricht, und an dem glasigen frischen Bruchstücke in die Substanz sieht: kein Flussspath zeigt dann die Fluorescenz so reich, als diese Platincyanüre. Verschiedenfarbige Gläser machen schon bei gewöhnlichem Tageslichte, ja selbst bei Dämmerlichte die Erscheinung augenfällig; mit Hilfe eines rothen, gelben, grünen, blauen und violetten Glases, die sich erträglich zu complementären Combinationen anordnen lassen, findet man Spuren von Fluorescenz auch in heller Stube, nur ist es dann zweckmässig den Krystall auf schwarzer Unterlage zu beobachten. Zu genauerer Prüfung liess ich, um die Nothwendigkeit der Verfinsterung des Zimmers zu umgehen, eine Blechkapsel anfertigen, welche mir auch bei den sogleich zu erwähnenden Untersuchungen über die Doppelfluorescenz diene und darum etwas näher beschrieben werden soll.

Ein Cylinder von $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser und Höhe ist oben gedeckt und unten offen und trägt beiderseits an entgegengesetzten Stellen kreisrunde Auschnitte von $\frac{3}{4}$ Zoll Durchmesser. An der untern Öffnung ist ein Boden anzustecken, dessen aufwärtsgebogene Ränder den Cylinder übergreifen, so dass dieser eigentlich in dem Bodenstücke steckt. Die Ränder des Bodens sind von 10 zu 10° getheilt, der Cylinder trägt an zwei entgegengesetzten um 180° entfernten Stellen Marken, welche um 90° von der Mittellinie der beiderseitigen Kreischnitte abstehen; die innere Seite des Bodens ist geschwärzt, so wie die ganze Innenwand des Cylinders. Bei manchen Beobachtungen wurde es aber zweckmässig gefunden, eine Porzellanbiscuitplatte auf den geschwärzten Boden zu legen. In die beiden Kreisauschnitte sind Arme unter einem Winkel von c. 35° mit dem Horizonte eingelöthet, welche selbst wieder Cylinder von $1''$ Länge darstellen. An ihrem offenen Ende können Blechringe aufgesteckt werden, welche Gläser von ver-

schiedenen Farben tragen oder es wird in den einen ein Nicol'sches Prisma oder eine dichroskopische Lupe eingeschoben. Die Decke des Cylinders hat einen kreisrunden Ausschnitt, der entweder mit einem Blechplättchen geschlossen oder durch ein farbiges Glas gedeckt werden kann.

In dieser Form ist die Kapsel Ersatz für das verfinsterte Zimmer und alle Versuche mit farbigen Gläsern können mittelst derselben angestellt werden. Die zu untersuchende Substanz wird auf den Boden, den man herabgenommen, befestigt, und falls sie krystallisirt ist, mit Hilfe der Gradeintheilung des Bodenrandes in ein beliebiges Azimuth gegen die Einfallebene eingestellt. Das Auge des Beobachters befindet sich vor dem einen Seitenarme, während durch den andern Licht auf die Substanz dringt. Da man bei dieser Art der Beobachtung die Kapsel beliebig der Sonne zuwenden kann, so erspart man den Heliostaten.

Die Beobachtungen im Sonnenspectrum wurden auch mit Hilfe dieses Apparates ausgeführt. Ein Heliostat schickte das Licht durch eine Spalte ins verdunkelte Zimmer; die Strahlen fielen auf ein Glasprisma von starkem Dispersionsvermögen, gelangten von hier auf eine Linse von grosser Brennweite und gaben in einer entsprechenden Entfernung auf einem opponirten Schirme das Spectrum mit deutlich projectirten Linien. Für die vorläufige Untersuchung reicht es hin, die Substanz entweder frei durchs Spectrum zu führen, oder hinter der Spalte eines hölzernen Schirmes zu befestigen und diesen Schirm durchs Spectrum passiren zu lassen. Bei Flüssigkeiten reicht diese Methode aus; bei krystallisirten Körpern zog ich dagegen den Gebrauch meiner Kapsel vor. In diesem Falle waren, wie sich von selbst versteht, die Gläser entfernt, und in dem einen, dem Auge zugewandten Arme das Nicol'sche Prisma oder sonst ein Analyseur oder Polariskop eingeführt. Die Bedeckung des schwarzen Bodens durch ein Biscuittäfelchen gewährt den Vortheil, beim langsamen Fortschreiten des Schirmes durch das Spectrum sogleich an der Farbe der Tafel die Stelle zu erkennen, wo man sich befindet, und die erregte Farbe mit der erregenden vergleichen zu können. Da nur selten Krystalle ohne eine Structurstörung gefunden werden, solche Structurstörungen aber nur regelmässige Reflexe und dadurch farbige Erscheinungen bedingen, so ist es um so nothwendiger, die scheinbaren Körperfarben von den echten Fluorescenzfarben zu unterscheiden.

Ausser Trübungen und Unterbrechungen in der Stätigkeit der Substanz sind es besonders die spiegelnden Zwillingsflächen, welche

Täuschungen bewirken, zumal wenn die Zwillingsflächen in günstiger Spiegellage zwischen Auge und Lichtquelle sich befinden. Beispiele solcher Störungen zeigten Strontiumplatinocyanür und Natriumplatinocyanür; beide sind farblos, scheinen aber zuweilen mit irgend einer Farbe des auffallendes Lichtes wie übergossen und doch fluorescirt ersteres erst von der Mitte an violett, letzteres überhaupt nicht. In diesem Falle ist es gut, sich durch das beiliegende Lichtbild der Spalte von der Gleichartigkeit der Farbe zu überzeugen und ein Blick in die obere Öffnung (in der Decke des Cylinders) zeigt, wie die Beleuchtung vorzüglich von der Stellung der Zwillingsflächen herrührt.

Die Krystalle erscheinen von der Stelle im Spectrum an, die Fluorescenz erregt, wie phosphorescirende, mit ihrer ganzen Substanz selbstleuchtende Körper; dieser Eindruck wird um so vollständiger hervorgebracht, da man es immer nur mit dünnen Lamellen und Stäbchen zu thun hat und die Erregung mithin nicht, wie bei Flüssigkeitsschichten von grösserer Dicke, in einiger Entfernung von der vordern Oberfläche abnimmt und endlich aufhört. Es ist natürlich vorzuziehen, mit möglichst wohlkrystallisirten Individuen zu operiren, da es sich hier nicht bloss um die Thatsache der Fluorescenz, sondern auch um die der festen Polarisation der erregten Strahlen handelt, deren Regelmässigkeit durch häufige innere Reflexe gedeckt, und endlich in der Erscheinung aufgehoben wird. — Doppelfluorescenz war bei Krystallen der nicht tesseralen Systeme zu erwarten, denn da das Licht durch die ganze Substanz erregt, also Wellen aus dem Innern entsendet werden, so muss es, den Elasticitätszuständen entsprechend, in welchen der Äther sich in solchen Krystallen befindet, in zwei Ebenen vibrirend austreten. Denn es ist dafür ganz gleichgültig, was auch immer der innere Vorgang sein mag, der der Fluorescenz zu Grunde liegt: an irgend einem Punkte im Innern wird Licht erregt, und der übrige Körper ist fortan fortpflanzendes Mittel. Es hätte darum nur Wunder nehmen können, wenn das Licht der Fluorescenz, wie es von doppelbrechenden Krystallen entsendet wird, nicht alle Eigenschaften des Lichtes besässe, das durch solche Krystalle gegangen.

Merkwürdiger ist, dass ein Dichroismus des Fluorescenzlichtes wird, der mit dem Dichroismus des Krystallkörpers bezüglich durchgelassenen Lichtes 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 Lichtes handelt.

Das Licht der Fluorescenz des Calciumplatinocyanürs vibriert senk-

recht zur Längenaxe des herrschenden Prismas, obschon Calciumplatin-cyanür smaragdgrünes Licht durchlässt, es mag parallel oder senkrecht zur Längenaxe vibriren, und obschon das auf den Krystall einfallende Licht in diesen beiden Ebenen vibriert, denn es ist gewöhnlich höchstens durch die Polarisation an dem Metallspiegel des Heliostaten und die interponirten Glaslinsen und Prismen modificirtes Licht; übrigens zeigt sich die Erscheinung schon bei einfacher Betrachtung durch die dichroskopische Lupe im Lichte der Wolken, das gewiss nicht durch seine eigene Polarisation Anlass zur einseitigen Fluorescenz der Substanz wird.

Bariumplatin-cyanür fluorescirt senkrecht zur Längenaxe kräftiger, als parallel dieser Richtung, Kaliumstrontium- und Natriumcalciumplatin-cyanür fluorescirt senkrecht zur Längenaxe mit hellem smaragdgrünem, parallel zur Axe mit etwas schwächerem, mehr bläulichem Lichte.

In allen diesen Fällen zeigen die eigentlichen Körperfarben, die man im durchgelassenen Lichte beobachtet, durchaus kein Analogon; die krystallinische Absorption ist in keinem bestimmten Zusammenhange mit der krystallinischen Fluorescenz. Dagegen scheint damit eine andere Erscheinung gesetzmässig verbunden zu sein. Der Flächenschiller bei all den oben angeführten Platinverbindungen zeigt sich stahlblau oder violett, und zwar polarisirt in einer Ebene senkrecht zur Prismenlängenaxe d. i. die Vibrationen des Flächenschillers geschehen senkrecht gegen die der vorherrschenden Fluorescenz und die Farben beider sind stets so vertheilt, dass die des Schillers rascheren Vibrationsweisen angehören, als die der Fluorescenz.

Das Licht, das fluorescirende Krystalle aussenden, ist kein homogenes, selbst wenn die erregenden Strahlen homogen wären. Wurde vor die Ocularöffnung der Kapsel ein Glasprisma gebracht, und mittelst dieses das Licht der Fluorescenz ganz analysirt, so zeigte sich immer ein mehr oder weniger ausgedehntes Spectrum, in welchen eben nur ein geringer Streifen an Intensität vorwaltete. Die Farben des Fluorescenzspectrum sind immer von der erregenden homogenen Farbe gegen Roth hin verschoben, nie wurde ein Fall von Fluorescenz beobachtet, wo die Vibrationsdauer des erregten Lichtes geringer als die des erregenden gewesen wäre; in der Fluorescenz erscheinen die Schwingungen verzögert gegenüber den Schwingungen der Fluorescenz erregenden Strahlen.

Es ist wohl nicht möglich, die Erscheinungen der Doppelfluorescenz theoretisch zu erklären, wo noch bezüglich der einfachen Fluorescenz

so viel aufzuklären ist. Man kann aber immerhin einige Schlüsse über die innere Beschaffenheit der Krystallkörper gewinnen, sobald wir das Unterscheidende zwischen einfacher und doppelter Fluorescenz näher ins Auge fassen.

Die allen Erscheinungen dieser Art gemeinsamen Grund-That-sachen sind :

1. Fluorescenz findet nur an den vom Lichte unmittelbar getroffenen Körperstellen statt ;
2. sie beginnt und hört auf mit dem Momente , wo die Bestrahlung beginnt oder aufhört ;
3. die Vibrationsdauer der Fluorescenzstrahlen ist grösser als die der Fluorescenz erregenden Strahlen ;
4. das Licht, das durch eine Reihe fluorescirender Substanzen geht, verliert endlich die Fähigkeit in dieser Substanz Fluorescenz zu erregen ; die erregenden Strahlen werden von der erregten Substanz absorbirt.

Da die Intensität durch die lebendige Kraft in der Vibration zu messen ist, und diese dem Quadrate der Amplitude direct, der Wellenlänge verkehrt proportional ist, so findet sich im dritten Satze entweder ein Verlust an lebendiger Kraft, oder eine blosser Umsetzung derselben durch Vergrösserung der Wellenlänge und Verkleinerung der Amplituden angedeutet.

Der Raum, den ein Körper einnimmt, ist erfüllt mit seinen Atomen und den sie umgebendem Äther ; die Atome gruppieren sich zu Molecülen und diese zu einem Körperganzen. In Krystallen ist die äussere Form so wie Theilbarkeit, Elasticität u. s. f. nur mittelbar durch die Beschaffenheit der Atome bedingt und insoferne diese die Formen der Molecüle bestimmen ; das eigentliche Körperelement ist das Molecül.

Die erste der oben angeführten That-sachen zeigt, dass die Fluorescenz weder durch unmittelbare Einwirkung des ausserhalb des Körpers vibrirenden Äthers auf im Körper befindlichen, noch auch durch die vibratorische Bewegung der Molecüle selbst entstehen kann. Denn wenn irgend eine vibratorische Bewegung von aussen auf den Äther im Innern des Körpers übertragen wird, so kann hiebei nach sehr einfachen Principien der dynamischen Theorie des Lichtes durchaus keine Änderung der Vibrationsdauer entstehen ; die Molecüle selbst aber müssten, sobald sie aus ihrem Gleichgewichte verrückt werden, diese Verschiebungen nach allen Seiten hin durch den Körper fortpflanzen, wie es bei der Erwärmung eines einzelnen Punktes eines Körpers stattfindet.

Die Fraunhofer'schen Linien erscheinen aber als scharfbegrenzte, bei jeder Dauer der Bestrahlung unveränderte Schattenräume; die Molecüle erfahren daher bei diesem Phänomene keine Verschiebungen.

Wo wir immer Licht entstehen sehen, überall ist der letzte Grund eine innere Bewegung der Materie, eine Verschiebung der Atome aus der Gleichgewichtslage. Es widerspricht nichts der Annahme, dass die Rückkehr in das frühere, oder der Eintritt in ein neues Gleichgewichtssystem in einer Folge oscillatorischer Bewegungen der Atome bewerkstelligt wird, dagegen sprechen alle Wärme- und Lichtphänomene dafür. Die Atombewegung ruft Bewegung im Äther hervor; im Äther verbreiten sich die Vibrationen des Atomensystems durch den ganzen Raum hin. Können durch Atombewegungen Äthervibrationen erzeugt werden, so ist auch das Umgekehrte möglich. In den Wärme-Erscheinungen, in der chemischen Wirkung des Lichtes, in der Fluorescenz geschieht diess Umgekehrte. Dafür zeugt der zweite Erfahrungssatz, dafür die im ersten Erfahrungssatze ausgeschlossenen Molecularbewegungen.

Nach dieser Vorstellungsweise stellt ein Krystall ein vierfaches Gleichgewichts-System dar, die Coexistenz einer vierfachen Elasticität. Zuerst das Gleichgewicht innerhalb der einzelnen Molecüle, welches bedingt ist durch die Beschaffenheit und Anzahl der Atome; dann das Gleichgewicht der Molecüle innerhalb des festen Körpers, den wir Krystall nennen. Die Systeme sind durchaus von einander unterschieden, sie dürfen nicht einmal analog den verschiedenen Anziehungssystemen im Weltenraume gedacht werden, da jedes Satellitensystem nur die Wiederholung des Sonnensystems im kleinen ist, und die Körper da und dort nach denselben Gesetzen und nur in Bezug auf Masse und Distanz in verschiedener Quantität den Anziehungsgesetzen unterliegen. Hier im unendlich Kleinen muss es anders gedacht werden, innerhalb des Molecüles Gleichgewicht heterogener Elemente, innerhalb des Krystallganzen Gleichgewicht gleichartiger Molecüle. Eine Ausnahme würden die bis jetzt als einfach betrachteten krystallisirten Körper, wie z. B. Jod, Schwefel, Phosphor, die Metalle etc. machen; aber es ist nach der heutigen atomistischen Theorie überhaupt nicht einzusehen, wie es Elemente in Form fester Körper, noch weniger in Form von Krystallen geben könne, wie ja auch die Verschiedenheit der Qualität der sogenannten Elemente durchaus nur als offenes Problem, nicht als Lösung einer letzten Aufgabe aufgefasst werden darf.

Dem doppelten Gleichgewichts-Systeme der Materie entspricht

verschiedene Elasticität des Äthers innerhalb des Molecüles, wo sie durch Beschaffenheit und Stellung der Atome, und innerhalb des Krystallganzen, wo sie durch die Vertheilung der Molecüle bedingt ist.

Die Doppelfluorescenz liefert einen schlagenden Beweis für die Existenz dieser zwei verschiedenen Gleichgewichtszustände. Die Krystalle zeigen sich klar, durchsichtig und nicht merklich dichroitisch im gelben, grünen und blauen Lichte; fällt daher ein Strahl gewöhnlichen Lichtes senkrecht gegen einen krystallographischen Hauptschnitt ein, so wird er beim Durchgehen in zwei polarisirte Strahlen zerlegt, und die Intensität des einen wird nicht wesentlich von der des andern unterschieden sein. Nun aber zeigt es sich, dass Fluorescenz vorzüglich diejenigen Strahlen zu erregen vermögen, deren Vibrationen senkrecht zur Prismenlängenaxe geschehen. Die Elasticität innerhalb des Molecüles muss daher nothwendig eine andere sein als ausserhalb desselben im Krystallganzen. Für die fluorescirenden Molecüle verhält sich der übrige Krystall nur als durchsichtiges Mittel. Die Doppelfluorescenz ist daher Moleculardichroismus, Molecularabsorption im Gegentheile zum gewöhnlichen Dichroismus der Krystalle.

Auf eine merkwürdige Thatsache ist endlich noch aufmerksam zu machen: Die Intensität der Fluorescenz ist bei vielen Substanzen mit dem geringern oder grösseren Wassergehalt verknüpft. So sind alle die in festen Zustande stark fluorescirenden Platinverbindungen in der wässerigen Lösung ohne Spur von Fluorescenz. Magniumplatincyanür mit 6 Äquivalenten Wasser fluorescirt schwach röthlich, mit 3 Äquivalenten Wasser lebhaft grün. Kaliumplatincyanür mit 6 Äquivalenten Wasser fluorescirt himmelblau, mit 3 Äquivalenten gelblichweiss; ähnliche Beobachtungen sind von Werther (Erdm. Journ. 63, 350.) an den Uran-Verbindungen gemacht worden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen des Vereine für Naturkunde zu Presburg](#)

Jahr/Year: 1857

Band/Volume: [002_01](#)

Autor(en)/Author(s): Grailich Wilhelm Josef

Artikel/Article: [Über Fluorescenz. 11-18](#)