**7. Eine Untersuchung bezüglich des Zusammenhanges zwischen Absorption, Dispersion und Fluoreszenz des Lichtes;
von Benkt Söderborg.**

(Mitteilung aus dem Physik. Institut der Universität Stockholm.)

Die Theorien für die Dispersion des Lichtes, wie sie von Ketteler, Helmholtz, Drude, Lorentz, Planck dargelegt worden sind, führen zu formell den gleichen Formeln:

$$(I) \quad n^2 - n^2 \kappa^2 - 1 = \sum \frac{D \lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2};$$

$$(II) \quad 2 n^2 \kappa = \sum \frac{D g \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}.$$

wo n und κ Brechungs- und Extinktionsindex bedeuten. Die Theorien weichen nur in der Deutung der übrigen Konstanten voneinander ab. Soweit ich gefunden, ist nur eine vollständige experimentelle Untersuchung für die Verifizierung dieser Formeln gemacht worden. Es ist die „Prüfung der Ketteler-Helmholtzschen“ Dispersionsformeln Pflügers.¹⁾ Pflüger mißt durch die ganze Absorptionsbande den Brechungsindex für mehrere feste Farbstoffe und den Extinktionsindex für zwei derselben, nämlich Fuchsin und Cyanin. Für Cyanin führt er die Berechnungen mit Anwendung einer von Ketteler und Pulfrich gefundenen Methode die Schwierigkeiten der Berechnung der Konstanten zu umgehen durch und findet, daß die aus den Absorptionsmessungen berechnete Dispersionskurve mit der durch direkte Messungen des Brechungsindex gefundenen Kurve gut übereinstimmt. Die Formeln (I) und (II) bestätigen sich demnach. Die übrigen experimentellen Untersuchungen bezüglich der Dispersion und der Absorption betreffen die Spektralgebiete seitlich von den Absorptionsbanden

1) A. Pflüger, Wied. Ann. 65. p. 173. 1898.

oder auch stark verdünnte Lösungen, in welchen die Anomalie der Dispersion nicht deutlich ausgeprägt ist. Aber in diesen Fällen kann die Dispersion durch bedeutend vereinfachte, aus der vorstehenden Formel (I) abgeleitete Formeln dargestellt werden, und die Untersuchungen gewähren keinen Aufschluß über die Abhängigkeit der Dispersion von der Absorption innerhalb der Bande selbst.

Zu dem Zwecke, um einen neuen experimentellen Beitrag zur Kenntnis hiervon — bei völlig ausgeprägter Anomalie der Dispersion — zu geben, habe ich Messungen des Extinktions- und des Brechungsindex durch das ganze sichtbare Spektrum für Lösungen von *Eosin*, „*Erythrosin*“ und *Fluorescein* bei einer Konzentration von etwa 5 g per 100 cm³ Lösungsmittel ausgeführt. Diese Stoffe haben eine scharfe Absorptionsbande im sichtbaren Spektrum. Die Übereinstimmung zwischen der aus den Absorptionsmessungen berechneten und der direkt beobachteten Dispersionskurve fiel schlecht aus. Die berechnete Kurve zeigte eine zu kleine Anomalie.

Da es mir möglich schien, daß die Veranlassung hiervon in dem Umstand zu suchen sei, daß diese Lösungen, die bei vorerwähnter Konzentration nicht die Spur von Fluoreszenz zeigen, bei Verdünnung eine brillante Fluoreszenz zeigen, wobei das Absorptionsspektrum derselben das Aussehen verändert, suchte ich nach einem Lösungsmittel, in welchem die Fluoreszenz der Lösungen auch bei starker Konzentration hervortreten würde, und nachdem dies gelungen war, wurden die Untersuchungen auf sowohl fluoreszierende als auch nicht fluoreszierende Lösungen der eben erwähnten Stoffe ausgedehnt. Es war ja denkbar, daß charakteristische Unterschiede zwischen den beiden Arten von Lösungen in bezug auf Absorption und Dispersion zutage treten würden.

Von besonders großem Interesse für die Forschung bezüglich der Natur der Fluoreszenz und der Bandenspektren sind die Arbeiten J. Starks, veröffentlicht in der *Phys. Zeitschrift* 1905—1908. Stark geht von der Hypothese aus, daß die lose gebundenen, punktförmigen Elektronen an der Oberfläche der Atome der Sitz der Kräfte sind, welche die Atome zu Molekülen vereinigen, und daß eben diese sog. Valenzelektronen die Träger von Fluoreszenzspektrum und Banden-

spektrum sind.¹⁾ Theoretisch kommt Stark zu einer Reihe interessanter Schlußfolgerungen, von welchen mehrere experimentell verifiziert werden durch Untersuchungen an Benzol und Benzolderivate von Stark, Stark und Meyer²⁾, Stark und Steubing. Hier sei folgendes erwähnt: Das Fluoreszenzspektrum des einzelnen fluoreszenzfähigen Moleküls besitzt die gleiche Ausdehnung und Struktur wie seine Bandenabsorption; das Fluoreszenzspektrum des einzelnen Moleküls koinzidiert also mit dem zugehörigen Absorptionsspektrum.³⁾ Die Fluoreszenz kann hierdurch „latent“ werden. Die Hypothese von dieser Koinzidenz erproben Stark und Steubing⁴⁾ für alkoholische Lösung von Benzol, Naphthalin und Anthrazen, aber die Untersuchungen können der Absorption halber nur für sehr geringe Konzentration durchgeführt werden. Ferner: „Eine vollständige Emissions- und Absorptionsbande von Valenzelektronen besteht aus einer ‚kurzwelligen Bande‘ und einer ‚langwelligen Bande‘; diese zwei Banden sind in der Weise miteinander genetisch gekoppelt, daß die Absorption des Lichtes in der kurzwelligen Bande von einer Fluoreszenz in der konjugierten langwelligen Bande begleitet ist. Die Absorption des Lichtes in kurzwelligen Banden ist begleitet von einem lichtelektrischen Effekt, von einer Fluoreszenz in diesen Banden (Benzolring) und von Fluoreszenz in dem mit ihnen verkoppelten langwelligen Banden (Carbonyl-, Äthylengruppe). — Die Absorption des Lichtes in langwelligen Banden ist nicht begleitet von Fluoreszenz noch von einem lichtelektrischen Effekt.“⁵⁾

Die bei meinen Untersuchungen angewandten Präparate waren von Merck (Darmstadt). Laut Angaben, welche die Firma zuvorkommend erteilt hat, enthält Eosin (Eosinnatrium) Spuren von Alkalisalzen und Sulfat, Fluorescein gibt beim Glühen ca. 0,1 Proz. Rückstand von Eisenoxyd und Alkalisalzen; „Erythrosin“ besteht hauptsächlich aus Eosinnatrium,

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. 9. p. 85. 1908; Prinzipien der Atomdynamik, II. Die elementare Strahlung p. 102. Verlag v. Hirzel, Leipzig 1911.

2) J. Stark u. R. Meyer, Phys. Zeitschr. 8. p. 250. 1907.

3) J. Stark, Phys. Zeitschr. 8. p. 248. 1907.

4) J. Stark u. W. Steubing, Phys. Zeitschr. 9. p. 493. 1908.

5) J. Stark u. W. Steubing, Phys. Zeitschr. 9. p. 661. 1908.

enthält aber außerdem Dichlorjodfluoresceinnatrium und Dextrin. — Als Lösungsmittel wird Wasser angewendet. Für die Auflösung des Fluoresceins wurden zu 100 cm³ Wasser 3 cm³ Ammoniak (spez. Gewicht 0,91) zugesetzt. Außerdem wurden eine Anzahl Lösungen von Eosin in einer Mischung von 70 Proz. (Volumen) Aceton und 30 Proz. Wasser untersucht. In Aceton ist Eosin schwerlöslich, aber es stellte sich heraus, daß auch zu sehr konzentrierten Wasserlösungen bedeutende Mengen Aceton zugesetzt werden können, wobei *die Lösung deutlich fluoreszierend wird*. Lösungen folgender Konzentrationen sind untersucht worden (Gramm pr. 100 cm³ Lösungsmittel).

I. Mit Rücksicht auf die Absorption:

nicht fluoreszierend:		fluoreszierend:	
Eosin in Wasser	25,0 g	Eosin in Wasser	$\frac{1}{25} \cdot 4,70 \text{ g} = 0,188 \text{ g}$
" " "	4,70 g	" " "	$\frac{1}{25^2} \cdot 4,70 \text{ g} = 0,0075 \text{ g}$
		" " "	$\frac{1}{25^3} \cdot 4,70 \text{ g} = 0,00030 \text{ g}$
Erythrosin in Wasser	5,30 g	Erythrosin in Wasser	$\frac{1}{25} \cdot 5,30 \text{ g} = 0,212 \text{ g}$
Fluorescein in Wasser	4,90 g	Fluorescein in Wasser	$\frac{1}{93} \cdot 4,90 \text{ g} = 0,053 \text{ g}$
		Eosin in Aceton-Wasser	10,00 g
		" " "	5,00 g
		" " "	$\frac{1}{25} \cdot 5,00 \text{ g} = 0,200 \text{ g}$
		" " "	$\frac{1}{25^2} \cdot 5,00 \text{ g} = 0,008 \text{ g}$
		" " "	$\frac{1}{25^3} \cdot 5,00 \text{ g} = 0,00032 \text{ g}$

II. Mit Rücksicht auf die Dispersion:

nicht fluoreszierend:		fluoreszierend:	
Eosin in Wasser	4,70 g	Eosin in Aceton-Wasser	10,00 g
Erythrosin in Wasser	5,30 g	" " "	5,00 g
Fluorescein in Wasser	4,90 g		

I. Absorptionsmessungen.

Der Extinktionsindex der Lösungen wurde mit einem Spektroskop à vision direkt bestimmt, in welchem die gewöhn-

liche Spalte gegen eine symmetrische Vierordts Doppelspalte ausgetauscht wurde. Die Lösung befand sich in einem vor der Spalte befestigten Absorptionsgefäß und in die Lösung war eine planparallele Platte von einem durchsichtigen Stoff, Glas oder Glimmer, parallel zur Spalte und rechtwinklig gegen das einfallende Licht hinuntergeführt. Die Platte hatte ihren oberen Rand in gleicher Höhe mit der Grenzlinie zwischen den beiden Spalten. Mittels ein paar geschwärzter Messingplatten (in der Ebene des Haarkreuzes) konnte das ganze oder ein beliebiger Teil des Spektrums abgeblendet werden. Diese Blenderöffnung hatte während der Messungen eine Breite von zwei Skalenteilen. Ein Skalenteil repräsentierte im roten Teil des Spektrums ein Gebiet von $3\mu\mu$, innerhalb des gelbgrünen $1\mu\mu$ und innerhalb des blauvioletten $0,25\mu\mu$. Die Lichtquelle war eine Bogenlampe, placiert im Fokus einer Linse. Die Breite der Spalten wurde so reguliert, daß die beiden in der Blenderöffnung sichtbaren schmalen Spektralspartien (von der oberen und der unteren Spalte) gleich lichtstark gesehen wurden. Die breitere Spalte hatte höchstens eine Breite von $0,46\text{ mm}$.

Für die Berechnung des Extinktionsindex κ hat man dann

$$e^{-\frac{4\pi n\kappa}{\lambda} \cdot d} = \frac{s_1}{s_2} (1 - r)^2.$$

κ ist dann dadurch definiert, daß das Verhältnis der Amplitude des ausgehenden und des einfallenden Lichtes $e^{-2\pi\kappa}$ ist, wenn Licht durch eine homogene Schicht von der Dicke einer Wellenlänge (in dem Stoff) passiert. n und λ bedeuten Brechungsindex und Wellenlänge (in Äther), d die Dicke der durchsichtigen Platte, s_1 und s_2 die Breite der Spalten. Der Reflexionsverlust r an den Grenzflächen der Platte ist hier von geringem Einfluß. Das beobachtete Licht ist nicht homogen. Die Berechnungen sind für die mittlere Wellenlänge des durch die Blenderöffnungen kommenden Lichtes ausgeführt worden. Es wurden Beobachtungen durch die ganze Absorptionsbande für 15—25 verschiedene Lichtarten gemacht.

Je nach der verschiedenen Absorptionsfähigkeit der Lösungen mußten verschiedene Absorptionsgefäße und Schichtdicke angewendet werden. Für die am stärksten absorbierenden

Lösungen benutzte ich zwei dicke, gleich große Spiegelglasplatten. Mit einer Pipette wurden einige Tropfen der Lösung auf jede der Platten geträufelt, ein kleines dünnes Glimmerblättchen wurde in der Lösung auf die eine Platte gelegt, worauf die Platten gleichmäßig und fest gegeneinander gedrückt, die Ränder ringsum getrocknet und zusammengekittet werden. Die Dicke des Glimmerblättchens kann mit großer Genauigkeit gemessen werden durch Beobachtung der Interferenzfransen, welche bei Reflexion von weißem Licht von der vorderen und hinteren Fläche der Platte entstehen, wenn das Licht prismatisch zerteilt wird.¹⁾ Die dünnsten Blättchen, welche angewendet wurden, hatten die Dicke $0,96 \mu$. Für die am stärksten verdünnten Lösungen wurde ein parallelepipedisches Glasgefäß mit den inneren Dimensionen $3,5 \times 7 \times 7$ cm angewendet und die planparallele Platte bestand aus einer 31 mm langen Glassäule.

Für die Diskussion der Resultate im Anschluß an die Dispersionsformeln (I) und (II) ist es am zweckmäßigsten als Maß für die Absorption die Quantität $2n\kappa/\lambda^3$ anzugeben und bei graphischer Darstellung diese als Ordinate und λ^2 als Abszisse abzusetzen. (Siehe Näheres hierüber im folgenden Kapitel III.) Für den Vergleich der Absorption in Lösungen von verschiedener Konzentration ist es zweckmäßig die Berechnungen auf eine und dieselbe Konzentration gemäß des Gesetzes Beers zurückzuführen. So habe ich z. B. für die Wasserlösungen von Eosin die Berechnungen auf die Konzentration 4,7 g zurückgeführt dadurch, daß ich als Maß für die Absorption in einer Lösung der Konzentration $a \cdot 4,7$ g die Quantität $1/a \cdot 2n\kappa/\lambda^3$ angab. Bei Verdünnung hervortretende Veränderungen in der Absorption werden hierdurch übersichtlicher. Wenn die Lösungen dem Gesetze Beers folgten, würden die in dieser Weise erhaltenen Absorptionskurven für verschiedene Konzentrationen identisch werden.

Die Absorptionskurven der *nicht fluoreszierenden* Lösungen zeigen zwei ausgeprägte Maxima. In den Eosinlösungen sind diese von gleicher Größe, in der Erythrosin- und der Fluoresceinlösung ist das Max. B (nach der roten Seite) etwas größer

1) A. Winkelmann, Handb. d. Physik VI Optik p. 970. 1906.

als das Max. A (nach der violetten Seite). Die Lagen dieser Maxima sind:

		Max. A (λ^2)	Max. B (λ^2)
Eosinlösung	(4,7 g)	247500 ($\mu\mu^2$)	268000 ($\mu\mu^2$)
Erythrosinlösung	(5,3 g)	245000	268000
Fluoresceinlösung	(4,9 g)	222000	242500

In allen den *fluoreszierenden* Lösungen ist das Max. B dominierend, und das Max. A zeigt sich nur als eine Ausbuchtung an der steil abfallenden Kurve des Max. B. In den Wasserlösungen tritt diese Veränderung immer stärker hervor, je mehr die Lösung verdünnt wird (vgl. Fig. 1). *Es hat demnach den Anschein, als ob diese Steigerung des Max. B eine notwendige Bedingung für das Hervortreten der Fluoreszenz wäre.*

Die Wasserlösungen. — Bei einer Verdünnung der Eosinlösung von 25 g auf 4,7 g tritt nur die Veränderung der Absorptionskurve hervor, daß sie in ihrem ganzen Umfang etwas schmaler wird. Innerhalb dieses Konzentrationsgebietes folgt die Lösung dem *Gesetze Beers*, aber bei weiterer Verdünnung nähert sich die Lösung dem und geht über in den fluoreszierenden Zustand, und *Beers Gesetz hat keine Gültigkeit weiter*. Das Max. A bleibt unverändert, das Max. B behält seine Lage, wird aber bedeutend gesteigert, und eine obere Grenze für diese Steigerung wurde nicht einmal bei der Konzentration 0,0003 g (4,7/25³ g) erreicht. Die Kurve breitet sich bei Verdünnung etwas nach der violetten Seite aus und fällt auf der roten Seite immer steiler ab. — Die Erythrosin- und die Fluoresceinlösungen verhalten sich in gleicher Weise.

Die Eosinlösungen in Aceton-Wasser. — Diese Lösungen fluoreszieren alle. Wenn die vorerwähnten Veränderungen des Absorptionsspektrums der Wasserlösungen bei Verdünnung tatsächlich in genetischem Zusammenhang steht mit dem Hervortreten der Fluoreszenz, so wäre zu erwarten, daß *alle Lösungen in Aceton-Wasser* — auch die konzentrierten — ein Absorptionsspektrum aufweisen würden, daß mit dem der *verdünnten Wasserlösungen* gleichartig wäre. Dies war auch der Fall (vgl. Fig. 2), und ferner stellte sich heraus, daß *diese Lösungen (Aceton-Wasser)* im Gegensatz zu den Wasserlösungen *Beers Gesetz folgen*.

Die Absorptionskurven der Wasserlösungen von Eosin, aus Observationen in den Konzentrationen:

- 25,0 g ●
 4,70 g ●
 $\frac{1}{25} \cdot 4,70$ g ○
 $\frac{1}{25^2} \cdot 4,70$ g ●
 $\frac{1}{25^3} \cdot 4,70$ g ⊙

für die Konzentration 4,70 g berechnet.

Fig. 1.

dieselbe, nämlich bei $\lambda^2 = 273\,000 - 275\,000 (\mu\mu^2)$. Am stärksten tritt die Veränderung in den verdünnten Lösungen hervor

$$\left(\frac{1}{25^2} \cdot 5 \quad \text{und} \quad \frac{1}{25^3} \cdot 5 \text{ g} \right).$$

Hier tritt bei Beginn der Beleuchtung eine Verschiebung der Bande nach Rot, des Max. B nach $\lambda^2 = 283\,000 - 285\,000 (\mu\mu^2)$, ein, und gleichzeitig mit dieser Verschiebung beginnt auch eine Verringerung der Absorption durch die ganze Bande, welche dann fortsetzt bei unveränderter Lage des Max. B. Für die Konzentrationen 5 und $1/25 \cdot 5$ g treten keine ausgeprägten Veränderungen hervor. Für die Konzentration 10 g tritt die Veränderung hervor, wenngleich weniger stark und in entgegengesetzter Richtung gehend, indem die ganze Bande etwas nach Violett (das Max. B nach $\lambda^2 = 270\,000$) verschoben und die Absorption im Max. A gesteigert wird.

$2n\alpha/\lambda^3$ hat (für die Konz. 5 g berechnet) bei Beginn der Beleuchtung den Wert von $370 \cdot 10^{-12}$. Der niedrigste beobachtete Wert (beobachtet in der Konz. $1/25^2 \cdot 5$ g, berechnet für 5 g) betrug nur $155 \cdot 10^{-12}$. Bei dieser bedeutend geschwächten Absorption wurde die Fluoreszenz weniger brillant, aber völlig deutlich gesehen. In Lösungen von der Konzentration 10 g wurde die Fluoreszenz nach einiger Zeit Beleuchtung nicht merkbar.

Die Veränderungen der Absorption erfolgen nicht mit regelmäßiger Geschwindigkeit. Die Absorption der konzentrierten Lösungen ändert sich sehr langsam (ist erst nach mehreren Stunden bemerkbar), und die Veränderung dauert auch fort nachdem die Beleuchtung aufgehört hat. In den verdünnteren Lösungen verändert sich die Absorption schneller (nach einigen Minuten bemerkbar), und die Veränderung dauert nur so lange wie die Beleuchtung dauert. Wenn die Beleuchtung aufhört, behält die Absorption den Wert, den sie dann hat, bis die Lösung von neuem beleuchtet wird. Die Veränderung erfolgt mit der Zeit immer langsamer, ist aber noch nach 15–20stündiger Beleuchtung bemerkbar.

Wenn bei der Bereitung der konzentrierten Lösungen in Aceton-Wasser zu der konzentrierten Wasserlösung Aceton zugesetzt wurde, entstand stets ein Niederschlag, der sich bei

Umschütteln sogleich auflöste. Dies spricht dafür, daß die Lösung kolloider Art ist. Es ist ja dann denkbar, daß die Einwirkung der Beleuchtung auf das Absorptions- und das Fluoreszenzspektrum auf eine durch das Licht verursachte Koagulierung zurückzuführen ist. Für die verdünnteren Lösungen steht dies im Einklang mit der Regel, daß mit steigendem Dispersitätsgrade sich das Absorptionsmaximum nach den kürzeren Wellenlängen verschiebt.¹⁾

Absorptionsmessungen bei höherer Temperatur.

Um zu untersuchen ob möglicherweise eine Temperatursteigerung eine mit der Verdünnung gleichartige Einwirkung auf die Absorptionsspektren der Wasserlösungen hätte, wurden mehrere Observationsserien mit der Eosinlösung (4,70 g) bei 40°, 60° und 80° gemacht. Die Absorption ändert sich indessen nur unbedeutend. Das Max. *B* wird ein wenig höher und breiter, und die ganze Bande wird etwas nach Rot verschoben.

II. Bestimmungen der Brechungsindices.

Der Brechungsindex wurde für verschiedene Linien im sichtbaren Sonnenspektrum durch direkte Beobachtung der Deviation in Prismen mit kleinen brechenden Winkeln bestimmt. Als Prismen wurden 5,5 mm dicke Spiegelglasplatten angewendet, die an der einen Kante durch dünne Stanniolstreifen voneinander getrennt wurden. Beim Füllen der Prismen wurden zuerst die Stanniolstreifen längs der Kante der einen Platte gleichmäßig aufeinandergelegt, einige Tropfen der Lösung wurden an der anderen entlang auf die Platte geträufelt, die Platten wurden zusammengelegt, auswendig schnell getrocknet und ringsum alle Kanten mit Ausnahme der obersten zusammengekittet. Bei dieser wurde dann des weiteren so viel Lösung eingeträufelt, wie zur vollständigen Füllung des Prismas erforderlich war, worauf auch die obere Kante dicht gemacht wurde. Der kleinste brechende Winkel war 1'20'', der größte war 27'.

1) W. Ostwald, Über Färbe- und Dispersitätsgrad kolloidaler Lösungen. Kolloidchem. Beih. B II. Heft 12. 1911.

Für die Deviationsmessungen wurde ein größeres Spektroskop mit einem 60° -Flintglasprisma angewendet. Die Feineinstellung des Fernrohrs erfolgte mit einer mit 100teiliger Gradeinteilung versehenen Schraube, die bei Drehung um einen Skalenteil das Fernrohr $4''$ drehte. Ein Heliostat reflektierte Sonnenlicht durch die Kollimatorspalte hinein. Kollimator und Fernrohr wurden in bezug auf das Flintglasprisma symmetrisch für die betreffende Linie eingestellt, worauf das kleine Prisma mit der Lösung in Minimumstellung vor dem Fernrohr placiert wurde. An diesem Prisma war eine dunkle Pappscheibe mit einer rechteckigen Blenderöffnung nahe der brechenden Kante des Prismas befestigt. Das Haarkreuz wurde auf die Linie eingestellt, die Schraube abgelesen, das kleine Prisma ganz herumgedreht, und das Haarkreuz von neuem auf die Linie eingestellt. Auf solche Art wurde die doppelte Deviation erhalten. Die Ablesungen wurden natürlich paarweise durch Drehung nach entgegengesetzten Richtungen gemacht.

Um brauchbare Werte zu erhalten muß folgendes beobachtet werden. Für die Einstellung des Haarkreuzes ohne Parallaxe muß ein „Kundts Diaphragma“¹⁾ mit zwei Öffnungen angewendet werden, das vor dem Fernrohr placiert wird. Wenn das reelle Bild der Spektrallinie nicht vollkommen in die Ebene des Haarkreuzes fällt, bemerkt man dies sofort, wenn die Diaphragmaöffnungen abwechselnd geschlossen werden. Auf Grund der sphärischen Abweichung im Linsensystem des Kollimators muß das durch die Kollimatorspalte einfallende Lichtbündel die gleiche Richtung haben unter zusammengehörigen Beobachtungen einer und derselben Linie. Die Glasplatten, welche als Prisma angewendet werden, müssen in ihrer Keilform absolut eben sein innerhalb des Gebietes, wo die Strahlen durchgehen.

Der Brechungsindex wurde für die Linien *B*, (*C*), *D*, *E*, *b*₁, *F*, *d*, *e*, *g*, *h* bestimmt. Für jede Lösung wurden Beobachtungen mit 2—3, in einem Fall mit 5 verschiedenen Prismen gemacht. Für Messungen innerhalb der Absorptionsbande selbst müssen Prismen mit sehr kleinen Winkeln an-

1) H. Kayser, Handbuch der Spektrosk. IV. p. 448.

gewendet werden, und die erhaltenen Werte wurden durch Messungen außerhalb der Bande mittels Prismen mit größeren brechenden Winkeln kontrolliert. Für jedes Prisma und beobachtete Linie wurden 2—6 Beobachtungsgruppen mit je 6 bis 14 Ablesungen in jeder gemacht. Die erhaltenen Werte für den Brechungsindex sind mit Rücksicht auf die Dispersion ($n_a - n_b$) auf 2—3 Einheiten in der dritten Dezimalstelle unsicher. Die größte beobachtete Anomalie in der Dispersion war 0,105, die kleinste 0,015. Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung der erhaltenen Werte.

III. Vergleich der experimentell gefundenen mit den aus den Absorptionsmessungen berechneten Dispersionskurven.

Die Dispersionsformeln (I) und (II) enthalten die drei Konstanten D , g und λ_m , und wenn der betreffende Stoff nur eine Art von Elektronen enthielte — die innerhalb oder in der Nähe des in bezug auf die Dispersion untersuchten Gebietes nur eine einfache Absorptionsbande verursachten — so könnte mit Leichtigkeit untersucht werden, wie die Formeln mit den Beobachtungen stimmten. Aber die Berechnung der Konstanten wird zu kompliziert, wenn die Absorptionsbande sich aus mehreren einfachen Banden bestehend erweist. Diese Schwierigkeit umgeht Ketteler in folgender Weise (vgl. die in der Einleitung erwähnte Arbeit von Pflüger oder Kaysers Handbuch der Spektroskopie 4. Kap. IV. §§ 232 u. f.). Er schreibt die Formeln folgendermaßen:

$$(1a) \quad X = (n^2 - n^2 \kappa^2 - 1) \cdot \frac{1}{\lambda^2} = \sum \frac{D(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} = \varphi(\lambda^2);$$

$$(1b) \quad Y = \frac{2n^2 \kappa}{\lambda^3} = \sum \frac{Dg}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} = F(\lambda^2).$$

Wenn hier neue Konstanten eingeführt werden nach den Relationen:

$$(2) \quad \begin{cases} \lambda_\mu^2 = \lambda_m^2 - \frac{1}{2}g^2; \\ h = g^2 \lambda_\mu^2 + \frac{1}{4}g^4; \\ M = D \cdot g, \end{cases}$$

so wird die Kurve $F(\lambda^2)$ mit Rücksicht auf λ_{μ}^2 symmetrisch, und die Formeln (1) können geschrieben werden:

$$(3a) \quad X = (n^2 - n^2 \kappa^2 - 1) \cdot \frac{1}{\lambda^2} = \sum X_0 = \sum Y_0 \frac{\lambda^2 - \lambda_{\mu_0}^2}{g_0} = \varphi(\lambda^2);$$

$$(3b) \quad Y = \frac{2n^2 \kappa}{\lambda^3} = \sum Y_0 = \sum \frac{M_0}{(\lambda^2 - \lambda_{\mu_0}^2)^2 + h_0} = F(\lambda^2).$$

Mit den beobachteten Werten für $2n\kappa/\lambda^3$ und n wird die Kurve $F(\lambda^2)$ ausgerechnet und in großem Maßstabe auf kariertes Papier gezeichnet. Sie wird dann versuchsweise in einfache Kurven, Elementarbanden, Y_0 , zerteilt, deren jede dem Gesetz (3b) folgt:

$$(4) \quad Y_0 = \frac{M_0}{(\lambda^2 - \lambda_{\mu_0}^2)^2 + h_0},$$

und zwar so, daß $\sum Y_0 = Y$, d. h. daß die Summe der Ordinaten der einfachen Kurven in jedem Punkte derjenigen der beobachteten Kurve gleich ist.

In solcher Weise werden die Konstanten erhalten, und $\sum X_0$ berechnet. n würde dann aus (3a) berechnet werden können. Selbst für die am stärksten absorbierende Lösung unter denjenigen, für welche ich Dispersionsmessungen gemacht habe, übersteigt indessen der Wert für κ nicht 0,06 und der Terme $n^2 \kappa^2$ kann vernachlässigt werden, da die Werte für den Brechungsindex nicht genauer als bis zur 3. Dezimalstelle angegeben werden können. Weit seitlich von einer Bande läßt sich die Dispersion durch die durch Reihenentwicklung aus Formel (I) abgeleitete Formel darstellen.

$$(5) \quad n^2 = -b\lambda^2 + a + \frac{c}{\lambda^2} + \frac{d}{\lambda^4} + \dots$$

Wenn nun im ultraroten oder ultravioletten Spektrum starke Absorption vorhanden ist, so daß die Einwirkung derselben auf die Dispersion nicht durch den konstanten Terme a repräsentiert werden kann, so erhält man schließlich für die Berechnung des Brechungsindex:

$$(6) \quad n^2 = a - b\lambda^2 + \frac{c}{\lambda^2} + \lambda^2 \cdot \sum X_0,$$

wo a , b und c positive Konstanten sind, b ultrarote und c ultraviolette Absorption repräsentierend.

Tabelle 1.

Die Konstanten der Dispersionsformeln für Eosin (5,0 g) in Acetonwasser.

Elementarbande		M_0	h_0	$\lambda_{\mu_0}^2$	$\lambda_{m_0}^2$	g_0^2	g_0
1.		$27800 \cdot 10^{-6}$	$113 \cdot 10^6$	$235,0 \cdot 10^3$	$235,2 \cdot 10^3$	481	21,9
2.		136800 "	240 "	$265,0$ "	$265,5$ "	902	30,0
3.		84800 "	157 "	$278,0$ "	$278,3$ "	565	23,8

Elementarbande	B	D	E	b_1	F	d	e	h
	$\lambda^2 = 472,0 \cdot 10^3$	347,3	277,7	$26,7$	236,3	217,9	192,2	169,3
1.	$Y_0 \cdot 10^{12} X_0 \cdot 10^9$ 0,50 +11	$Y_0 \cdot 10^{12} X_0 \cdot 10^9$ 2,2 +11	$Y_0 \cdot 10^{12} X_0 \cdot 10^9$ 14 +28	$Y_0 \cdot 10^{12} X_0 \cdot 10^9$ 22 +34	$Y_0 \cdot 10^{12} X_0 \cdot 10^9$ 243 +12	$Y_0 \cdot 10^{12} X_0 \cdot 10^9$ 69 -55	$Y_0 \cdot 10^{12} X_0 \cdot 10^9$ 14 -27	$Y_0 \cdot 10^{12} X_0 \cdot 10^9$ 6,1 -19
2.	3,2 +22	+55	341 +139	539 +58	129 -125	56 -89	25 -61	14 -45
3.	2,2 +19	17 +49	540 -14	349 -141	45 -79	23 -58	11,3 -41	6,9 -32
$10^9 \cdot \sum X_0 = +52$		+115	+153	-49	-192	-202	-129	-96
$\lambda^2 \cdot \sum X_0 = +0,025$		+0,040	+0,043	-0,018	-0,045	-0,044	-0,025	-0,016

$$n^2 = -b\lambda^2 + a + \frac{c}{\lambda^2} \lambda^2 \cdot \sum X_0. \quad b = 0; \quad a = 1,718; \quad c = 22,3 \cdot 10^3.$$

$n_{\text{ber.}}$	1,338	1,350	1,357	1,337	1,330	1,333	1,345	1,355
$n_{\text{abs.}}$	1,341	1,354	1,357	1,337	1,321	1,330	1,345	1,355
Δn	-0,003	-0,004	± 0	± 0	+0,009	+0,003	± 0	± 0

Tabelle 2.
Beobachtete und berechnete Werte des Brechungsindex.

	B	C	D	E	b_1	F	d	e	g	h
a) <i>Lösungen in Wasser.</i>										
Eosin (4,7 g)										
$n_{\text{obs.}}$	1,347	1,351	1,354	1,362	1,358	1,341	1,342	1,345	1,345	1,347
$n_{\text{ber.}}$	1,347	1,348	1,353	1,361	1,354	1,338	1,340	1,345	1,346	1,347
Δn	± 0	-0,003	± 0	-0,001	-0,004	-0,003	-0,002	± 0	+0,001	± 0
Erythrosin (5,3 g)										
$n_{\text{obs.}}$	1,346		1,354	(1,368)	1,359	1,346		1,352	1,354	(1,360)
$n_{\text{ber.}}$	1,347		1,353	1,358	1,355	1,348		1,353	1,354	1,355
Δn	-0,001		± 0		-0,003	+0,002		+0,002	± 0	
Fluorescein (4,9 g)										
$n_{\text{obs.}}$	1,346		1,348	1,371	1,369	1,314	1,281	1,295	1,311	1,316
$n_{\text{ber.}}$	1,313		1,319	1,326	1,333	1,301	1,281	1,284	1,288	1,292
Δn	-0,033		-0,029	-0,045	-0,036	-0,013	± 0	-0,011	-0,023	-0,024
b) <i>Lösungen in Aceton-Wasser.</i>										
Eosin (5,0 g)										
$n_{\text{obs.}}$	1,341		1,354	1,357	1,337	1,321	1,330	1,345		1,355
$n_{\text{ber.}}$	1,338		1,350	1,357	1,337	1,330	1,333	1,345		1,355
Δn	-0,003		-0,004	± 0	± 0	+0,009	+0,003	± 0		± 0
Eosin (10,0 g)										
$n_{\text{obs.}}$	1,357		1,367	1,400	1,380	1,295	1,333	1,346		1,347
$n_{\text{ber.}}$	1,355		1,369	1,363	1,332	1,295	1,300	1,313		1,320
Δn	-0,002		-0,018	-0,037	+0,002	± 0	-0,033	-0,033		-0,027

Die Y -Kurven der nicht-fluoreszierenden Wasserlösungen (Eosin, Erythrosin, Fluorescein) lassen sich in nur zwei Elementarbanden zerteilen. Keine der Y -Kurven der fluoreszierenden Lösungen läßt sich in zwei, aber alle in drei Elementarbanden zerteilen. Tab. 1 und Fig. 2 enthalten die Berechnungen für die Aceton-Wasserlösung von Eosin (5 g). Tab. 2 enthält eine Zusammenstellung aller beobachteten und berechneten Werte für n . Figg. 3, 4 und 5 zeigen die berechneten und beobachteten Dispersionskurven für Eosin in Wasser (4,70 g), Fluorescein in Wasser (4,90 g) und Eosin in Aceton-Wasser (5 g).

Fig. 3.

Die Übereinstimmung ist sehr gut für Eosin in Wasser und recht gut für Eosin in Aceton-Wasser (5 g), dahingegen aber sehr schlecht für die übrigen drei Lösungen (Erythrosin und Fluorescein in Wasser, und Eosin in Aceton-Wasser, 10 g). In allen Fällen sind größere Werte als die beobachteten für den Extinktionsindex erforderlich.

Eine Beobachtungsserie mit Eosin (5 g) in Aceton-Wasser gab eine ganz andere Dispersionskurve als die vorstehend in Tab. 1 und Fig. 5 angegebene. Dieselbe ist in Tab. 3 und Fig. 6 wiedergegeben. Es wurden Messungen mit fünf verschiedenen Prismen ausgeführt, von welchen vier Fig. 5 und nur eines Fig. 6 ergaben. Es hat demnach den Anschein, als ob die Abweichungen in dieser einzelnen Serie von Beobachtungsfehlern herrühren müßten, und natürlich kann dies der Fall sein, obgleich es mir unmöglich gewesen ist, den geringsten

Fluorescein in Wasser (4,90 g).

Fig. 4.

Eosin in Aceton-Wasser (5,0 g).

Fig. 5.

Tabelle 3.

 Die Einwirkung der zweiten Elementarbande auf die Dispersion.
 (Eosin (5 g) in Aceton-Wasser.)

	<i>B</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>b</i> ₁	<i>F</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>h</i>
<i>n</i> _{obs.}	1,350	1,354	(1,350)	(1,328)	1,340	1,341	1,346	1,351

 a) $n^2 = a + \lambda^2 \cdot \sum x_0$, $a = 1,841$; alle Banden.

<i>n</i> _{ber.}	1,366	1,372	1,374	1,352	1,340	1,340	1,348	1,351
Δn	+0,016	+0,018	(+0,024)	(+0,024)	± 0	-0,001	+0,002	± 0

 b) $n^2 = a + \frac{c}{\lambda^2} + \lambda^2 \sum_{1,3} x_0$; $a = 1,797$; $c = 5,3 \cdot 10^3$;

Bande 2 nicht mitberechnet.

<i>n</i> _{ber.}	1,350	1,354	1,349	1,337	1,343	1,341	1,346	1,350
Δn	± 0	± 0	(-0,001)	(+0,009)	+0,003	± 0	± 0	-0,001

 ○ = *n*_{obs.}

 ● = *n*_{ber.} $n^2_{\text{ber.}} = 1,841 + \lambda^2 \cdot \sum X_0$
 (alle drei Banden).

 ○ = *n*_{ber.} $n^2_{\text{ber.}} = 1,797 + \frac{5,3 \cdot 10^3}{\lambda^2} + \lambda^2 \cdot \sum X_0$
 (die Bande 2 nicht mitgerechnet).

Eosin in Aceton-Wasser (5,0 g).

Fig. 6.

Anlaß dazu ausfindig zu machen. Vergleicht man aber die beiden Kurven, so findet man, daß die Abweichungen nicht

wetterwendisch sind, daß vielmehr die beiden Kurven einen ganz verschiedenen Charakter haben, der sowohl in den Neigungen der beiden Äste der Kurve als auch im Verlauf der Kurve innerhalb der Bande hervortritt. Die Übereinstimmung zwischen der berechneten und dieser Kurve fällt schlecht aus, aber hier wären für Übereinstimmung — im Gegensatz zu dem Vorhergehenden — bedeutend kleinere Werte für den Extinktionsindex erforderlich. Nun zeigt ein Blick auf die Tab. 1 sofort, daß eine bessere Übereinstimmung erzielt werden würde, wenn die zweite Elementarbande nicht mitgerechnet würde. Wenn eine solche Rechnung ausgeführt wird, findet man eine Übereinstimmung, welche vollständig ist (vgl. Tab. 3 und Fig. 6). Ein Ausschließen der zweiten Elementarbande dürfte nicht als ganz willkürlich angesehen zu werden brauchen, da, wie sogleich gezeigt werden wird, diese Bande von ganz besonderer Art ist.

Was die Zerteilung der *Y*-Kurven in Elementarbanden anbelangt, so ist diese, wie Ketteler selbst sagt, natürlich in gewissem Grade willkürlich. Geht man aber von dem Prinzip aus, daß die Zerteilung so einfach wie möglich gemacht werden soll, so findet man bald, daß die Elementarbanden sich innerhalb recht enger Grenzen sowohl nach Lage als Größe gegenseitig bestimmen. Ich habe alle *Y*-Kurven auf mehrere Arten zerteilt (auch in mehr als drei Banden), und dabei stets gefunden, daß die berechneten Dispersionskurven mit völlig bedeutungslosen Abweichungen dieselben geworden sind.

IV. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen.

Die Absorptionsbanden der *nicht fluoreszierenden* Lösungen können in *zwei* Elementarbanden zerteilt werden (von denen ich die nach der violetten Seite mit 1, die nach der roten Seite mit 3 bezeichne).

Die Absorptionsbanden der *fluoreszierenden* Lösungen werden durch ein dominierendes *Maximum B* (nach der roten Seite) gekennzeichnet. Sie können nicht in zwei, wohl aber in *drei*

Elementarbanden zerteilt werden. Die neue Elementarbande 2 liegt zwischen 1 und 3, und bildet mit der Elementarbande 3 das Maximum *B* (Fig. 2).

Lösungen, die bei Verdünnung aus nicht fluoreszierendem in fluoreszierenden Zustand übergehen, folgen hierbei nicht dem Gesetze Beers. Bei stärkerer Konzentration — wenn die Absorptionsbande nicht einen beginnenden Übergang zu Fluoreszenz angibt — folgen sie dem Gesetz (Eosin in Wasser; Konz. 25—5 g). Wenn die Fluoreszenz völlig ausgeprägt ist (Eosin in Aceton-Wasser) folgen sie wieder dem Gesetz.

Die Absorptionsbanden der Erythrosinlösung (5,3 g) und der Fluoresceinlösung (4,9 g) zeigen ein etwas höheres Maximum *B* als Maximum *A*. Sie stehen demnach am Übergang in fluoreszierenden Zustand, aber die Elementarbande 2 tritt noch nicht in der Absorptionsbande hervor. Dahingegen tritt sie sehr deutlich durch ihre Einwirkung auf die Dispersionskurve hervor, denn für Übereinstimmung zwischen der beobachteten und der berechneten Dispersionskurve ist gerade eine kräftige Elementarbande 2 erforderlich. (Vgl. Tab. 3 und Fig. 6, wo die Wirkung dieser Bande deutlich zutage tritt.) *Also gibt es auch in diesen Lösungen eine Elementarbande 2, aber die Absorption derselben ist durch eine latente Fluoreszenz in derselben Elementarbande neutralisiert.*

Die latente Fluoreszenz macht sich auch in den Dispersionskurven der übrigen Lösungen bemerkbar, zumal in der Eosinlösung (10 g) in Aceton-Wasser, wo die sichtbare Fluoreszenz freilich deutlich ausgeprägt, aber schwach ist. Wie zuvor erwähnt, änderte sich hier die Absorption bei Beleuchtung in der Weise, daß sie auf der violetten Seite der Bande zunahm, d. h. die Bande näherte sich, was die Form anbelangt, der Bande der nichtfluoreszierenden Lösungen, und die Fluoreszenz wurde nach einiger Zeit unmerklich.

Die Absorptionsbande der Eosinlösung (4,70 g) in Wasser hat zwei *gleiche* Maxima, und die berechnete Dispersionskurve stimmt sehr gut mit der beobachteten. Hier sollte sich demnach keine oder eine sehr schwache Elementarbande 2 finden, und es findet sich dann auch keine latente Fluoreszenz oder wenigstens nur eine sehr schwache.

Es scheint demnach deutlich folgendes hervorzugehen:

Die Fluoreszenz rührt von Absorption in der Elementarbande 2 her.

Die Fluoreszenz kann für die konzentrierten Lösungen stark, aber latent sein.

Bei Verdünnung verschiebt sich die latente Fluoreszenz nach der roten Seite, die Elementarbande 2 tritt in der Absorption hervor, und die Fluoreszenz wird sichtbar. Bei Zerteilung der Y-Kurven trifft es dann stets ein, daß die konstruierte Y-Kurve (ΣY_0) außerhalb der beobachteten auf die rote Seite fällt.

Was die Elementarbande 2 (oder die Elementarbanden 2 und 3) anbelangt, so stehen die Resultate in Übereinstimmung mit Starks Hypothese von Koinzidenz des Absorptions- und des Fluoreszenzspektrums in kurzwelligen Banden. Die Elementarbande 1 (Maximum A) scheint anderer Art zu sein.

Unter dieser Voraussetzung (von latenter Fluoreszenz) bestätigen sich die Dispersionsformeln.

Das Vorstehende ist ein Auszug aus einem vollständigeren Bericht, der binnen kurzem in „Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik, utgifvet af Sv. Vetenskapsakademien, Stockholm“ erscheint. Die Arbeit ist im Physikalischen Institut der Universität Stockholm ausgeführt. Den Anstoß, die Dispersionsformeln experimentell zu prüfen, gab mir Prof. V. Carlheim-Gyllensköld, und spreche ich hierfür meinen ergebenen Dank aus. Hrn. Prof. Carl Benedicks sage ich meinen ergebenen Dank für die guten Ratschläge, die er mir im weiteren Fortgang der Arbeit erteilt hat, und für das freundliche Interesse, mit welchem er dieselbe verfolgt hat. Ebenso ist es mir eine angenehme Pflicht, dem Phil. Liz. Olov Tenow meine Dankbarkeit für mancherlei wertvolle Fingerzeige zu bezeugen.

Stockholm, im Februar 1913.

(Eingegangen 16. März 1913.)