laufende Mutter auf einer Schraube) um $\frac{p}{360^\circ} \cdot l$ längs der Axe, eine Gröfse, welche nach dem Vorstehenden $= \frac{n}{m} \cdot l$ d. h. gleich der Deflexion q ist. Durch die Deflexion q unter der Parallaxe $\frac{n}{m} \cdot 360^\circ$ werden also an der auf eine Objectebene projecirten Schraubenlinie, d. h. an der Wellenlinie, für beide Augen Bilder erzeugt, welche genau denselben stereoskopischen Unterschied besitzen, wie die Bilder beim binocularen Anblick einer wirklichen Schraubenlinie, wobei in der That die Amplitude der Wellenlinie, d. h. der Durchmesser des Cylinders, auf dessen Oberfläche die Schraubenlinie verläuft, nicht in Betracht kommt.

Weitere Ueberlegungen, die sich hieran anknüpfen liefsen, würden mehr ein rein geometrisches als physiologisches Interesse darbieten.

IV. *Untersuchung über die optischen Eigenschaften des Blattgrüns;* von *Eduard Hagenbach.*

Historische Einleitung.

Die grüne Farbe der Wiesen und Wälder, welche das Auge des Menschen seit den ältesten Zeiten ergötzte, ist erst verhältnißmäfsig spät einer genauen wissenschaftlichen Beobachtung und Prüfung unterzogen worden. Newton ¹⁾ führte bekanntlich die natürlichen Farben der Körper im Allgemeinen auf die Farben dünner Blättchen zurück, und dieser Auffassung entsprechend erklärte er auch das Grün der Blätter; bestimmte auf Versuche gegründete Beweise giebt er nicht an, sondern er sagt nur, das Blattgrün scheine ihm ein Grün dritter Ordnung zu seyn. Das Bestreben,

1) Newton, *Optice. Lib. II, pars III, prop. VII.*

die Newton'sche Ansicht durch Versuche zu prüfen, veranlafste Brewster¹⁾ (1833) die grüne Lösung des Farbstoffes der Blätter einer sorgfältigen experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Man verdankt ihm die Entdeckung des *Dichroismus*, d. h. des Umstandes, dafs die Absorptionsfarbe bei dünner Schicht grün, bei dicker Schicht roth ist; ferner der *Streifen im Absorptionsspectrum* und drittens der *rothen Fluorescenz*, von ihm als ein »*phenomenon of opalescence in a very interesting form*« bezeichnet. Ausserdem zeigte Brewster dadurch, dafs er Blätter von 19 verschiedenartigen Pflanzen auszog, die Identität der Blattgrünsorten verschiedenen Ursprungs; auch den Aenderungen, welche die Lösung durch Stehenlassen erleidet, hat er seine Aufmerksamkeit geschenkt. So enthält die Brewster'sche Arbeit den Keim zu allen fernern optischen Untersuchungen dieses interessanten Körpers. Nach ihm verdanken wir am meisten Aufschluß in dieser Hinsicht dem englischen Forscher Stokes²⁾ (1852 und 1864), der in seiner klassischen Arbeit über die *Fluorescenz* die Lösungen des Blattgrüns oder Chlorophylls ganz besonders einläfslich untersuchte und besprach. Weitere theilweise werthvolle Beiträge wurden geliefert durch Ångström³⁾ (1853), Salm-Horstmar⁴⁾ (1854 bis 1856), Harting⁵⁾ (1855),

1) Brewster. *On the colours of natural bodies. Transations of the Royal Society of Edinburgh. XII, p. 538.*

2) Stokes. *On the change of refrangibility of light. Phil. Trans. 1852 p. 463. Pogg. Ann. Ergänzungsbd. IV, S. 177. — On the supposed identity of biliverdin with chlorophyll, with remarks on the constitution of chlorophyll. Proc. of Royal Soc. XIII, p. 144.*

3) Ångström. Ueber die grüne Farbe der Pflanzen. *Oefversigt af Kongl. Vetensk. Akad. Förhandl. 1853. p. 246. Pogg. Ann. XCIII, S. 475.*

4) Salm-Horstmar. Substanz der grünen Infusorien. *Pogg. Ann. XCIII, S. 159; XCIV, S. 466; XCV, S. 176; XCVII, S. 331. Ueber das dispergirte rothe Licht in der Auflösung des Chlorophylls. Pogg. Ann. XCIV, S. 467.*

5) P. Harting. Ueber das Absorptionsvermögen des reinen und des unreinen Chlorophylls für die Strahlen der Sonne. *Pogg. Ann. XCVI, S. 543.*

Simmler ¹⁾ (1861), Pierre ²⁾ (1866), Thudichum ³⁾ (1867).

Der Umstand, daß die Angaben der verschiedenen Autoren in manchen Punkten aus einander gehen, veranlaßte mich, die wesentlichen Versuche zu wiederholen, um dadurch zur Kritik des vorliegenden Materials eine auf die Erfahrung gestützte Selbstständigkeit zu erhalten. Auch versuchte ich ferner, durch möglichst genaue spectroscopische Messungen die früheren Angaben und Untersuchungen zu präcisiren und zu ergänzen.

Untersuchungsmaterial.

Zur Darstellung der Chlorophyllösungen nahm ich Blätter des Hollunders oder des Spinats: von dem letzteren ist besonders eine kleinblättrige Varietät sehr geeignet. Die zerhackten Blätter wurden mit Aether oder mit Alkohol ausgezogen; im erstern Falle kalt, im letztern warm. Läßt man die warme alkoholische Lösung erkalten, so fällt ein reichlicher grüner Niederschlag, der im Dunklen sich längere Zeit unzersetzt behalten läßt und in Aether oder warmen Alkohol wieder gelöst werden kann; wird er in Aether gelöst, so bleibt ein gelblicher Rückstand ungelöst. Zur Untersuchung des Chlorophylls im ungelösten Zustande wurden entweder die Blätter direct oder der Niederschlag aus der warmen alkoholischen Lösung genommen.

Fluorescenz.

Die prachtvolle rothe Fluorescenz der Blattgrünlösung ist bekanntlich sehr deutlich im directen Sonnenlichte, besonders wenn man die Strahlen durch eine Linse concentrirt, schwach auch noch im zerstreuten Lichte oder bei

1) R. Th. Simmler. Vermischte Mittheilungen, Pogg. Ann. CXV, S. 593.

2) Victor Pierre. Beiträge zur genaueren Kenntniß der Gesetze der Fluorescenzerscheinungen. Sitzungsber. Wiener Acad. LIII, 2, S. 704.

3) Thudichum. *The spectroscope and its application in pathological chemistry. Tenth report of the medical officer of the privy council for 1867.* London 1868.

künstlicher Beleuchtung zu sehen. Die Punkte, denen wir hauptsächlich unsere Aufmerksamkeit zuwandten, sind erstens die genaue Bezeichnung der Strahlen, welche die Fluorescenz erregen, und die Feststellung der dabei auftretenden Unterschiede in der Intensität der Wirkung, und dann zweitens die spectroscopische Untersuchung des von dem fluorescirenden Körper ausstrahlenden Lichtes. Wir besprechen zuvörderst den ersteren Punkt, d. h. die *Gränzen und Maxima der Fluorescenz*.

Die Beobachtungsmethode, die ich anwandte, bietet im Wesentlichen nichts neues dar; doch glaube ich durch verschiedene Vorrichtungen zu größerer Schärfe und Bestimmtheit in der Beantwortung einiger Fragen gelangt zu seyn, als dies bei den meisten Angaben der früheren Forscher der Fall war. Am praktischsten habe ich es gefunden, besonders um einen klaren Ueberblick der Fluorescenzerscheinung zu erhalten, das Spectrum direct auf die Oberfläche der Flüssigkeit zu projiciren. Es ist dies die Methode, die zuerst von Moser¹⁾ und dann auch von Pierre angewandt wurde; nur braucht man nicht zur Projection einen besonderen Spiegel anzuwenden, sondern, wenn man die Spalte und die brechende Kante des Prisma's horizontal stellt, so kann man mit der größten Leichtigkeit direct ein reines scharfes Spectrum auf die Oberfläche der Flüssigkeit werfen, wie dies in der schematischen Zeichnung Fig. 4 Taf. II angedeutet ist. *S* bezeichnet die Spalte, *L* die achromatische Linse, *P* das Prisma aus Flintglas und *T* einen geschliffenen parallelipedischen Glastrog mit der Flüssigkeit. Das schiefe Auffallen des zum Spectrum dispergirten Lichtes auf die Flüssigkeitsoberfläche führt keine Nachtheile mit sich: für den Fall jedoch, dafs man lieber das Licht senkrecht auffallen liefse, müßte man die Spalte etwas hoch oben im Fensterladen anbringen, was zwar etwas unbequem, aber doch leicht ausführbar wäre. Will man das erregende Licht und das Fluorescenzlicht direct mit einander

1) Moser. Ueber die Stokes'schen Phänomene. Pogg. Ann. LXXXIX, S. 165.

vergleichen, so wird auf der Höhe des Niveau's der Flüssigkeit in den Trog der Länge nach ein Streifen aus Porcellan oder Milchglas gelegt, der etwa die Hälfte der Breite einnimmt; man hat dann überall direct die beiden Lichtsorten neben einander. Zur genauen Bestimmung der Gränze auf der Seite des Ultravioletten sollte man eigentlich Quarzlinse und Quarzprisma anwenden; bei einigen Versuchen habe ich dies gethan, bei weitem die meisten Versuche wurden jedoch mit Glasapparaten angestellt, hauptsächlich weil ich dieselben in gröfserer Dimension als die Quarzapparate besafs, und mir somit dieselben eine gröfsere Lichtstärke gaben; auch hat die etwas stärkere Absorption des Lichtes in dem Glase gegenüber dem Quarz hier darum weniger zu bedeuten, weil die Gränze der Fluorescenz auf der ultravioletten Seite bei den meisten Substanzen, und ins Besondere bei der Chlorophylllösung, zur Charakterisirung von nicht sehr gröfser Wichtigkeit ist. Wird nun das Spectrum auf die beschriebene Weise projicirt, so sind Gränze und Maxima der Intensität gewöhnlich auf den ersten Blick zu erkennen, und die Lage in Bezug auf die Fraunhofer'schen Linien kann leicht annäherungsweise durch directe Messung erhalten werden; doch wurden zuweilen noch besondere Mafsregeln erforderlich, die wir noch beschreiben müssen.

In den meisten Fällen genügte zur genauen Feststellung der Gränze ein steifes Papier mit scharfem Rand, das über den oben eben geschliffenen Glastrog so gelegt wurde, dafs der Schatten des Papierrandes parallel mit den Fraunhofer'schen Linien auf die Oberfläche der Flüssigkeit fiel. Das Papier auf dem Trog wird langsam verschoben; so lange sich dann der Papierrand im Lichte befindet, das die Fluorescenz erregt, sieht man auf der Oberfläche der Flüssigkeit einen scharfen Schatten; derselbe wird um so weniger deutlich, je schwächer das Fluorescenzlicht wird, und verlischt da, wo die Strahlen aufhören Fluorescenz zu erregen. Da die Fraunhofer'schen Linien auf dem Papierrande deutlich zu sehen sind, so ist es leicht mit Hülfe

eines Zirkels die Distanz der Gränze, respective des Papierrandes, zu der nächsten Fraunhofer'schen Linie abzustechen.

Wenn die Fluorescenz überhaupt oder doch wenigstens in der Nähe der Gränze schwach ist, so bedient man sich mit Vortheil eines schwarz angestrichenen Blechkastens, den wir auch für Untersuchungen sehr praktisch gefunden haben, die weiter unten beschrieben werden sollen. Die Einrichtung desselben ist aus Taf. II Fig. 5 ersichtlich, wo derselbe im Durchschnitt abgebildet ist. Der Kasten ist auf den Seiten zu, damit das fremde Licht, das selbst im dunklen Zimmer nicht ganz zu vermeiden ist, möglichst vollständig abgehalten werde. Die den auffallenden Lichtstrahlen entgegenstehende schiefe Wand des Kastens besteht aus einem verschiebbaren Bleche mit horizontaler Spalte, welches wir den Kastendeckel nennen wollen. Wenn nun Linse und Prisma so gestellt werden, daß auf dem mit weißem Papier überzogenen Deckel das Spectrum mit scharfen Linien erscheint, so ist es durch Verschiebung des Kastendeckels oder Drehung des Prismas leicht möglich, nach einander Licht von ganz bestimmter Brechbarkeit durchgehen und auf die Flüssigkeit wirken zu lassen. Zwischen der Spalte des Deckels und dem Trog mit der Flüssigkeit wird dann noch mittelst eines passenden Stativs eine Linse eingeschaltet und so gestellt, daß wir ein scharfes Bild der Spalte auf der Flüssigkeit erhalten. Bei dieser Einrichtung ist eine auch nur sehr schwache Fluorescenz auf der Oberfläche der Flüssigkeit noch deutlich zu erkennen, besonders wenn man der Linse eine hin- und hergehende Bewegung giebt.

Alle Messungen, die auf Abstechen der Distanzen mit Hülfe des Zirkels oder, wie wir dies später besprechen werden, auf Winkelablesungen am Spectroskope beruhen, sind auf die gleiche Scale reducirt worden; die Fraunhofer'schen Linien nach dieser Scale bei folgenden Zahlen:

<i>A</i> — 0	<i>b</i> — 331
<i>a</i> — 34	<i>F</i> — 420
<i>B</i> — 63	<i>G</i> — 637
<i>C</i> — 96	<i>H</i> ₁ — 831
<i>D</i> — 188	<i>H</i> ₂ — 858
<i>E</i> — 309	

Wir gehen nun über zu der Beschreibung der Versuche. Läßt man ein reines Spectrum auf die Oberfläche einer Lösung von Blattgrün fallen, so sieht man eine prachtvolle blutrothe Fluorescenz, die mit gleichförmiger Farbe aber sehr abwechselnder Intensität über den größten Theil des sichtbaren und noch einen Theil des unsichtbaren ultravioletten Spectrums sich erstreckt. Die gleichförmige Farbe wird dadurch etwas modificirt, daß außer der rothen Fluorescenz in verschiedenem Grade noch eine grüne Fluorescenz einhergeht und dadurch das Roth an einigen Orten als Gelbroth erscheinen läßt; man hat allen Grund anzunehmen, daß diese grüne Fluorescenz einem andern Stoffe als dem Chlorophyll angehöre, der auch im Wasser löslich ist, weil die wäßrigen Pflanzenauszüge, die keine Spur der rothen Fluorescenz zeigen, ebenfalls die Eigenschaft der genannten grünen Fluorescenz haben. Wir werden dieselbe später noch kurz besonders betrachten. Will man bei der Beobachtung die grüne Fluorescenz beseitigen, so beobachtet man die Fluorescenzerscheinung durch rothes Kupferglas.

Bei der rothen Fluorescenz habe ich im vollkommensten Falle sieben mehr oder weniger breite Streifen erkennen können, in welchen die Fluorescenz in erhöhtem Grade auftritt; wir bezeichnen dieselben als Fluorescenzstreifen und numeriren sie mit römischen Zahlen auf der Seite des Roth beginnend. Die folgenden Zahlen, welche sich auf die oben erwähnte Scale beziehen, und das Mittel aus einigen Beobachtungen sind, geben Anfang und Ende derselben.

Streifen.	Anfang.	Ende.
I.	53	96
II.	130	171
III.	198	236
IV.	270	309
V.	331	401
VI.	428	543
VII.	600	1071

Fig. 7 Taf. II giebt davon die Abbildung; nur sollte das Grau roth seyn.

Zwischen diesen Streifen findet nicht keine, sondern nur eine schwache Fluorescenz statt, so dafs die gegebenen Zahlen sich nicht auf scharfe Gränzen beziehen, sondern nur die Stellen angeben, wo die Fluorescenz wieder anfängt sehr merklich zu werden; es liegt somit in der Natur der Sache, dafs die Zahlen nicht auf eine grofse Genauigkeit Anspruch machen können. Die Streifen haben auch nicht über ihre ganze Ausdehnung die gleiche Lichtstärke. So ist der Fluorescenzstreifen I schwach bis zur Linie B; das Maximum der Helligkeit ist in der Gegend von 82. Bei den Streifen II, III, IV, V liegt das Maximum der Intensität etwa in der Mitte; beim Streif VI nimmt die Stärke erst langsam etwa bis zu 440 zu und bleibt dann ziemlich gleichförmig bis nahe an 543, wo das Maximum eintritt, das VI von VII trennt. Beim Streif VII, der die gröfste Breite hat, ist die Lichtintensität am stärksten in der Gegend von G, sie bleibt noch merklich stark bis zu H_1 , wo sie auf ein Mal ziemlich bedeutend abnimmt. Die Streifen unterscheiden sich ferner von einander sehr merklich durch ihre verschiedene Lichtstärke; bei weitem am hellsten ist immer Streif I, die zweite Stelle nimmt allgemein die über eine ziemliche Breite sich erstreckende Fluorescenz VII ein, steht jedoch weit hinter I zurück; die übrigen Streifen treten, wie wir sogleich sehen werden, je nach Umständen mit sehr verschiedener Intensität auf.

Die gegebene Beschreibung giebt die Erscheinung der Fluorescenz, wie sie sich bei einer ätherischen Blattgrün-

lösung zeigte, die nicht mehr ganz frisch war; sie ist sehr vollkommen, in so fern sie sämtliche Streifen enthält, die unter verschiedenen Umständen auftreten. Nicht alle Lösungen zeigen jedoch das Phänomen der Fluorescenz in der beschriebenen Vollständigkeit, und es handelt sich darum, die Einflüsse und Umstände genau festzustellen, welche eine Abänderung der Fluorescenzerscheinung bewirken.

Der Ursprung des Chlorophylls aus verschiedenen Pflanzen scheint für die Fluorescenzerscheinung vollkommen gleichgültig zu seyn. Dieser Punkt verdient allerdings noch genau und einläßlich geprüft zu werden; ich hatte jedoch nicht die Muße, dies auf hinlängliche Weise zu thun. Zu dieser einstweiligen Annahme der Unabhängigkeit von dem Ursprung gelangte ich nicht sowohl darum, weil Stockes beim Chlorophyll aus Nesselblättern im Wesentlichen dieselbe Erscheinung erhielt, wie ich mit solchem aus Hollunden- oder Spinatblättern, als in Folge des Umstandes, daß, wie wir bald sehen werden, sämtliche Unterschiede in den optischen Erscheinungen der Fluorescenz und Lichtabsorption sich ausreichend durch die Modificationen des Blattgrüns erklären, die mit der Zeit in Folge einer Zersetzung eintreten.

Die Frage, ob das Lösungsmittel, Aether oder Alkohol, einen Einfluß ausübe, suchte ich mit möglichst großer Bestimmtheit zu entscheiden; einerseits weil es Substanzen giebt, bei welchen die Fluorescenzerscheinung durch das Lösungsmittel wesentlich modificirt wird, und andererseits, weil eine oberflächliche Betrachtung hier leicht zu einem unrichtigen Resultate führen kann. Um die vorliegende Frage zu entscheiden, wurde das aus einer warmen alkoholischen Lösung in Folge von Abkühlung niedergeschlagene Chlorophyll in zwei Theile zerlegt, der eine Theil in Alkohol und der andere in Aether gelöst. Der Unterschied, den die beiden Lösungen auf den ersten Blick zu zeigen schienen, beruhte einfach auf dem Umstande, daß die alkoholische Lösung viel weniger Farbstoff gelöst enthielt; die

verdünnte ätherische Lösung erwies sich als vollkommen gleich mit der alkoholischen.

Sehr wesentlich sind jedoch die Unterschiede, die sich bei einer frischen Lösung zeigen gegenüber einer solchen, die durch längeres Stehenlassen hauptsächlich unter dem Einfluß des Lichtes umgeändert ist; ich nenne mit Stokes solches Blattgrün modificirt. Das frische Blattgrün zeigt keine Spur von Streif V. Bei weitem am hellsten ist wie immer Streif I; die Reihenfolge der übrigen Streifen nach ihrer Intensität ist in Folge einer Schätzung VII, VI, II, III und IV. Beim modificirten Blattgrün bleibt auch I bei weitem am stärksten, und die zweite Stelle nimmt auch hier VII ein, dem jedoch kein VI vorangeht; in diesem Falle nimmt nämlich bald nach *F* die Fluorescenz deutlich, aber langsam zu, und ist dann von *G* bis H_1 am stärksten; wir haben hier im blauen und violetten Theile nur eine Fluorescenz, die sich ohne Unterbrechung durch ein Minimum bis ins Ultraviolette erstreckt. In Bezug auf Intensität folgt dann Streif VI und gleich darauf Streif V, der ganz specifisch dem modificirten Blattgrün angehört; dann folgt Streif II, der hier verhältnißmäfsig schwächer ist als in einer frischen Lösung; nur ganz schwach und kaum merklich zeigt sich Streif III. Dieser ist außerdem um eine sehr merkliche Gröfse nach der violetten Seite hin verschoben, er liegt sehr deutlich näher bei IV als bei II.

Die sehr abwechselnde Intensität in der Fluorescenzerscheinung, welche beim Bariumplatincyannür von J. Müller als intermittirende Fluorescenz bezeichnet wurde, hat beim Chlorophyll zuerst Stokes beobachtet und einer näheren Untersuchung unterzogen; er beschreibt fünf Helligkeitsminima. Da Stokes die Lage seiner Minima nicht genau mit Zahlen angiebt, so ist ein Vergleich mit meinen Beobachtungen nicht so leicht möglich; doch glaube ich annehmen zu können, dafs sich die fünf Minima von Stokes auf die Zwischenräume I — II, II — III, III — IV, IV — V und V — VI beziehen, während die Trennung der Fluorescenzerscheinung in dem blau-violetten Theile des Spectrums

durch ein Minimum in der Gegend von 570 dem englischen Forscher entgangen zu seyn scheint; es ist dies um so begreiflicher, als, wie schon bemerkt, bei Chlorophylllösungen, die einige Zeit gestanden haben oder aus nicht ganz frischen Blättern herrühren, diese Trennung nicht zu erkennen ist.

Es wurde auch der Einfluss farbiger absorbirender Medien auf die Fluorescenzerscheinung untersucht, und zwar so, dass, während das Spectrum auf die Flüssigkeitsoberfläche projicirt war, man das erregende Licht durch farbige Gläser gehen liess. Blaues Kobaltglas, besonders zwei Scheiben über einander, bringt die Streifen I — V zum Verschwinden, während VI und VII bleiben. Rothtes Kupferglas hat eine entgegengesetzte Wirkung; Streif I und die vordere Hälfte von II bleibt; das übrige verschwindet. Eine ähnliche Wirkung hat auch ein dunkelgelbes Glas.

Die Frage, ob das *Chlorophyll im ungelösten Zustande* fluoresciren, glaube ich mit einem ganz entschiedenen Nein beantworten zu können und bin der Ansicht, dass das rothe Licht, welches einige Beobachter ¹⁾ bei festem Chlorophyll in den natürlichen Blättern als Fluorescenzlicht ansahen, sich auf ein durch Absorption entstandenes Roth zurückführen lässt. Unsere Behauptung bezieht sich nicht blos auf das ungelöste Chlorophyll, wie es in den Blättern vorkommt, sondern eben so gut auf den festen Farbstoff, wie man ihn aus einer warmen alkoholischen Lösung beim Erkalten erhält. Bei beiden Stoffen ergab eine sorgfältige Untersuchung in dem oben erwähnten Kasten keine Spur von Fluorescenz, doch trat dieselbe augenblicklich ein, wenn einige Tropfen Schwefeläther darauf gegossen wurden.

Wenn die Chlorophylllösung in Geissler'sche Röhren gebracht wurde, so ergab sich, dass sowohl das Licht des glühenden Wasserstoffs, als auch des Stickstoffs die Fluorescenz erregt, jedoch beide nur in geringem Grade; etwas mehr noch das Licht des glühenden Stickstoffs. Dieser Umstand erklärt sich vollkommen aus den angegebenen Resultaten. Der erste Fluorescenzstreif ist bei weitem der intensivste, er

1) Simmler. 1. c. S. 603.

wird erregt durch Licht, das zwischen 53 und 96 liegt; die Linie *a* Wasserstoff, die der Fraunhofer'schen Linie *C* entspricht, fällt gerade auf die Gränze 96 und ist also schon etwas zu brechbar, um mit der größten Intensität erregend zu wirken; noch weniger enthält das Licht des glühenden Stickstoffs in bedeutendem Grade die Strahlen zwischen 53 und 96, es wirkt offenbar hauptsächlich durch die blauen und violetten Strahlen, die ja ebenfalls, wenn auch in geringerem Grade, die rothe Fluorescenz erregen.

In Betreff der schon oben erwähnten *grünen Fluorescenz* haben wir nicht vieles beizufügen; der Umstand, daß sie bei allen wässrigen Blätterauszügen, und zwar besonders, wenn die Blätter vorher einige Zeit in Wasser gelegen haben, sichtbar ist, läßt der Vermuthung Raum, daß hier als wirksame Substanz Zersetzungsproducte des Chlorophylls und vielleicht auch anderer Pflanzentheile vorliegen. Man kann diese grüne Fluorescenz dadurch sehr leicht nach der bekannten Methode von der rothen trennen, daß man ein lineares Spectrum auf die Flüssigkeitsoberfläche wirft und dieses von der Seite durch ein zweites Prisma beobachtet. Man sieht dann, daß die grüne Fluorescenz nach der Seite des Roth hin ihre Gränze in der Gegend der Linie *D* hat. Sehr wahrscheinlich sind es verschiedene Stoffe, die bei dieser Fluorescenz mitwirken; daher kommt es wohl, daß die Gränze derselben auf der Seite des Violet nicht immer gleich weit liegt; und daß auch die Farbe des Fluorescenzlichtes bald mehr grünlich bald mehr bläulich ist.

Wir gehen nun über zu der Untersuchung über die *Natur des Fluorescenzlichtes* und sprechen auch hier vorerst von der Beobachtungsmethode. Für die allgemeine Orientirung ist es nach dem Vorgange von Stokes, Pierre und Anderen sehr zweckmäfsig, das Spectrum durch Senkrechtstellen der Spalte oder durch Reduction derselben auf eine kleine helle Fläche in ein lineares zu verwandeln¹⁾ und dann das Fluorescenzlicht durch ein zweites Prisma, dessen

1) Eine passende Cylinderlinse, die zur Erscheinung dieses Zweckes noch besser ist, stand mir leider nicht zu Gebote.

brechende Kante in der Richtung der Ausdehnung des Spectrums läuft, zu beobachten. Auf diese Weise ist leicht zu erkennen, ob das Spectrum des Fluorescenzlichtes ein continuirliches oder ein unterbrochenes ist; ferner wird auch leicht ungefähr seine Ausdehnung zu erkennen seyn, doch wird es nicht wohl möglich seyn, Anfang und Ende des Fluorescenzspectrums etwas zuverlässig mit Bezugnahme auf die Fraunhofer'schen Linien zu bestimmen; auch kann in diesem Falle nicht so leicht der Einfluss der verschiedenen erregenden Strahlen auseinander gehalten werden. Das letztere ist mit Hülfe des weiter oben beschriebenen Kastens sehr leicht zu erreichen; durch Verschieben des Deckels kann man nämlich die verschiedenen Strahlen des Spectrums besonders einwirken lassen, und das scharfe Bild der Spalte auf der Flüssigkeitsoberfläche ist dann sehr geeignet, durch ein Prisma analysirt zu werden. Will man nun das Fluorescenzlicht mit dem erregenden Licht vergleichen, so kann man entweder mit dem analysirenden Prisma sich so stellen, dass man aufer dem Fluorescenzlicht auch von der Oberfläche der Flüssigkeit zurückgeworfenes Licht durch das Prisma in das Auge erhält; oder man kann sich auch, was oft sehr zweckmäfsig ist, des oben erwähnten Milchglases bedienen.

Um über die Natur des Fluorescenzlichtes genauen Aufschluss zu erhalten, genügt die beschriebene Beobachtung desselben durch ein Prisma nicht, sondern man muss ein Spectroskop anwenden, das eine genaue Ermittlung der Lichtart gestattet. Es standen mir zwei Spectroskope zu Gebot, beide von der *Société Genevoise pour la construction d'instruments de physique* verfertigt, bei dem gröfseren wurden die Messungen mit Hülfe der Mikrometerschraube des Beobachtungsfernrohres gemacht, ein Theilstrich entsprach 3,6 Secunden; das kleinere hatte die bekannte Einrichtung der photographirten Scale. Das Resultat aller Messungen wurde auf die schon oben erwähnte Scale reducirt. Um nun das Spectrum des Fluorescenzlichtes zu erhalten, war es nöthig eine Einrichtung zu treffen, bei welcher nur das

Fluorescenzlicht und nichts von dem erregenden Licht in den Spectralapparat gelange. Zu diesem Zwecke wurde die freie Oberfläche der fluorescirenden Flüssigkeit durch Sonnenlicht mit Hülfe von Spiegel und Concentrationslinse stark beleuchtet; von der vom Lichte getroffenen Oberfläche strahlte dann das Fluorescenzlicht nach allen Seiten aus, und es war so leicht, entweder den senkrecht gestellten Collimator des Spectroskopes direct auf die Flüssigkeitsoberfläche zu richten, oder, wenn man es vorzog das Spectroskop horizontal zu lassen, mit Hülfe eines Spiegels das Fluorescenzlicht in den Spectralapparat zu lenken. Bei dieser Anordnung war es leicht, alles directe Licht von dem Eindringen in das Spectroskop abzuhalten und so das Spectrum des reinen Fluorescenzlichtes zu beobachten.

Wenn wir zur Beschreibung der hieher gehörenden Resultate übergehen, so ist vor Allem zu bemerken, daß das Spectrum des Fluorescenzlichtes bei der Chlorophylllösung dadurch, so viel mir bekannt, fast einzig dasteht, daß es nahezu aus homogenem Lichte besteht. Während sonst in der Regel die Spectren des Fluorescenzlichtes eine ziemlich bedeutende Ausdehnung haben, beschränkt sich das Spectrum des Fluorescenzlichtes beim Chlorophyll auf eine ganz kleine Strecke im Roth, und selbst in dieser kleinen Strecke sind noch auffallende Unterschiede in der Intensität zu bemerken. Gewöhnlich sieht dieses Spectrum aus wie zwei ungefähr gleich breite rothe an einander liegende Streifen, von welchen der erste weniger brechbare den zweiten bedeutend an Helligkeit übertrifft. Wenn die Spalte eng ist, so sieht man, daß die beiden Streifen nicht ganz an einander stoßen, sondern daß sie durch ein schmales Lichtminimum von einander getrennt sind. Folgende Zahlen, welche die Mittel aus mehreren Beobachtungen sind, geben genau die Lage der Streifen nach Zahlen der oben erwähnten Scale:

Anfang	65
Gränze, wo der helle und weniger helle Streifen an einander stoßen	89
Ende	117

Fig. 6 Taf. II giebt die Abbildung; auch hier sollte das Grau roth seyn.

Es war nun die Frage zu entscheiden, ob das Fluorescenzlicht, welches durch die weniger brechbaren Strahlen erregt wird, identisch sey mit dem, welches durch die brechbaren Strahlen erregt wird, d. h. ob das rothe Licht der Streifen I, II, III, IV und V gleich sey mit dem der Streifen VI und VII, oder ob etwa der hellere weniger brechbare Theil des Fluorescenzlichtes erregt sey durch die weniger brechbaren Strahlen, und der brechbarere Theil durch die brechbareren Strahlen. Zur Beantwortung dieser Frage wurden dreierlei Versuche angestellt.

Vorerst untersuchte ich, ob durch die Anwendung absorbirender Medien, besonders gefärbter Gläser, ein Unterschied in den verschiedenen Fluorescenzstreifen bemerkbar sey; es ergab sich, dafs dieß nicht der Fall ist. Rothess Kupferglas läßt das Licht aller sieben Streifen auf gleiche Weise durch, während grünes Chromglas alle auf gleiche Weise zum Verschwinden bringt.

Ferner suchte ich direct das durch rothe und das durch blaue Strahlen erregte Fluorescenzlicht in Bezug auf die Brechbarkeit zu vergleichen. Zu diesem Zwecke warf ich mit zwei an einander aufgestellten Prismen zwei Spectren neben einander auf den Deckel des früher beschriebenen Kastens, und zwar so, dafs die Hälfte der Spalte mit dem Roth des einen, und die Hälfte mit dem Blau des andern Spectrums überdeckt wurde. Das Bild der Spalte wurde dann mit Hülfe einer Linse auf die Oberfläche der Flüssigkeit projicirt. Dasselbst erhielt man auf diese Weise eine scharf gezeichnete rothe Linie, die zur Hälfte durch rothes und zur Hälfte durch blaues Licht erregt war. Wurde nun diese Linie durch ein Prisma betrachtet, dessen brechende Kante der Linie parallel gestellt wurde, so erschien auch die abgelenkte Linie vollkommen gerade, ohne dafs die geringste Verschiebung der beiden Hälften zu beobachten gewesen wäre. Es folgt auch daraus, dafs das durch Roth und das durch Blau erregte Roth gleicher Natur sind.

Ein dritter Versuch zur Erledigung der gleichen Frage war der folgende: Während mit Hülfe des Spectralapparates das Fluorescenzspectrum beobachtet wurde, liefs man das erregende Sonnenlicht durch verschiedene absorbirende Medien gehen und beobachtete den dadurch auf das Spectrum des Fluorescenzlichtes ausgeübten Einflufs. Geht das erregende Licht durch rothe Kupfergläser, so wird das Fluorescenzlicht geschwächt, und diese Schwächung ist ganz besonders an dem schon ohnediefs bedeutend schwächern brechbarern Theile des Fluorescenzspectrum's bemerkbar; doch verschwindet der letztere nicht vollkommen und bleibt auch bei Anwendung des rothen Glases noch sichtbar. Wendet man als Absorbens blaues Kobaltglas oder eine Lösung von Kupferoxydammoniak an, so wird auch in diesem Falle das Fluorescenzspectrum nur als Ganzes geschwächt, und es verbleiben sowohl die äufsere Abgränzung als auch der starke Unterschied der Intensität in beiden Theilen auf ungestörte Weise. Auch aus diesem dritten Versuche folgt, dafs das rothe Fluorescenzlicht des Chlorophylls ganz unabhängig von der Natur des erregenden Lichtes immer die gleiche Beschaffenheit hat.

Bei starker Beleuchtung der fluorescirenden Flüssigkeit sieht man im Fluorescenzspectrum aufser dem beschriebenen Roth auch noch etwas Licht im Grün; es ist diefs offenbar das Spectrum des schon erwähnten grünen Fluorescenzlichtes, es erstreckt sich ungefähr von 160 bis 360.

L i c h t a b s o r p t i o n .

Wir haben oben in der historischen Einleitung bemerkt, dafs schon Brewster die verschiedenen dunklen Streifen in dem Absorptionsspectrum bemerkt und verzeichnet hat. Er machte ebenfalls schon auf den grofsen Einflufs aufmerksam, den die Dicke der Schicht auf das Absorptionsspectrum ausübt; doch war noch weiteres zu thun, um ein deutliches Bild des Verhaltens der Substanz in Betreff der Absorption der verschiedenfarbigen Strahlen zu erhalten. Im Jahre

1847 hat Johannes Müller¹⁾ die Absorption des Lichtes in einer größeren Anzahl von farbigen Lösungen bei verschiedener Dicke oder Concentration untersucht und hat zur Darstellung sich einer sehr praktischen graphischen Methode bedient, die seither ganz allgemein angenommen wird. Das Hauptresultat, das durch diese Beobachtungsart erhalten wird, ist die Curve, welche die sämtlichen Punkte verbindet, bis zu welchen die verschiedenen Strahlen des Spectrums eindringen, und die wir mit Govi²⁾ die Absorptionsspectrallinie nennen wollen. Um die eigentliche Bedeutung dieser Curve etwas genauer kennen zu lernen, wird es nöthig seyn, den Vorgang der Absorption von theoretischer Seite etwas ins Auge zu fassen, besonders da in der Wahl der Constanten die als Maafs für die Absorption dient, noch ziemliche Abweichungen bei verschiedenen Autoren vorkommen³⁾.

Die Menge des auf die Oberflächeneinheit auffallenden Lichtes sey I_0 und die Menge des in der Tiefe z durch die Flächeneinheit hindurchgehenden Lichtes sey I . Die Schwächung des Lichtes von I_0 auf I beruht offenbar darauf, daß ein Theil der Lichtintensität, d. h. der lebendigen Kraft, von den schwingenden Aetheratomen an die Körpermoleküle abgegeben wird. Aus theoretischen Gründen sind wir berechtigt, folgende Annahmen für diese Abgabe zu machen, deren Richtigkeit auch experimentell durch die Un-

1) J. Müller. Prismatische Zerlegung der Farben verschiedener Flüssigkeiten. Pogg. Ann. Bd. LXXII S. 76.

2) Govi. *Sunto d'una nota intorno all'assorbimento della luce. Cimento XIX pag. 116.*

3) Herschel. *On light.* No. 484 u. f. — Beer. Bestimmungen der Absorption des rothen Lichtes in farbigen Flüssigkeiten. Pogg. Ann. Bd. LXXXVI S. 78. — Zöllner. Photometrische Untersuchungen. Pogg. Ann. Bd. C S. 381. 474. 651. — Bunsen und Roscoe. Photochemische Untersuchungen. Pogg. Ann. Bd. CI S. 235. — Wild. Ueber ein neues Photometer und Polarimeter. Pogg. Ann. Bd. XCIX S. 235. Ueber Lichtabsorption der Luft. Pogg. Ann. Bd. LXXXIV S. 571.

tersuchungen von Zöllner, Bunsen und Roscoe sich erwiesen hat:

1. Die Lichtabgabe mufs der Lichtintensität I proportional seyn; denn nach mechanischen Grundsätzen wird ähnlich wie beim Stofse die Menge der abgegebenen lebendigen Kraft der lebendigen Kraft des einwirkenden Körpers proportional seyn müssen.

2. Wird die Abhängigkeit von der Dicke der Schicht z sich aus der selbstverständlichen Annahme bestimmen lassen, dafs der Verlust in einer unendlich dünnen Schicht dem Differentiale dz proportional seyn mufs.

3. Wird die Abgabe noch abhängen von der molecularen Constitution der Substanz und von der Schwingungsdauer des Lichtes. Hier sind einstweilen keine aprioristischen Voraussetzungen möglich, so dafs wir einfach einen Coëfficienten einführen müssen, der erst aus der Erfahrung zu bestimmen ist. Eine solche Gröfse, welcher bei gegebener Substanz und gegebener Farbe die Lichtabsorption proportional ist, bezeichnen wir mit c , und dann haben wir in Folge der drei ausgesprochenen Sätze die Differentialgleichung

$$dI = -c \cdot I \cdot dz$$

und hieraus:

$$\frac{I_0}{I} = e^{cz} = 10^{m cz}$$

wo e die Basis des natürlichen Logarithmensystems, und m den Modulus der gemeinen Logarithmen bedeutet. Mit Bunsen bezeichnen wir $m \cdot c$ mit a und nennen diese Gröfse den Exstinctioncoëfficienten; es ist derselbe der reciproke Werth der Dicke der Schicht, nach deren Durchstrahlung die Intensität der einfallenden Strahlen auf $\frac{1}{10}$ herabgesunken ist. Wir haben dann:

$$\frac{I_0}{I} = 10^{az}$$

für $z = 1$ sey $I = I_1$ und wir erhalten:

$$\frac{I_0}{I_1} = 10^a.$$

Den reciproken Werth von 10^a nennen Beer und Zöll-

ner den Absorptions- und Schwächungscoëfficienten, Herschel und Wild den Durchsichtigkeitscoëfficienten und messen an diesem die Durchsichtigkeit eines Körpers; wir halten es für passender, wenn, wie es Bunsen gethan, für die Bezeichnung der Absorption eine Gröfse eingeführt wird, der die Abnahme der Lichtintensität, d. h. die Abgabe von lebendiger Kraft an die körperlichen Molecüle, proportional ist, und es wäre sehr zu wünschen, dafs man sich bei allen Untersuchungen über Strahlenabsorption, gleichgültig ob Wärmewirkungen, Lichtwirkungen oder chemische Wirkungen untersucht werden, auf den Bunsen'schen Exinctionscoëfficienten vereinigen könnte.

Der Quotient $\frac{I}{I_0}$ wird theoretisch erst bei einer Schicht von unendlicher Dicke gleich Null; doch wird für das Auge eine ganz bestimmte Gränze dann eintreten, wenn I auf die Gränze der Wahrnehmbarkeit herabgesunken ist; diese Gränze sey i . Wir haben dann für die Dicke, bis zu welcher das wahrnehmbare Licht eindringt:

$$z_1 = \frac{\log \frac{I_0}{i}}{a}$$

es wird somit die Gröfse z_1 dem a umgekehrt proportional seyn; bezeichnen wir für die verschiedenen Farben unter der Voraussetzung des Gleichbleibens von I_0 und i die Werthe von z_1 und tragen dieselben als Ordinaten auf ein als Abscissenlinie dienendes Spectrum auf, so erhalten wir die theoretisch richtige Absorptionsspectrallinie; und es ist nun noch die Frage zu beantworten, in wie fern es möglich sey, dieselbe mit hinlänglicher Annäherung direct aus der Beobachtung zu erhalten. Es wird diefs möglich seyn in so fern, als wir erstens auf den Körper, dessen Lichtabsorption studirt wird, ein Spectrum können auffallen lassen, dessen absolute Intensität nach lebendiger Kraft gemessen durch alle Farben hindurch die gleiche ist, und als wir zweitens für alle Farben die gleiche Gränze der Sichtbarkeit haben. Dafs diese beiden Bedingungen nicht zu

erfüllen sind, ja dafs wir sogar nicht einmal im Stande sind, mit einiger Zuverlässigkeit zu bestimmen, wie weit die vorkommenden Verhältnisse von dem angestrebten Ideale abweichen, ist hinlänglich bekannt; unsere Aufgabe mufs daher die seyn: die Bedingungen aufzustellen, unter welchen eine Aenderung von I_0 und i auf den Werth von z_1 einen möglichst geringen Einflufs ausübt; es wird dies offenbar dann eintreten, wenn das Verhältnifs von $\frac{I_0}{i}$ ein sehr grosses ist, das heifst, wenn das ursprünglich auffallende Licht so stark ist, dafs es auf einen sehr kleinen Bruchtheil abgeschwächt werden mufs, bis es nicht mehr auf das Auge wirkt. Nehmen wir, um dies an einem Zahlenbeispiel zu zeigen, an, das Verhältnifs $\frac{I_0}{i}$ sey tausend, so wird eine Steigerung dieses Verhältnisses bis auf das Zehnfache, also auf 10,000, sey es in Folge einer Zunahme der Intensität des auffallenden Lichtes oder einer Abnahme der Gränze der Sichtbarkeit (d. h. einer Zunahme der Empfindlichkeit des Auges), die Tiefe des Eindringens z_1 nur in dem Verhältnifs von 4:3 ändern. Es wird somit rathsam seyn, mit starkem Lichte zu arbeiten, und es wird dann auch hauptsächlich nur in der intensiv leuchtenden Gegend des Spectrums die Absorptionsspectrallinie mit hinlänglicher Genauigkeit zu bestimmen seyn, während in den Gegenden, wo die ursprüngliche Lichtintensität schwach ist, z. B. im Violett, und wo auferdem das Auge auch weniger für das Licht empfindlich ist, die aus der Beobachtung erhaltenen z_1 verhältnifsmäfsig zu klein ausfallen müssen.

Nach dieser für das richtige Verständnifs der folgenden Resultate nöthigen Ausschweifung kommen wir zu der Beschreibung der Beobachtungen über die Lichtabsorption in der Chlorophylllösung. Zuerst wurde ein ätherischer Auszug aus frischen Hollunderblättern untersucht, und das Resultat ist in der besprochenen Methode in Taf. II Fig. 8 dargestellt, wobei auch versucht wurde, den allmählichen Uebergang von Hell zu Dunkel sowie die verschiedenen

Grade des Halbdunkels wiederzugeben. Das Material zu der graphischen Darstellung wurde dadurch erhalten, daß für etwa 30 verschiedene Dicken oder auf Dicken rückführbare Concentrationsgrade mit Hülfe des oben erwähnten größeren Spectralapparates die Absorptionsspectren ermittelt wurden; die Gränzen zwischen Hell und Dunkel oder die Lage der Absorptionsstreifen wurden mit einer Mikrometerschraube gemessen; gewöhnlich wurde mit Sonnenlicht gearbeitet, was ermöglichte, alle Messungen direct auf die Fraunhofer'schen Linien zu beziehen. Aus dem Bilde geht nun vorerst sehr deutlich hervor, daß das äußerste Roth sehr vollkommen durchgeht, und daß für diese Strahlen die Chlorophylllösung höchst durchsichtig ist; die Linien *A* und *a* sind immer sehr deutlich sichtbar, und es dürfte somit die Absorption an dem rothen Ende, die in den Zeichnungen von Ångström und Harting angegeben ist, kaum als eine specifische Absorption des Chlorophylls betrachtet werden. Bei sehr concentrirten Lösungen, die man gut erhalten kann, wenn man das aus warmer alkoholischer Lösung durch Abkühlung gefällte Chlorophyll in Aether löst, rückt die Gränze zwischen Hell und Dunkel noch mehr nach dem rothen Ende des Spectrums vor; so zeigt z. B. eine Lösung bei einer Schicht von 74^{mm} Dicke den Beginn der Absorption schon vor *B* bei 60, eine andere noch stärkere von 35,8^{mm} Dicke schon bei 58. Die relative Menge des in Lösungen enthaltenen Farbstoffes ließe sich leicht auf dem Wege der Spectralanalyse dadurch bestimmen, daß man die Verdünnungsgrade ermittelte, welche bei den verschiedenen Lösungen die Gränze auf die gleiche Zahl bringen. Das Grüne geht, wie die Zeichnung zeigt, anfänglich in bedeutender Menge durch, wird aber bei zunehmender Dicke vollkommen absorhirt. Es ist selbstverständlich, daß in diesem Verhalten gegenüber den rothen und grünen Strahlen der Grund liegt für den bekannten Umstand, daß die Chlorophylllösung im durchfallenden Lichte in dünner Schicht schön grün und in dicker Schicht prachtvoll roth ist. Zwischen den Linien *B* und *C* ist die Absorption au-

fserordentlich stark, und in schwächeren Lösungen oder dünnen Schichten giebt sich dieß als ein verhältnißmäßig scharf begrenzter sehr dunkler Absorptionsstreif zu erkennen. Die stärkste Absorption ist in der Gegend von 82 gerade da, wo auch das Maximum der Fluorescenz stattfindet. Es war Stokes, der zuerst auf den innigen Zusammenhang von Fluorescenz und Lichtabsorption aufmerksam machte, indem er zeigte, daß überall da, wo Fluorescenzlicht ausstrahlt, das erregende Licht durch Absorption verschwindet. Dieser schon durch allgemeine mechanische Gründe geforderte Zusammenhang zeigt sich nun auch sehr deutlich bei unseren Messungen, indem mit der Absorption die Stärke zunimmt, und an gleicher Stelle beide ihr Maximum haben; es unterliegt somit keinem Zweifel, daß der besprochene Absorptionsstreif zwischen *B* und *C* dem Fluorescenzstreif I entspricht, wir geben daher auch ihm die Nummer I. Es wird derselbe, wie zu erwarten, von allen Beobachtern erwähnt, er befindet sich in der Zeichnung von Brewster; Stokes bezeichnet ihn mit 1, und Ångström mit I. Der Absorptionsstreif II, der dem Fluorescenzstreif gleicher Nummer entspricht, liegt etwa in der Mitte zwischen *C* und *D*; bei sehr verdünnten Lösungen, die noch deutlich den Streif I zeigen, ist er nicht mehr zu sehen; ebenso auch nicht in starken Lösungen, da er dann mit Streif I zusammen eine breite Bande bildet und er bei weiterer Verdünnung als selbstständiger Streif sich ablöst. Auch dieser zweite Streif befindet sich in der Tafel von Brewster; Stokes bezeichnet ihn mit der Zahl 2, Ångström mit II. Der Absorptionsstreif III, welcher dem Fluorescenzstreif III entspricht, liegt etwas nach *D*; in der Zeichnung von Brewster, wie ich dieselbe interpretire, befindet er sich nicht; Stokes bezeichnet ihn mit 3; Ångström giebt ihn etwas schwach an im Spectrum des grünen Auszuges des Infusionsthierchens *Euglena viridis*; bei Harting findet er sich in den Zeichnungen No. 17, No. 18 und No. 19, die sich auf ätherische Auszüge des Blattgrüns von *Syringa vulgaris* und *Spirogyra maxima* beziehen. Ein weiterer Absorptionsstreif,

den ich mit IV bezeichne, tritt sehr früh selbstständig auf und trennt das durchgelassene Grün in zwei ungefähr gleiche Theile. Dieser Streif entspricht offenbar dem Fluorescenzstreif IV, er ist sehr deutlich in der Brewster'schen Zeichnung angegeben; Stokes bezeichnet ihn mit 4; Ångström mit III; Harting verzeichnet ihn in seinen sämtlichen Abbildungen. Die vier beschriebenen Absorptionsstreifen sind auch deutlich in der Zeichnung von Thudichum. Der Absorptionsstreif, welcher dem Fluorescenzstreif V entspricht, befindet sich nicht in unserer Zeichnung; es muß uns dies auch nicht wundern, da ja in frischen Lösungen der Fluorescenzstreif V nicht existirt, sondern nur dem modificirten Blattgrün angehört. Der Absorptionsstreif, der dem Fluorescenzstreif VI entspricht, ist aus unserer Zeichnung nicht sehr deutlich zu sehen; eine genaue Besichtigung der Absorptionsspectrallinie zeigt jedoch, daß die Curve bei VI einen Maximalpunkt hat, und daß nachher eine kleine Einbiegung folgt, welche VI von VII trennt. Wenn man mit der Verdünnung langsam fortschreitet, so kann man leicht den Punkt erreichen, wo im Spectralapparat die Absorption bei VI als ein besonderer Streif sich zu erkennen giebt; die Messung an einer frischen ätherischen Lösung ergab, daß er sich von 446 bis 543 erstreckt. Dieser Absorptionsstreif VI findet sich, so viel mir bekannt, bei keinem früheren Autor angegeben, was auch sehr begreiflich ist, da man den Verdünnungsgrad, wo er von VII als selbstständiger Streif abgetrennt ist, ziemlich sorgfältig suchen muß. Der Absorptionsstreif, der dem Fluorescenzstreif VII entspricht, und der somit auch diese Nummer erhält, ist in unserer Zeichnung an dem Wiederansteigen der Absorptionsspectrallinie bis zum Tangiren der Horizontallinie und einer darauf folgenden schwachen Senkung nach dem violetten Ende hin zu erkennen. Sobald die Concentration der Lösung etwas stark, oder die Schicht etwas dick ist, erstreckt sich die Absorption auf die ganze brechbare Hälfte des Spectrums; bei schwacher Lösung oder dünner Schicht ist jedoch sehr deutlich zu erkennen, daß in dem Violett

nach der Linie *G* die Absorption wieder geringer wird, und es tritt dann ein abgegränzter Absorptionsstreif auf, der etwa von 600 bis 665 geht, und dessen Mitte ein wenig vor *G* liegt an derselben Stelle, wo auch der Fluoreszenzstreif VII das Maximum seiner Intensität hat. Der Streif VII ist überall erwähnt, wo die Absorption des Blattgrüns beschrieben ist; Ångström, Harting, Thudichum als Absorption des brechbareren Theiles des Spectrums überhaupt, bei Brewster und Stokes jedoch als abgegränzter Streif; der letztere giebt ihm die Nummer 5. Die Reihenfolge der Absorptionsstreifen läßt sich leicht bestimmen, wenn man sieht, wie die Streifen nach einander bei stärker werdender Verdünnung verschwinden. Bei weitem am stärksten ist die Absorption bei I, dann folgen der Stärke nach wie bei der Fluorescenz VII, VI, II, III und IV.

Wir kommen nun zu der Beantwortung der Frage, in wie fern die Absorptionerscheinungen uns zu der Annahme verschiedener Chlorophyllsorten berechtigen. Die Vergleichung der Resultate, die andere Forscher und wir selbst unter sehr mannigfachen Umständen erhalten haben, deutet dahin, daß auch hier, wie wir dies schon bei der Besprechung der Fluoreszenzerscheinungen angedeutet haben, durchaus nichts vorliegt, was uns mit Sicherheit auf eine Aenderung der optischen Eigenschaften je nach dem Ursprung oder dem Lösungsmittel schließen läßt. Jedoch zeigen sich auch hier sehr merkbare Aenderungen, die einer Modification des Blattgrüns zuzuschreiben sind, und die selbstverständlich mit der schon oben besprochenen Aenderung der Fluoreszenzerscheinung vollkommen parallel gehen; nur ist einiges, besonders die Verschiebung der Streifen, bei der Absorptionerscheinung leichter als bei der Fluoreszenzerscheinung durch Messung zu constatiren. Die Verschiedenheiten, die in Betreff der Absorption bei dem modificirten Blattgrün gegenüber dem frischen auftreten, betreffen drei Punkte, nämlich: 1) das Verschwinden vorhandener Streifen und das Auftreten neuer, 2) die Aenderung

in der Reihenfolge in Bezug auf Intensität und 3) die Verschiebung von Streifen.

Bei dem modificirten Blattgrün tritt ein neuer Streifen auf; er entspricht dem Fluorescenzstreif V und erhält somit auch diese Nummer. Schon bei einer Lösung aus Blättern, die nach dem Zerhacken einige Zeit in Wasser lagen und dann erst mit Aether ausgezogen wurden, war dieser Absorptionsstreif V ganz schwach zu sehen; sehr stark und deutlich trat derselbe auf bei einer ein Jahr alten Chlorophylllösung; wurde diese Lösung noch mäßig stark genommen, so ging der Streif von 328 bis 417, wurde die Lösung dann etwas verdünnt, so wurde er schmaler und ging nur von 342 bis 404. Brewster, Stokes und Harting erwähnen dieses Streifens V nicht, jedoch scheint der Streif III in der Zeichnung, die Ångström für das Absorptionsspectrum des Auszuges aus *Trifolium pratense* giebt, diesem Streif zu entsprechen. Auch ist der Streif V deutlich verzeichnet in der Abbildung von Thudichum, was sich daraus erklärt, daß er die alkoholische Chlorophylllösung mehr als ein Jahr vor der Untersuchung hatte stehen lassen. --- Die Streifen VI und VII sind bei dem modificirten Blattgrün nicht zu erkennen; bei demselben erstreckt sich die Absorption auf den ganzen brechbaren Theil des Spectrums, und bei fortschreitender Verdünnung haben wir kein Auftreten selbstständiger Streifen, sondern es rückt einfach, wie dies bei vielen andern absorbirenden Medien geschieht, der Beginn des Dunkel immer mehr nach der violetten Seite zurück.

Die Reihenfolge in Bezug auf die Intensität der Absorption ist bei dem modificirten Blattgrün auch vollkommen geändert; auch hier ist bei I die Absorption bei weitem am stärksten; darauf folgt der Stärke nach die Absorption im brechbarern Theile des Spectrums, die, wie wir gesehen, keine besondern Streifen giebt und gewissermaßen den vereinten Streifen VI und VII der frischen Lösung entspricht. Dann folgt der Streif IV und gleich darauf der

fast ebenso starke Streif V. Der Streif II ist sehr merklich schwächer als V, und ganz schwach ist Streif III.

Eine Verschiebung giebt sich in schwachem Grade zu erkennen bei Streif I, indem der Beginn der starken Absorption nach dem rothen Ende etwas verrückt. In dem schon erwähnten Auszuge aus zerhackten Blättern, die einige Zeit in Wasser gelegen hatten, begann bei einer Lösung, die schon deutlich die Ablösung des Streifs II von dem Streif I zeigte, der Streif I schon etwas vor *B* etwa bei 59. Eben begann bei der ein Jahr alten Chlorophylllösung die Absorption vor *B* bei 62, als I und II schon durch einen hellen Zwischenraum getrennt waren, der von 119 bis 136 ging; bei einer frischen Lösung hätte in diesem Fall I erst bei 70 begonnen. Sehr ausgesprochen und charakteristisch ist die Verschiebung, die Streif III durch die Modification erleidet; während derselbe in der frischen Lösung näher bei II als IV liegt, rückt er bei einer alten Lösung so viel näher zu IV, daß der Zwischenraum II — III etwa doppelt so groß wird als der Zwischenraum III — IV; eine Messung bei der ein Jahr alten Lösung gab ihm die Lage 221 bis 241. Die Abschwächung des Streifens III im Gelb und seine Verschiebung ins Gelbgrün, so wie das Auftreten des Streifs V im Blaugrün giebt die Erklärung für den Umstand, daß das modificirte Blattgrün bei dünner Schicht im durchfallenden Lichte nicht mehr wie das frische schön grün, sondern grüngelb ist.

Es entsteht nun die Frage, ob die erwähnten Veränderungen immer auf die gleiche Weise mit einander eintreten, und wir somit nur verschiedene Entwicklungsstufen einer einzigen Modification vor uns haben, oder ob verschiedene Modificationen neben einander hergehen. Einen bestimmten Entscheid vermag ich in dieser Beziehung nicht zu thun. Zur genauen Erörterung dieser Frage und zum näheren Studium der Modification, die das für die belebte Natur so äußerst wichtige Blattgrün erleidet, würde es sich lohnen, die Aenderungen der optischen Eigenschaften unter verschiedenen Einflüssen über einen längern Zeitraum bei

der gleichen Lösung zu verfolgen; auch eine sorgfältige optische Untersuchung der Derivate des Chlorophylls, die Fremy, Filhol¹⁾ und Andere dargestellt haben, wäre sehr wünschenswerth. Es würde mir zur Befriedigung gereichen, wenn die vorliegende in manchen Punkten noch sehr lückenhafte Arbeit zu einer solchen Untersuchung die Veranlassung bieten sollte.

Aus den beschriebenen Beobachtungen geht klar hervor, daß bei der Chlorophylllösung die Absorptionsstreifen, was Lage und Intensität betrifft, genau entsprechen; und zwar entspricht nicht nur, was aus mechanischen Gründen sogar nothwendig ist, jeder Stelle der Fluorescenz auch eine Absorption, sondern auch umgekehrt ist die ganze Absorptionserscheinung durch die Fluorescenz bedingt, d. h. alles absorbierte Licht strahlt in anderer Form als Fluorescenzlicht wieder aus. Sehr augenscheinlich zeigt sich, wie dies schon Stokes erwähnt hat, der besprochene Zusammenhang, wenn man das Eindringen der Fluorescenz durch die seitliche Glaswand betrachtet, während das Spectrum auf die Oberfläche geworfen wird: je intensiver die Fluorescenzerscheinung ist, um so mehr bleibt dieselbe oberflächlich, was sich besonders beim Streif I und in etwas geringerem Grade bei VI und VII zeigt; bei diesen beiden letztern Streifen ist noch in Betracht zu ziehen, daß die Lichtintensität überhaupt viel schwächer ist. Zwischen den Streifen dringt die Fluorescenz tiefer ein, und so erhält man direct, wenn auch in etwas unbestimmten Umrissen, das Bild der Absorptionsspectrallinie.

Bei der Besprechung der Fluorescenzerscheinung haben wir gesehen, daß das *feste Chlorophyll* sowohl in den Blättern als auch, wenn es aus einer Lösung niedergeschlagen ist, keine Spur von Fluorescenz zeigt; es ist somit zu erwarten, daß auch in Bezug auf das Absorptionsspectrum das feste Chlorophyll eine ganz andere Erscheinung darbieten werde als die Lösung des gleichen Stoffes. Dies

1) Filhol. *Recherches sur la matière colorante verte des plantes*, *Ann. de chim. et phys.* (4) XIV, p. 332.

zeigt sich nun auch aufs Deutlichste. In den Absorptionsspectren verschiedener Blätter sowie auch des auf Papier niedergeschlagenen festen Chlorophylls habe ich nie etwas anderes bemerken können als einen Absorptionsstreif im Roth und eine Absorption, die sich vom Blaugrün an gleichförmig über den brechbareren Theil des Spectrums erstreckt, und zwar liegt der Absorptionsstreif des festen Chlorophylls ganz anders als der Streif I, nämlich um eine sehr merkliche Größe nach der weniger brechbaren Seite gerückt; er beginnt schon bei der Zahl 57, geht als ganz dunkler Streif bis zu der Zahl 85, und dann schließt sich daran noch ein Halbschatten, der etwa bis zu 108 geht. Die Absorption im brechbareren Theile des Spectrum beginnt natürlich je nach der Dicke der absorbirenden Schicht an verschiedenen Stellen, bei dickeren Schichten schon bald nach *E*, bei dünneren erst etwas vor *F*; auch liegt bei gleicher Stoffmenge diese Gränze in dem festen Chlorophyll weiter nach dem rothen Ende zu als in der Lösung; das heißt das gelöste Chlorophyll läßt die grünblauen Strahlen leichter durch als der feste Stoff. Während ferner bei der Lösung die Absorption der blauen und violetten Strahlen in der Gegend von *G* ein Maximum erreicht, und die zwischen *G* und *H*₁ liegenden Strahlen verhältnißmäßig wieder leichter durchgehen, zeigt das ungelöste Chlorophyll nie im blau-violetten Theile des Spectrums einen Absorptionsstreif, sondern es nimmt die Absorption nach dem violetten Theile hin immerfort zu. Taf. II Fig. 9 giebt ein Bild dieses Absorptionsspectrums.

Von diesem ganz verschiedenen Aussehen der Absorptionsspectren des gelösten und des festen Chlorophylls kann man sich besonders auf zwei Arten sehr deutlich und augenscheinlich überzeugen. Entweder nämlich indem man zugleich in dem Spectralapparat die beiden Spectren über einander erzeugt, oder dadurch, daß man das niedergeschlagene Chlorophyll auf ein durchscheinendes dünnes Papier gestrichen vor die Spalte des Spectralapparates bringt und, während man beobachtet, das Papier mit Aether benetzt;

man sieht dann sehr deutlich, wie zuerst in Folge der Auflösung das Absorptionsspectrum des festen Chlorophylls in das des gelösten übergeht, und wie dann wieder in Folge des Verdampfens des Aethers das Bild des ersten Spectrums zurückkehrt.

Wie wir früher gesehen, ist bei der Chlorophylllösung die Absorption ganz durch die Fluorescenzerscheinung bedingt; das heisst, das absorbirte Licht strahlt in anderer Form als Fluorescenzlicht wieder aus. Bei dem festen Chlorophyll findet keine Fluorescenz statt; es muß also dort das absorbirte Licht eine andere Verwendung finden; theilweise mag dasselbe in Wärme umgesetzt werden, doch ist gewiß auch die Vermuthung gerechtfertigt, daß die Verwendung des Lichtes zu chemischer Arbeit bei der Erklärung der Absorptionerscheinung des festen Chlorophylls ein wirksam auftretender Factor sey.

Das Stokes'sche Gesetz.

Bekanntlich hat zuerst Stokes ein Gesetz aufgestellt, das sich auf die Abhängigkeit der Brechbarkeit des bei der Fluorescenz ausstrahlenden Lichtes von der Brechbarkeit der erregenden Strahlen bezieht. Sein Gesetz sagt, daß die Brechbarkeit des einfallenden Lichtes die obere Gränze sey der Brechbarkeit der Bestandtheile des dispergirten Lichtes, (d. h. des Fluorescenzlichtes). Es bleibt uns nun noch die Frage zu erledigen, in wie fern sich dieses Gesetz bei unserer Untersuchung der Fluorescenz als richtig erwiesen hat. Das dasselbe für die Streifen II bis VII gilt, liegt auf der Hand, doch muß noch etwas näher untersucht werden, wie sich der bei weitem stärkste Streif I zu der oben besprochenen hellern Hälfte des Fluorescenzspectrums verhält. Der Umstand, daß die Fluorescenz schon beginnt mit der Zahl 53, daß also dieser Zahl die geringste Brechbarkeit des erregenden Lichtes entspricht, während der deutliche Anfang des Spectrums des Fluorescenzlichtes erst bei der Zahl 65 liegt, könnte zu dem Schlusse verleiten, daß bei

der Wirkung der rothen Strahlen auf die Chlorophylllösung eine Aenderung der Brechbarkeit in dem umgekehrten Sinne stattfindet, als dieß ganz allgemein bei den verschiedensten Fluorescenzerscheinungen von Stokes nachgewiesen worden ist. Diesen Schluss würden wir für vollkommen unberechtigt halten. Das Spectrum des Fluorescenzlichtes wird immer verhältnißmäßig schwach seyn müssen, und es ist deshalb natürlich, daß seine Gränzen etwas reducirt sind; die Zahl 65 giebt uns daher die Stelle an, wo das Fluorescenzlicht mit etwas stärkerer Intensität auftritt, und es stimmt dieß überein mit der Gegend, wo auch die Erregung der Fluorescenz anfängt stark zu werden. Dieses Zusammenfallen sieht man am deutlichsten, wenn man in dem Spectralapparate zugleich übereinander das Fluorescenzspectrum und das Absorptionsspectrum erzeugt; bei richtiger Wahl der Concentration der absorbirenden Flüssigkeit kann man es leicht dazu bringen, daß der Anfang des Absorptionsstreifs I genau in gleicher Linie liegt mit dem Anfang des Fluorescenzspectrums. Dieses in Bezug auf Brechbarkeit gleichzeitige Auftreten der Strahlen, die stark erregen, und der Strahlen, die erregt sind, sowie der Umstand, daß die Mitte des hellen Theiles des Fluorescenzspectrums (72) nur sehr wenig vor der Stelle (82) liegt, wo auch die Fluorescenzerrregung und Absorption im Maximum sind, sprechen sehr deutlich dafür, daß hier bei dem Streif I erregende und erregte Strahlen sehr nahezu von gleicher Brechbarkeit sind; so daß wir also bei der Chlorophylllösung den jedenfalls sehr bemerkbaren Vorgang haben, daß das ganze gleiche Fluorescenzlicht einerseits in den Streifen II bis VII erregt ist durch das Licht von theilweise sehr abweichender Brechbarkeit, und anderseits in dem Streif I durch Licht von fast gleicher Brechbarkeit; in dem letzteren Falle ist die Erregung bedeutend mächtiger. Dieses Verhältniß kann sehr anschaulich durch einen Versuch mit Hülfe des oben beschriebenen Kastens gemacht werden, wenn man durch die Spalte des Deckels nach einander die verschiedenen Theile des Spectrums gehen läßt,

das Bild der Spalte des Deckels auf die Oberfläche der Flüssigkeit projicirt, den Trog der Länge nach zur Hälfte mit dem Milchglase bedeckt, das Niveau der Flüssigkeit mit dem Milchglase genau in eine Ebene bringt und nun durch ein Prisma die gerade Linie betrachtet, die zur Hälfte aus erregendem und zur Hälfte aus Fluorescenzlicht besteht.

In der vorliegenden Abhandlung hatten wir nur die Absicht, die Beobachtungsergebnisse über die optischen Eigenschaften des Chlorophylls im Zusammenhange vorzulegen; bei der in der nächsten Zeit nachfolgenden Besprechung ähnlicher Untersuchungen, die wir bei mehreren anderen Körpern angestellt haben, wird sich die Gelegenheit bieten, des Näheren zu beleuchten, wie sich die optischen Eigenschaften der Chlorophylllösung zu denjenigen anderer fluorescirender Körper verhalten, so wie auch einige Fragen mehr theoretischer Natur zu besprechen.

Basel, Juni 1870.

V. *Ueber die Zusammensetzung der Meteoriten
von Shalka und von Hainholz;
von C. Rammelsberg.*

(Aus d. Berichten d. Berl. Akad. d. Wiss.)

Die *Meteorite*, mineralische Massen, welche aus dem Welt-
raum auf die Oberfläche der Erde gelangen, bieten in Be-
treff ihres Ursprungs und ihrer Bewegung der Astronomie,
hinsichtlich der ihren Fall begleitenden Erscheinungen der
Physik Stoff zu wichtigen Erörterungen dar. Das Interesse,
welches sie an und für sich als Bruchstücke kosmischer
Substanzen haben, steigert sich, wenn wir ihre materielle
Natur erforschen und sie mit den tellurischen Substanzen
vergleichen. Mineralogische Beobachtung und chemische
Untersuchung führen uns zur Kenntniss dieser ihrer mate-