**10. Ueber die Abhängigkeit der Absorption
des Lichtes in festen Körpern von der Temperatur;
von J. Koenigsberger.**

Die Abhängigkeit der Lichtabsorption in festen Körpern von der Temperatur kann, wie aus den im Folgenden angeführten Beobachtungen hervorgeht, durch zwei Regeln, eine für metallische und eine für nicht metallische Körper, ausgedrückt werden. Hier zeigt sich also das einfache Verhalten, das man bei der Aenderung des Brechungsindex durch die Temperatur vergeblich suchte. Daher dürfen wir vielleicht erwarten, dass die Erforschung dieser Erscheinungen die Hoffnungen verwirklicht, die Fizeau¹⁾ und andere auf das Studium der Veränderlichkeit des Brechungsexponenten setzten. Gerade die Anwendung der für die Lichtabsorption geltenden Regel ermöglicht das verwickeltere Verhalten des Brechungsindex nichtmetallischer Körper vorauszusagen, wenn man eine der elektromagnetischen Dispersionstheorien, wie sie Helmholtz und Hr. Drude aufgestellt haben, zu Hülfe nimmt. Ausserdem geben uns die beiden Regeln Anhaltspunkte, um die Emission fester nicht schwarzer Körper bei Anwendung des Kirchhoffschen Gesetzes theoretisch zu bestimmen, und erlauben demnach den Gültigkeitsbereich dieses Gesetzes festzustellen. Die Widersprüche, welche die beiden Regeln scheinbar gegenüber bekannten Erscheinungen zeigen, lassen sich auflösen.

Um die Lichtabsorption zu messen, habe ich drei photometrische Anordnungen benutzt. Diese hatten erstens der Bedingung zu genügen, dass Photometer und Apparat zur Herstellung einfarbigen Lichtes getrennt sind. Bei den neueren zur Absorptionsmessung bestimmten Photometern ist, um Licht-

1) Fizeau, Pogg. Ann. **123**. p. 526. 1864.

verluste zu vermeiden, gerade das Gegenteil erstrebt worden. Das hat aber den Nachteil, dass man nicht mit ganz monochromatischem (Natriumflamme etc.) oder mit weissem Licht arbeiten, ferner nicht den Grad der Homogenität beliebig ändern und auch nicht in den Fällen, wo grosse Helligkeit erforderlich ist, Lichtfilter benutzen kann. Hierzu kommen noch infolge der Einschaltung des Prismas systematische Fehler, die auch bei der besten Construction, der von Hrn. A. König, vorhanden sind.¹⁾ Die zweite Bedingung war die, dass die zu vergleichenden Flächen möglichst klein genommen werden können; denn nur selten erhält man grössere homogene Stücke *fester* Substanzen, und die Inhomogenität ist bei Absorptionsmessungen sehr störend. Diese letztere Forderung wies auf die Anwendung des Mikroskopes hin. Am einfachsten war die Messung bei Anwendung polarisirten Lichtes und Benutzung eines planparallelen Kalkspatrhomboeders, wobei die zu vergleichenden Lichtbündel durch Verschiebung und nicht durch Neigungsänderung erhalten werden. Die erste Anordnung war eine dem Photometer von Glan analoge, wobei unter dem Kalkspat zwei Oeffnungen angebracht waren, deren beide innere senkrecht zu einander polarisirte Bilder verglichen wurden. Das Verschwinden der Trennungslinie für alle Farben wird durch geringe Drehung der Oeffnungen relativ zum Kalkspat erreicht.

Unter oder über dem Kalkspat befand sich ein auf einem Teilkreis drehbarer Glan-Thompson'scher Nicol. Der mittlere Fehler von acht Ablesungen beträgt etwa $\pm 15' = 1,75$ Proc. der Intensität.

Bei der zweiten und dritten Anordnung, welche genauere und bequemere Messungen erlaubten, waren unter dem Kalkspat zwei Oeffnungen so nahe bei einander angebracht worden, dass bei der Beobachtung durch ein auf die Oeffnungen eingestelltes Mikroskop mit etwa 20 maliger Vergrösserung die beiden mittleren Bilder sich teilweise überlagern. Sind an dieser Stelle gleiche Teile senkrecht zu einander polarisirten Lichtes vorhanden, so werden Interferenzerscheinungen, die nur in polarisirtem Licht vorhanden sind, ausbleiben, also z. B. die Ringe einer Kalkspatplatte $\perp$ Axe oder die Streifen einer

1) Vgl. J. Ehlers, N. J. f. Min. Beilagebd. 11. p. 268. 1897.

Savart'schen Platte nicht sichtbar sein. Das Intensitätsverhältnis der beiden Anteile polarisirten Lichtes wird durch Drehen eines Nicols unter dem Kalkspat oder durch Einschieben geachteter Rauchglaskeile, welche durch Aufkitten eines durchsichtigen Glaskeiles optisch compensirt sind, geändert. Die empfindliche Platte muss über dem Objectiv des Mikroskopes eingelegt werden. Als Ocular dient ein 7 mal vergrößerndes Fernrohr mit Ramsdenocular, in dessen Brennebene alles Licht bis auf das von den sich überdeckenden Teilen beider Oeffnungen kommende ausgeblendet wird. Die Genauigkeit des Mittelwertes der Beobachtungen beträgt bei zweimaliger Ablesung in allen vier Quadranten oder bei vier Ablesungen mit Rauchglaskeil etwa 0,4 Proc. Diese Empfindlichkeit wurde durch Anbringen einer Deckglasplatte an je einer Hälfte der beiden Oeffnung, wodurch eine dem Contrast bei dem Lummer-Brodhun'schen Photometer analoge Erscheinung zu stande kommt, auf das Doppelte gesteigert. Eine eingehendere Beschreibung eines in dieser verbesserten Anordnung von Hrn. Mechaniker Stoë in Heidelberg nach Angaben des Verf. construirten Photometers soll nächstens veröffentlicht werden. — Zur Beleuchtung wurden monochromatische Flammen (Bunsenbrenner mit Natriumcarbonatperle etc.), Acetylen- oder Auerlicht, das durch einen besonders construirten Spectralapparat¹⁾ zerlegt oder durch Farbfilter, deren Wellenlängenschwerpunkt bestimmt wurde, gereinigt war, je nach Bedürfnis verwandt.

Die Messungen über die Abhängigkeit der Absorption von der Temperatur erstrecken sich auf ein Temperaturintervall von 10—360° und weitere bei hohen Temperaturen angestellte qualitative Beobachtungen erlauben den Schluss, dass die für das obige Intervall erhaltene Regel auch für höhere Temperaturen gilt.

Die untersuchte Substanz wurde in einem Luftbad erhitzt, konnte also nicht in das Photometer eingeschoben werden. Deshalb wurde ihr Bild mit einer Linse auf die eine Blendenoöffnung so projecirt, dass diese nur Licht empfing, das durch die Platte gegangen war. Die Messungen wurden bei auf- wie

1) J. Koenigsberger, Habilitationsschrift p. 17. Leipzig 1900.

bei absteigender Temperatur des Luftbades vorgenommen. Letzteres bestand aus einem viereckigen schmalen Messingkasten, an dessen Längsseiten in Oeffnungen runde Deckgläser mit Asbest eingedichtet werden konnten. Von oben wurde ein Thermometer und eine die zu untersuchende Substanz festhaltende justirbare Messingklemme in den Kasten eingesenkt. Die ganze Vorrichtung wurde mit einem etwas grösseren Kasten aus Eisenblech, an dessen Längsseiten ebenfalls zwei Fenster ausgeschnitten waren, bedeckt und von unten durch eine Reihe kleiner Bunsenschnittbrenner erwärmt. Um die Temperatur einwandsfrei festzustellen wurden in den Plattenhalter kleine Glasröhren mit Substanzen von genau ermitteltem Schmelzpunkt befestigt und mit diesen wurde das Thermometer im Luftbade geaicht. Diese Projectionsphotometrie erfordert vor allem eine unveränderliche Aufstellung des gesamten Apparates und ausserdem ein etwas mühsames Aufsuchen der geeignetsten Lage der Lichtquelle, ist aber sonst vollkommen zuverlässig. Bei den Versuchen wurde stets darauf geachtet, ob die untersuchte Substanz an der Oberfläche oder im Innern eine chemische Veränderung zeigte; nur die Resultate wurden verwertet, bei denen die Differenzen der Beobachtung bei aufsteigender und abnehmender Temperatur innerhalb der Beobachtungsfehler des Photometers liegen. Aus diesem Grunde musste ich auch von der Untersuchung krystallwasserhaltiger Salze absehen.

Beobachtungen.

Im Folgenden bedeutet λ die Wellenlänge des Lichtes, d das Verhältniss der Intensität des durch die Platte gegangenen zum auffallenden Licht, α den Extinctionscoefficienten.

Bezeichnet J' die nach Elimination des Reflexionsverlustes erhaltene Intensität des durch die Platte gegangenen Lichtes, so erhält man die Beziehung $J' = J \cdot e^{-4\pi\alpha l}$, wobei J die Intensität des auffallenden Lichtes, l die Schichtdicke des absorbirenden Mediums ist.

Die untersuchten Flintglassorten verdanke ich mit Angabe der chemischen Zusammensetzung und der Brechungsindices dem Glaswerk von Schott u. Gen. in Jena.

Schweres Flintglas (S. 227).

79 PbO; 20,9 SiO₂; 0,1 As₂O₃. $n_D = 1,9193$; $n_D - n_C = 0,0119$; $n_F - n_D = 0,0315$.

Dicke der Platte: 6,4 mm.

Bei Zimmertemperatur:

λ	d	$\alpha \cdot 10^2$
0,63	0,802	0,01
0,59	0,805	0,30
0,50	0,780	4,45
0,46	0,750	8,20

λ	Werte von $\alpha \cdot 10^2$ bei						
	15°	100°	150°	200°	250°	300°	360°
0,59	0,30	—	—	0,320	—	0,445	0,542
0,50	4,45	6,85	8,05	11,05	13,7	18,0	23,8
0,46	8,20	12,6	14,8	18,0	24,7	37,7	47,5

Der Wert des Extinctionscoefficienten steigt demnach für alle Farben, am stärksten da, wo die Absorption am grössten ist.

Schweres Flintglas (S. 217).

79 PbO; 20,9 SiO₂; 0,1 As₂O₃. $n_D = 1,9025$; $n_D - n_C = 0,0114$; $n_F - n_D = 0,0299$.

Dicke der Platte: 6,4 mm.

Bei Zimmertemperatur:

λ	d	$\alpha \cdot 10^2$
0,63	0,825	0
0,46	0,807	0,13

λ	Werte von $\alpha \cdot 10^2$ bei						
	15°	100°	150°	200°	250°	300°	360°
0,46	0,13	0,20	0,27	0,40	0,69	0,99	1,83

Für $\lambda = 0,63$ und $\lambda = 0,59$ war keine Aenderung der Absorption zu bemerken.

Flintglas (0,1606).

67,5 PbO; 3,0 K₂O; 29,2 SiO₂; 0,3 As₂O₃.
 $n_D = 1,7469$; $n_D - n_C = 0,0075$; $n_F - n_D = 0,0193$.

Dicke der Platte: 6,4 mm.

λ	d	α
0,63	86,7	0
0,46	85,0	0,06

λ	Werte von $\alpha \cdot 10^2$ bei				
	15°	100°	200°	300°	360°
0,46	0,06	0,23	0,35	0,57	0,92

Alle drei Flintgläser zeigen demnach eine starke Absorptionszunahme mit steigender Temperatur; diese Erscheinung ist schon bei der Messung der Aenderung des Brechungsindex von Hrn. Pulfrich¹⁾ und später von Hrn. Reed²⁾ bemerkt worden.

Hier sei nur darauf aufmerksam gemacht, dass die Absorptionszunahme mit der Grösse des Brechungsindex und der Grösse der Zunahme desselben parallel geht. Wahrscheinlich ist es ein in den verschiedenen Glassorten in verschiedener Menge enthaltenes Bleisilicat, welches durch ein Gebiet selectiver Absorption im Ultraviolett jene Erscheinungen bedingt.

Silberoxydglas.

(Durch Silberoxyd gelb gefärbtes Crownglas. Das Silberoxyd ist in geringer Menge im Glase enthalten, sodass es nur die Absorption, aber nicht die Brechung beeinflusst.)

Dicke der Platte: 0,765 mm.

$n_D = 1,5225$.

λ	d	α
0,63	0,730	0,237
0,59	0,614	0,416
0,50	0,340	1,09

1) C. Pulfrich, Wied. Ann. **45**. p. 609. 1882.

2) J. O. Reed, Wied. Ann. **65**. p. 707. 1898.

λ	Werte von α bei			
	15°	150°	300°	360°
0,63	0,237	—	—	0,293
0,59	0,416	—	0,503	0,558
0,50	1,09	1,14	1,23	1,27

Die Absorption nimmt demnach mit steigender Temperatur zu und zwar am stärksten da, wo die Absorption am grössten ist.

Kaliumbichromat.

$K_2Cr_2O_7$; Spaltungsstück. Die Absorption ist für die beiden Schwingungsrichtungen nicht wesentlich verschieden.

(Diese Substanz eignet sich gut für eine derartige Messung, weil man sie ziemlich hoch, bis 280°, erhitzen kann, ohne dass sie eine Veränderung erleidet. Schon mit dem Auge kann man erkennen, wie eine dünne hellgelbe Platte bei 250° tiefrot wird; umgekehrt entfärbt sie sich bei tiefen Temperaturen.)

Dicke der Platte: 0,568 mm.

$$n_D = 1,73.$$

Bei Zimmertemperatur:

λ	d	α
0,589	66,8	0,319

λ	Werte von α bei							
	10°	70°	100°	120°	150°	160°	200°	250°
589	0,317	0,765	1,05	1,20	1,62	2,00	2,67	3,48

Die Aenderung der Absorption ist so stark, dass man photometrisch die Temperatur zwischen 100 und 200° auf $\pm \frac{1}{2}^\circ$ genau bestimmen könnte.

Ferner wurden Versuche an *Selen* und *Brookit* angestellt.

Selen bietet als Element besonderes Interesse. Die glasartige rote Modification erhält man nur schwer in genügend dünnen Schichten. Leider verändern sich diese beim Erhitzen an der Oberfläche und häufig auch im Innern durch Umwandlung in eine undurchsichtige Substanz so rasch, dass genaue Messungen unmöglich sind. Eine starke Zunahme der Ab-

sorption mit steigender Temperatur, die bei der Abkühlung wieder zurückging, konnte mit Sicherheit festgestellt werden. *Brookit* findet sich selten in klaren Krystallen; bei den mir gehörenden war nur qualitativ die starke Absorptionszunahme zu beobachten.

Die obigen Versuche zeigen, dass rote, braune, gelbe Körper, also solche die selective Absorption im Ultraviolett zeigen, eine Zunahme und Ausbreitung der Absorption mit steigender Temperatur erfahren. Hierdurch erklären sich die lange bekannten Thatsachen, dass Brom, Schwefel, Kaliumbichromat u. a. bei tiefen Temperaturen heller und schliesslich farblos werden. Auch die von Hrn. J. Kastle neuerdings¹⁾ angestellten Versuch über die Einwirkung tiefer Temperaturen auf die Farbe von Brom- und Jodverbindungen dürften durch die obige Regel erklärt werden.²⁾

Sehr viel geringer ist die Zahl von Substanzen, die grün oder blau aussehen, und es ist eine merkwürdige, aber durch die Dispersionsmessungen bestätigte Thatsache, dass Substanzen mit *Eigenabsorption*³⁾ im Rot oder im Ultrarot in der Nähe des sichtbaren Spectrums äusserst selten sind. Da aber Stellen schwacher Absorption durch geringe Mengen von Substanzen mit selectiver metallischer Absorption hervorgerufen sind und demnach qualitativ sich von letzterer nicht unterscheiden, so konnten für diese Versuche alle grünen und blauen Substanzen, obgleich sie keine Eigenabsorption besitzen, herangezogen werden.

Blaue und grüne Gläser, sowie grün gefärbte Silicate wie Klinochlor, Diopsid etc. wurden untersucht.

Metallsalze konnten wegen des Krystallwassergehaltes nicht erhitzt werden. Bezüglich der Zahlen sei auf die Habilitationsschrift verwiesen.

1) J. H. Kastle, Beibl. 24. p. 1286. 1900.

2) Auch die *Lösungen* solcher Substanzen zeigen mit steigender Temperatur eine Absorptionszunahme, so z. B. Lösungen von Eisenchlorid, chromsauren Salzen, Titanperoxyd etc. Bei colorimetrischen Bestimmungen von Chrom und Titan ist deshalb Temperaturgleichheit beider Gefässe erforderlich.

3) Die einzige derartige Substanz dürfte Wasser sein; alle übrigen grün oder blau gefärbten festen oder flüssigen Körper haben, wie aus dem Verhalten des Brechungsindex hervorgeht, keine metallische Eigenabsorption im Ultrarot, die für das sichtbare Gebiet in Betracht käme; es überwiegt vielmehr bei allen der Einfluss der Absorption im Ultraviolett.

Es ergab sich, dass für *blaue und grüne Körper die Absorption mit steigender Temperatur abnimmt*. Die eben erwähnte

Thatsache in Verbindung mit der für Substanzen mit Absorption im Ultraviolett gefundenen Regel liess vermuten, dass eine *Verschiebung der Stelle selectiver Absorption nach grösseren Wellenlängen* hin die Ursache dieser Erscheinungen sei. Um dies zu prüfen und festzustellen, ob gleichzeitig eine Verbreiterung der Absorptionsbanden eintritt, wurde die Absorption von festem *Fuchsin* gemessen. Die Herstellung von je zwei gleichmässigen dünnen Schichten gelingt mit einiger Uebung nach dem von Hrn. Pflüger¹⁾ angegebenen Verfahren. Die Beobachtungen bieten indes wegen der starken Absorption ziemlich grosse Schwierigkeiten; auch ist das Temperaturintervall eng begrenzt, weil das Fuchsin über 180° sich zersetzt. Hier erwies sich die Empfindlichkeit der dritten photometrischen Anordnung als sehr nützlich.

λ	Werte von d bei			
	10°	100°	130°	150°
0,63	0,540	0,528	0,520	0,510
0,59	0,347	0,342	0,334	0,336
0,54	0,282	0,285	0,283	0,280
0,50	0,488	0,495	0,505	0,513

1) A. Pflüger, Wied. Ann. 65. p. 41. 1898.

Das Minimum der Absorption des Fuchsin liegt bei 0,54; vom Maximum nach grösseren Wellenlängen zu nimmt die Absorption mit steigender Temperatur zu, nach kleineren wenn auch in geringerem Maasse ab; im Maximum selbst scheint die Zu- oder Abnahme innerhalb der Beobachtungsfehler zu liegen. Demnach findet wirklich eine Verschiebung der Absorptionscurve nach grösseren Wellenlängen hin statt; eine Ausdehnung des Absorptionsgebietes oder eine Verstärkung desselben ist anscheinend nicht vorhanden.

Eine Bestätigung bietet ferner das Verhalten des Aktinolith. Dieser hat ein Absorptionsmaximum im Ultrarot und eins im Ultraviolett, muss also bei steigender Temperatur im Rot eine Abnahme, im Blau eine Zunahme der Absorption zeigen.

Aktinolith.

Dicke der Platte: 1,01 mm. $n_D = 1,620$.

λ	Werte von d bei				
	15 °	100 °	200 °	300 °	350 °
0,63	0,438	0,445	0,455	0,464	0,470
0,46	0,500	0,491	0,478	0,470	0,460

Es sind nur Werte von d angegeben, weil der Strahlstein nicht ganz gleichmässig gefärbt, also die Dicke der eigentlich wirksamen Schicht unbekannt war. Die Ergebnisse, welche sich ja nur auf die Aenderung der Absorption mit der Temperatur beziehen, werden dadurch nicht beeinträchtigt.

Aus diesen Versuchen ergibt sich folgende Regel:

In festen selectiv absorbirenden Körpern bewirkt steigende Temperatur eine Verschiebung der Absorptionscurven nach grösseren Wellenlängen und in einzelnen Fällen gleichzeitig eine geringe Ausdehnung des Absorptionsgebietes. Die Grösse der maximalen Absorption ändert sich anscheinend nicht.

Hierbei ist, was bei festen Körpern gestattet, die Dichteänderung vernachlässigt worden.

Derselbe Satz gilt, wie weitere Beobachtungen ergaben, auch für Flüssigkeiten und für die Absorptionsbanden absorbiren-

der Gase, wie Brom, Stickstoffperoxyd¹⁾ etc. im sichtbaren Gebiet. Hr. Paschen²⁾ hat bereits früher beobachtet, dass die *Banden* selectiver Emission (bez. Absorption) von Kohlensäure und Wasserdampf ebenfalls mit steigender Temperatur nach grösseren Wellenlängen wandern. So verschiebt sich das Maximum der Emission der Kohlensäure bei $4,75 \mu$ durch eine Temperaturerhöhung von 100 auf 580° um $0,06 \mu$, was auch in der Grössenordnung der Aenderung bei festen Körpern entspricht.

Die hier aufgestellte Regel steht anscheinend im Widerspruch mit zwei Gruppen von Thatsachen.

Erstens ist die Lage von Spectrallinien (Absorptions- und Emissionslinien) *von der Temperatur vollkommen unabhängig*. Dies gilt nicht nur für Gase, sondern auch für die *Absorptionslinien fester Körper*. Der Verf. untersuchte Cer- und Didymglas und fand, dass die scharfen Absorptionsstreifen von $10-500^\circ$ dieselbe Lage im Spectrum behalten; und da Absorptions- und Emissionslinien dieser Verbindung übereinstimmen, so folgt, dass eine Beeinflussung durch die Temperatur nicht vorhanden sein kann.

Demnach besteht zwischen *Absorptionslinien* und *Absorptionsbanden* in dieser Hinsicht ein Unterschied.

Ogleich aber die *Lage* der Spectrallinien unabhängig von der Temperatur ist, gilt dies nicht mehr für die *Intensität* der Absorptionslinien. Lässt man die Dichte des in eine Glaskugel eingeschlossenen Stickstoffperoxyd oder Chlor *ungeändert*, und erhitzt allmählich, so treten immer mehr Absorptionslinien im Gelb und Rot auf, wie auch schon Brewster zeigte. Die Zunahme der Temperatur begünstigt also offenbar die Entstehung von Zuständen, die langwellige Schwingungen zur Folge haben. Folgt man der Annahme von Hrn. Wüllner, dass das Bandenspectrum die Gesamtheit der infolge grösserer Dichte verbreiterten Linienspectra ist, und nimmt ferner an, dass die

1) Auch die Farbenänderung des Stickstoffperoxydes (bei -10° farblose Krystalle und bei 200° braunschwarzer Dampf) ist auf die obige Regel zurückzuführen und wahrscheinlich *nicht* auf den Zerfall von N_2O_4 in NO_2 ; denn letztere beiden Verbindungen müssen bei *gleicher* Temperatur nahezu gleiche Absorption zeigen, vgl. l. c. p. 21.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 50. p. 409. 1893.

Stellen selectiver Absorption in festen und flüssigen Körpern nichts anderes als die Gesamtheit stärker ausgeglichener Bandenspectra sind, so lässt sich der Zusammenhang zwischen der Intensitätszunahme der Absorptionslinien, welche vom Maximum aus gerechnet nach grösseren Wellenlängen liegen und der Wanderung des Gebietes selectiver Absorption nach derselben Richtung leicht einsehen.

Vergleichen wir zweitens den Gang der Emission mit dem der Absorption bei steigender Temperatur, so zeigt sich, dass beide entgegengesetzt sind. Ein Widerspruch mit dem Kirchhoff'schen Gesetz ist darin noch nicht zu finden, denn es kann gleichwohl die Emission der Absorption bei gleicher Temperatur entsprechen. Aber es folgt daraus, dass der Gang der Emission für einen nicht vollkommen schwarzen Körper auch innerhalb seines Absorptionsgebietes den Strahlungsgesetzen des schwarzen Körpers auch nicht qualitativ gehorchen kann. Bei der Beobachtung der Emissionsintensität von Spectrallinien werden also beide Erscheinungen sich übereinanderlagern und teilweise auch verdecken können; denn während die Steigerung der Temperatur stets eine Vermehrung der Emission hervorrufen muss, wird sie gleichzeitig noch die Möglichkeit bestimmte Schwingungen auszusenden vermehren oder vermindern können.

Beschränkt man sich auf feste Körper, so ergiebt das Kirchhoff'sche Gesetz in Verbindung mit der obigen Regel für die Emission selectiv absorbirender Substanzen im sichtbaren Spectrum folgendes:

1. Substanzen, deren *Absorptionsgebiete sehr weit vom sichtbaren Spectrum im Ultraviolett und Ultrarot liegen*, können beim Erhitzen kein Licht emittiren, so z. B. Fluorit, Quarz. Um dies zu prüfen, wurden ganz reine Quarzstückchen in die Gebläseflamme gebracht; dieselben entsandten kein Licht; die in ihnen stellenweise sichtbaren stark glühenden Punkte sind offenbar Einschlüsse. Ebenso verhält sich der Quarz im äusseren Teil des Knallgasgebläses.

Bringt man ihn aber an die heisseste Stelle, wo er zu amorphem Quarz schmilzt, so emittirt er ein äusserst intensives Licht, welches dem des schmelzenden Platins an dieser Stelle nicht nachsteht; dasselbe Verhalten zeigt der durch-

sichtige Zirkon. Wahrscheinlich ist chemische Zersetzung die Ursache dieses Leuchtens, welches ganz plötzlich ohne Uebergang einsetzt.

2. Substanzen, deren *Absorptionsgebiet nahe im Ultraviolett liegt*, werden beim Erhitzen erst rotes und gelbes und schliesslich weisses Licht emittiren, da mit steigender Temperatur die Absorption sich auf das sichtbare Spectrum erstreckt; dies liess sich am Rutil in der Gebläseflamme feststellen.¹⁾

3. Substanzen, deren *Absorptionsgebiet nahe im Ultrarot liegt*, müssten sich wie vollkommen durchsichtige verhalten. Solche erhitzbare²⁾ Substanzen, die nahe im Ultrarot metallische Absorption zeigen, sind nicht bekannt.³⁾

Die vom Verf. gefundene Regel erlaubt ferner auf Grund der elektromagnetischen Dispersionstheorien die *Änderungen des Brechungsindex fester Körper mit der Temperatur* zu erklären, wenn man noch die Annahme zu Hülfe nimmt, dass die Dielektricitätsconstante mit steigender Temperatur stets abnimmt, was für flüssige Isolatoren durch viele Untersuchungen festgestellt worden ist.

Man hat dann folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Das Absorptionsgebiet liegt vom sichtbaren Spectrum aus gerechnet nach kürzeren Wellenlängen, also im Ultraviolett. Liegt das Absorptionsgebiet *nahe im Anfang des Ultraviolett*, so überwiegt die infolge Annäherung des Absorptionsgebietes erfolgende Zunahme der Brechung die Abnahme derselben infolge Verringerung der Dielektricitätsconstante, und man bemerkt eine *Vergrösserung der Brechung* und gleichzeitig aus demselben Grunde eine *Steigerung der Dispersion*. Dieser Fall ist zuerst von Hrn. Pulfrich⁴⁾ an Flintgläsern beobachtet und durch Verstärkung der Absorption erklärt worden. Dasselbe Verhalten zeigen alle Körper mit selectiver Absorption im Ultra-

1) Dasselbe findet auch bei allen Gläsern statt; indes müssen hier erst Absorptionsmessungen bei Temperaturen über 500° angestellt werden, um zu unterscheiden, ob die Ausbreitung des ultravioletten Absorptionsgebietes oder ein anderer Vorgang die Ursache ist; der Unterschied der Emission des leicht- und schwerschmelzbaren Glases spricht für letzteres.

2) Die organischen Farbstoffe vertragen keine Erhitzung.

3) Vgl. p. 803.

4) C. Pulfrich, Wied. Ann. 45. p. 609. 1872.

violett wie Phosphor, Schwefel etc., die auch alle schwach gelb gefärbt sind. Weit geringer ist die Zunahme der Brechung bei der grossen Zahl farbloser Substanzen, deren Absorptionsgebiet schon weiter entfernt ist, wie bei Kalkspat, den Feldspäten und der Crowngläser und vielen anderen Substanzen.¹⁾ Bei den Crowngläsern findet im Gelb und Rot bereits eine schwache Abnahme statt, weil hier die Abnahme der Dielektricitätsconstante einen stärkeren Einfluss als die Verschiebung des entfernten Absorptionsgebietes hat. Diese Substanzen bilden den Uebergang zu denjenigen, bei welchen das Absorptionsgebiet noch weiter entfernt liegt. Bei diesen ist der Einfluss der Verringerung der Dielektricitätsconstante in allen Teilen des Spectrums vorwiegend; aber auch hier kann die durch Annäherung des Absorptionsgebietes erhöhte Dispersion durch die kleine Verminderung der Dielektricitätsconstante nicht aufgehoben werden, und man beobachtet deshalb zwar *Abnahme der Brechung*, aber doch *Zunahme der Dispersion*. Zu diesen Substanzen gehören alle, die noch im Anfang des Ultraviolett durchlässig sind, wie Fluorit, Quarz, Steinsalz, Sylv. Hr. Reed²⁾ hat in der That bei Quarz und Fluorit das angegebene Verhalten gefunden.

2. Feste Körper, deren *den Brechungsindex beeinflussendes Absorptionsgebiet nach grösseren Wellenlängen* liegt. Hierfür sind Beispiele im sichtbaren Gebiet einige Anilinfarbstoffe und vielleicht auch Eis. Bei diesen entfernt sich mit steigender Temperatur das Absorptionsgebiet, und es müsste *Abnahme der Brechung*, falls der Einfluss der Dielektricitätsconstante überwiegt, sonst aber *Zunahme* derselben eintreten, und in beiden Fällen jedenfalls als charakteristischer Unterschied von 1. *Abnahme der Dispersion*. Eine Prüfung dieser Folgerung ist noch nicht erfolgt.

Abhängigkeit der Absorption der Metalle von der Temperatur.

Mit derselben Versuchsanordnung wurde die Absorption und Reflexion von Metallschichten untersucht (Gold nach dem Verfahren von Wernicke niedergeschlagen und Goldlösung

1) Vgl. Literatur bei H. Landolt u. R. Börnstein, Tabellen p. 415 ff. 1894.

2) J. Reed, Wied. Ann. **65**, p. 707. 1893.

von Roessler eingebrannt, Silber nach Böttger und Wiener, Platin nach Kundt und Roessler, Eisen, Nickel, Kupfer nach Kundt elektrolytisch niedergeschlagen); von den drei ersten wurden Schichten von ganz verschiedener Dicke untersucht. Platin aus der Roessler'schen Lösung auf Glas eingebrannt wurde bis 800° erhitzt. Es zeigte sich, dass weder Absorption noch Reflexion von der Temperatur abhängen. Die durch die Ausdehnung bedingte Absorptionsverminderung beträgt bei 360° erst $\frac{1}{1000}$, was gerade in die Fehlergrenzen fällt.

Zusammenfassung.

In festen selectiv absorbirenden Körpern bewirkt steigende Temperatur eine Verschiebung der Absorptionscurven nach grösseren Wellenlängen und in einzelnen Fällen gleichzeitig eine geringe Ausdehnung des Absorptionsgebietes; die Grösse der maximalen Absorption ändert sich anscheinend nicht.

Bei metallisch absorbirenden Substanzen bleibt die Absorption in einem Temperaturintervall von $10-360^{\circ}$ (für Platin bis 800°) ungeändert.

Freiburg i. B., Physikalisches Institut.

(Eingegangen 22. Januar 1901.)