

änderten Temperaturen sobald das Zink mit verdünnter Schwefelsäure oder Kochsalzlösung umgeben ist.

Bei Anwendung von Zinkvitriol heben sich jedoch die in Folge der Erwärmung auftretenden Aenderungen nahezu auf.

II. Ueber das lange Spectrum des elektrischen Lichtes; von G. G. Stokes.

(*Philosoph. Transact. f. 1862, p. 599.*)

Die in einem früheren Aufsatz ¹⁾ beschriebenen experimentellen Untersuchungen führten mich indirect zu dem Schlufs, dafs der elektrische Funke, mag er vom Conductor einer gemeinen Elektrisirmaschine oder von der Entladung einer Leydener Flasche erhalten worden seyn, Strahlen von sehr hoher Brechbarkeit, von viel gröfserer als alle von der Sonne zu uns gelangenden Strahlen, aussendet, und dafs diese Strahlen frei durch Quarz hindurchgehen, während sie, wie die brechbarsten der Sonnenstrahlen, vom Glase absorbirt werden. Ich wurde dadurch veranlafst, mir Prismen und eine Linse von Quarz anzuschaffen und sie zunächst auf die Untersuchung des Sonnenspectrums anzuwenden, wodurch sogleich das Daseyn einer unsichtbaren Region entdeckt wurde, die sich weit über das sichtbare Spectrum hinaus erstreckt und eine Fortsetzung der Fraunhofer'schen Linien zeigt ²⁾. Eine Karte von den neuen Linien wurde auf der Versammlung britischer Naturforscher zu Belfast im Herbst desselben Jahres in einer Abend-Vorlesung vorgezeigt, und ich sagte damals, ich glaubte, wir hätten damit den Beweis, dafs die Gränze des

1) *On the change of refrangibility of light, Phil. Transact. f. 1852 p. 468* (Diese Ann. Ergänzungsbd. IV, S. 177.)

2) *Ib. p. 559* (Ann. Ebendasselbst S. 341.)

Sonnenspectrums nach der brechbareren Seite hin erreicht worden sey. In der That, dieselbe Vorrichtung, die, mittelst Fluorescenz, das Daseyn von Strahlen einer offenbar höheren Brechbarkeit im Lichte des elektrischen Funkens nachwies, zeigte nichts der Art, wenn sie auf das Sonnenspectrum angewandt wurde. Das Einzige wenigstens, was noch durch directe Versuche zu beweisen übrig blieb, betraf die Reflexion der Strahlen von hoher Brechbarkeit durch den Metallspiegel des Heliostats, der zur Reflexion der Sonnenstrahlen in passender Richtung angewandt worden war, und dies geschah kurz hernach durch directe Versuche an Lichtstrahlen einer elektrischen Entladung, die durch prismatische Refraction gesondert worden.

Bei den Vorbereitungen zu einer im Februar 1853 in der *Royal Institution* zu haltenden Vorlesung über den Gegenstand, bei denen ich mich der gütigen Hülfe des Hrn. Faraday zu erfreuen hatte, kam ich natürlich auf das elektrische Licht zurück, wegen des darin gefundenen außerordentlichen Reichthums an Strahlen von hoher Brechbarkeit. Obgleich zur Genüge vorbereitet, darin Strahlen von viel höherer Brechbarkeit als im Sonnenspectrum gefunden anzutreffen, war ich doch sehr erstaunt, als ich eine kräftige Entladung einer Leydener Flasche der prismatischen Analyse mit dem Quarz-Apparat unterwarf, ein Spectrum zu finden, welches das sichtbare Spectrum nicht weniger als sechs bis acht Mal an Länge übertraf, und ich konnte anfangs nicht den Verdacht unterdrücken, daß es ein Irrthum sey, entstanden aus der Reflexion von diffusen (*stray*) Licht. Ein ähnlich ausgedehntes Spectrum wurde mittelst des Volta'schen Bogens erhalten und war hell genug um es den Zuhörern zu zeigen. Der Bogen ging zwischen Kupfer-Elektroden über und das vom Quarzapparat gebildete reine Spectrum wurde mit einem zu dem Ende geschnittenen Uranglase aufgefangen. Das so gebildete Spectrum erwies sich ganz aus hellen Linien bestehend ¹⁾, wogegen das Spectrum von der Entladung der Leydener Fla-

1) *Proceedings of the Royal Institution Vol. I, p. 264.*

sche (vielleicht weil es nicht genau im Brennpunkt war) continuirlich oder wenigstens nicht ganz discontinuirlich zu seyn schien.

Die Methode der Absorption des Lichts durch farbige Lösungen, wie sie durchs Prisma beobachtet wird, liefert in vielen Fällen schätzbare Charaktere gewisser Substanzen, welche, seltsam genug, trotz der leichten Beobachtung bis in sehr neuere Zeit gänzlich von den Chemikern vernachlässigt worden sind. Nachdem ich das oben erwähnte lange Spectrum erhalten hatte, mußte es mich natürlich interessieren, zu sehen, wie sich besonders reine, aber sonst unvollkommen bekannte organische Substanzen in Bezug auf die Absorption sehr brechbarer Strahlen verhalten würden. Allein die Schwierigkeiten, die mit dem gewöhnlichen Gebrauch einer Salpetersäure-Batterie von 30 bis 40 Zellen verknüpft sind, schreckten mich von dieser Untersuchung ab und ich beschränkte mich auf das Sonnenspectrum zu beschränken.

Wegen einiger aus dem Anlaufen meines Heliostat-Spiegels entsprungenen Uebelstände, liefs ich kleine Quarzplatten theils versilbern, theils mit dem gewöhnlichen Zinnamalgam belegen. Als ich solche Platten in Bezug auf ihr Reflexionsvermögen für unsichtbare Strahlen in kleinem Maafsstabe untersuchte, was mittelst Fluorescenz fast ebenso leicht gethan ist, als bei sichtbaren Strahlen¹⁾, gewährte ich bei der versilberten Platte eine merkwürdige Abnahme des Reflexionsvermögens für die brechbarsten der Sonnenstrahlen, was, wie sich leicht fand, von einer Eigenthümlichkeit des Silbermetalls herrührte. Dieses Metall reflectirt bis etwa zu der festen Linie S²⁾ die unsichtbaren Strahlen ebenso stark wie die sichtbaren, allein von dort an nimmt sein Reflexionsvermögen mit merkwür-

1) *Philosoph. Transact.* f. 1852 p. 537.

2) Gemäß der Bezeichnung in der Karte, die in den *Philosoph. Transact.* f. 1859 Plate XLVII veröffentlicht ist. In dieser Karte hätte die Gruppe als drei Linien dargestellt werden sollen, von denen die mittlere (speciell S genannt) den Abstand zwischen der ersten und dritten nahe in dem Verhältniß 3 zu 2 halbt. Die Räume zwischen den Linien müssen ein wenig schattirt seyn.

diger Schnelligkeit ab, und für die brechbareren Strahlen des Sonnenspectrums ist es eher mit dem einer glasigen Substanz als mit dem eines Metalls zu vergleichen. Stahl, Gold, Zinn usw. zeigten nichts der Art, sondern reflectirten die unsichtbaren Strahlen reichlich.

Vor etlichen Jahren, als Hr. Dr. Robinson mir einige Versuche mit dem Inductionsapparat zeigte, schien es der Mühe werth, zu untersuchen, ob der Funke, der bei Verbindung der Pole des Apparates mit dem Belegen einer Leydener Flasche erhalten wird, nicht stark genug sey, das lange Spectrum des elektrischen Lichts durch Projection zu erhalten. In der That zeigte sich das lange Spectrum als das durch ein Prisma und eine Linse von Quarz gebildete Spectrum auf ein Stück Uranglas projecirt wurde. Es war indess nicht so hell als das durch eine mächtige Volta'sche Batterie erzeugte, jedoch hell genug um damit zu arbeiten. Es war discontinuirlich, aus hellen Linien bestehend. Die Linien änderten sich je nach den Metallen, zwischen denen die Funken überschlügen, zum deutlichen Beweise, dafs sie von den Metallen herrührten.

Damit war ein weites Feld zur Untersuchung geöffnet für Jeden, der sich der sehr mässigen Mühe unterziehen wollte, die mit dem Gebrauch des Inductionsapparats verknüpft ist. Es war nur übrig, die von verschiedenen Metallen und Gasen gelieferten Linien, sowie die absorbirende Wirkung verschiedener Substanzen in Bezug auf die unsichtbaren Strahlen von verschiedenen Brechbarkeiten zu studiren.

Von Zeit zu Zeit wurden verschiedene Beobachtungen über diesen Gegenstand angestellt. Was die Metall-Linien betrifft, so ist es sehr leicht sie sichtbar zu machen, aber ein Anderes ist es, getreue Abbildungen von ihnen zu erhalten. Selbst ein vollendeter Künstler würde Schwierigkeit darin finden, nach blofsem Anblick ein treues Bild von einem Gegenstand zu entwerfen, der im Dunklen gesehen werden mufs. Ich versuchte verschiedene Methoden ohne mich hinsichtlich der Genauigkeit der Zeichnungen

zu befriedigen und ich dachte oft zur Photographie zu greifen.

Mittlerweile beobachtete ich die Absorptionsweise sehr brechbarer Strahlen durch eine gute Anzahl von Substanzen. Für den, der eine Zelle mit parallelen Quarzflächen besitzt, ist nichts leichter als mittelst Fluorescenz die Absorptionsweise dieser Strahlen durch eine gegebene Lösung zu beobachten; allein sichere Schlüsse zu ziehen hinsichtlich des optischen Charakters der in der Lösung vermeinten Substanz ist nicht so leicht als es scheinen möchte; denn die Strahlen von hoher Brechbarkeit sind fähig von einer außerordentlich kleinen Menge einer Unreinigkeit absorbiert zu werden, deren Gegenwart der Beobachter nicht ahnt. So fand ich, daß etwa ein Viertel-Quadratzoll von reinem Filtrirpapier das in einer kleinen Zelle enthaltene Wasser hinreichend verunreinigte, um dessen Durchsichtigkeit merklich zu trüben. Wäre die Lösung durchsichtig, so entspränge daraus keine Schwierigkeit, denn der Effect einer Unreinigkeit bestände nicht darin, eine sonst opake Flüssigkeit durchsichtig zu machen. Absorbirte sie andererseits die unsichtbaren Strahlen oder einige derselben mit großer Kraft oder in einer besonderen Weise, so schlossen wir wiederum vielleicht, daß wir den wahren Charakter der zu beobachtenden Substanz erhalten hätten. Die merkwürdigsten Beispiele dieser Art, welche ich unter unorganischen farblosen Lösungen antraf, waren Salpetersäure und deren Salze, z. B. die von Kali, Natron, Ammoniak und Baryt, welche die Strahlen von hoher Brechbarkeit mit großer Energie und in eigenthümlicher Weise absorbiren, indem auf ein Maximum von Opacität ein Maximum von Transparenz folgt, jenseits dessen die Absorption noch energischer wird, als zuvor. Fände sich aber, daß die Lösung die Strahlen von hoher Brechbarkeit mit nur mäßiger Energie absorbirte, so würde es zweifelhaft bleiben, ob nicht die beobachtete Absorption von einer Unreinheit herrührte. Und ich sehe nicht, daß dieser Zweifel anders gelöst wer-

den könnte als durch ein mühsames System von UmkrySTALLISIRUNGEN.

Nachdem ich diese Resultate erhalten, erfuhr ich durch eine Unterredung mit meinem Freunde, dem Dr. Miller, dafs er bei photographischen Arbeiten ebenfalls mit diesem Gegenstand beschäftigt gewesen sey, dafs er eine Anzahl Photographien von Metall-Spectren dargestellt, und auf dieselbe Weise die Absorption sehr brechbarer Strahlen durch eine grofse Mannigfaltigkeit von Substanzen, hauptsächlich unorganischen Säuren, Basen und Salzen, auch von gewöhnlicheren organischen Stoffen, studirt habe. Obgleich somit ein grofser Theil der Aufgabe, die ich mir gestellt hatte, in anderer Weise gelöst worden, so gab es doch unter den mir vorgekommenen Erscheinungen manche, die nicht durch Photographien erlangt werden können, und ich habe es daher für gut gehalten, sie in einem Aufsatz zusammenzufassen, der somit als Ergänzung von dem des Dr. Miller dienen kann.

Bereitung eines Schirms mittelst eines Uransalzes.

Wenige Substanzen fluoresciren kräftiger als verschiedene Salze des Uransesquioxides. Ein wenigstens auf zwei gegeneinander rechtwinklichen Flächen polirtes Stück Uranglas ist, wegen seiner kräftigen und anhaltenden Fluorescenz, ungemein als Schirm zur Aufnahme eines Spectrums geeignet. Dessenungeachtet ist ein solcher Schirm, welcher, um den stärksten Effect zu geben, in besonderen Richtungen betrachtet werden mufs, in vielen Fällen weniger bequem als einer, der wie eine Wasserfarbe aus einem stark fluorescirenden Pulver bereitet worden ist, da derselbe in jeglicher Richtung betrachtet werden kann. Besonders ist dies der Fall beim Messen nach einer Methode, die ich gegenwärtig beschreiben will. Ausserdem finde ich ein vortreffliches Stück eines solchen Glases mangelhaft in fluorescirender Kraft rücksichtlich der äufsersten Linien des Aluminiums; einige Stücke sind, wahrscheinlich wegen Unreinigkeiten, noch viel mangelhafter. Daher habe ich es längst

als ein Desideratum betrachtet, durch Fällung ein unlösliches oder sehr schwerlösliches Uransesquioxyd-Salz zu erhalten, welches so fluorescirend, wie die besten Salze dieser Base wäre und wie eine Wasserfarbe behandelt werden könnte. Es ist mir nun gelungen, ein solches Salz darzustellen, obwohl nicht durch directe Fällung.

Das gewöhnliche, durch Fällung erhaltene Phosphat, das außer dem Hydratwasser, die Zusammensetzung PO_4 (U_2O_5) $_2\text{HO}$ hat, fluorescirt nur schwach. Wenn man indeß dieses Salz, mit so viel Wasser als es beim Waschen durch Decantation behält, in ein Schälchen thut, etwas freie Phosphor- oder Schwefelsäure, und darauf Krystalle von phosphorsaurem Natron, phosphorsaurem Ammoniak, mikrokosmischem Salz oder Borax in Ueberschuß hinzufügt, so wird das ursprüngliche Salz allmählich in eins verwandelt, welches kräftig fluorescirt. Am schnellsten scheint diese Veränderung mit Borax einzutreten; allein da ein Ueberschuß dieses Salzes im Stande ist, das anfangs gebildete fluorescirende Salz zu zersetzen, so ist es besser, das Phosphat anzuwenden. Die Säuremenge muß hinreichen eine entschieden saure Reaction hervorzubringen, wenn die Flüssigkeit mit dem alkalischen Phosphat vollständig gesättigt ist. Man verfolgt die Veränderung, indem man von Zeit zu Zeit die Fluorescenz des Salzes im Tageslicht mit Hilfe absorbirender Media untersucht. Sie ist spätestens in ein Paar Tagen vollendet, wo das Salz zur Aufbewahrung fertig ist.

Dies erfordert Vorsicht, da das Salz rasch durch verdünnte Säuren zersetzt wird (natürlich auch durch seine eigene Mutterlauge, wenn sie verdünnt ist) und selbst, obwohl langsamer, durch reines Wasser, anscheinend unter Bildung des ursprünglichen Phosphats. Es wird auch zersetzt, wenigstens nach einiger Zeit, durch alkalische Carbonate unter Bildung eines schön gelben, nicht fluorescirenden Salzes, welches dem durch alkalische Carbonate in Uransesquioxyd-Salzen hervorgebrachten Niederschlag ähnelt. Man sammelt dieses Salz, indem man auf einmal statt

des Wassers eine gesättigte Lösung von Borax wenigstens in solcher Menge hinzufügt, daß dadurch die saure Reaction zerstört wird. Dann wird dieses Salz von allen ungelösten Krystallen des angewandten alkalischen Phosphats abgeschwemmt und auf einem Filtrum gesammelt. Ein gepresster Kuchen von diesem Salze oder ein poröser Ziegel auf welchem, nach Befeuchtung mit einer Boraxlösung, das Salz ausgebreitet worden, bildet einen bewundernswürdigen Schirm, den ich späterhin hauptsächlich angewandt habe. Er zeigt natürlich sowohl die sichtbaren, als die unsichtbaren Strahlen, erstere durch gewöhnliche Ausbreitung, letztere durch Fluorescenz.

Vermöge seiner Bildung ist das Salz wahrscheinlich (abgesehen vom Hydratwasser) das ursprüngliche Phosphat, worin ein Aequivalent des Bestandtheilswasser durch ein Aequivalent eines Alkalis ersetzt ist, was es dem stark fluorescirenden natürlichen gelben Uranit analog machen würde. Jedenfalls leitet uns diese Hypothese zu einer wirksamen Bereitung desselben, da deren Bedingung nicht leicht durch Beobachtung allein ermittelt seyn würde. Ohne den Gebrauch von freier Säure wird die Fluorescenz nicht vollständig entwickelt; diels erklärt sich durch die Unlöslichkeit des ursprünglichen Phosphats und des fluorescirenden Salzes, welche der vollständigen Verwandlung des einen in das andere ein Hinderniß entgegengesetzt.

Metall-Linien.

Diese sind, wie schon erwähnt, wahrzunehmen, wenn man den Funken eines Inductoriums zwischen zwei aus dem zu untersuchenden Metall gebildeten Elektroden überschlagen läßt (unter respectiver Verbindung derselben mit den Belegen einer Leydener Flasche von paßlicher Gröfse), mittelst eines Quarzprismas, dessen Seiten gegen die Axe des Krystalls gleiche Neigung haben, und einer Quarzlinse, die winkelrecht gegen die Axe geschnitten ist, ein reines Spectrum bildet und dieses mit einem geeigneten Schirm auffängt, wobei, wenn dazu eine fluorescirende Flüssigkeit an-

gewandt wird, dieselbe in einem Gefäfs mit Quarzwänden enthalten seyn mufs, in Ermanglung dessen auch ein Stück Fließpapier mit der Flüssigkeit gesättigt werden kann.

Ausgenommen das sichtbare Spectrum und das Vorderste des unsichtbaren, variiren die so gesehenen Linien von Metall zu Metall und sie sind daher dem Metall und nicht der Luft zuzuschreiben. Sie unterscheiden sich auch dadurch von den Luft-Linien, dafs sie nur in einem fast unmerklichen Abstände von den Spitzen der Elektroden erscheinen, wogegen die Luft-Linien sich über den ganzen Zwischenraum ausbreiten. Das Spectrum ist zu ausgedehnt, als dafs man es auf einmal ganz übersehen könnte, wenn das Prisma sich in der Lage der Minimum-Ablenkung befindet; und wenn dasselbe den Elektroden sehr nahe ist, ohne welche Nähe man verhältnismäfsig wenig Licht hätte, ist der Effect der verschiedenen, von der Linse in Convergenz übergeführten Divergenz der Strahlen in der primären und secundären Ebene sehr grofs. Um ein reines Spectrum zu erhalten, mufs der Schirm rücksichtlich der primären Ebene im Brennpunkt seyn; und wenn ein besonderer Punkt P des Spectrums im Minimum der Ablenkung ist, sind die Linien dicht um P fast zu Punkten reducirt, welche für Licht von dieser Brechbarkeit die Bilder der Elektroden-Spitzen sind oder, genauer gesprochen, des Theils des gerade ausseits der Spitzen befindlichen Funkens. Allein in der secundären Ebene haben die Strahlen an der einen Seite von P ihren Brennpunkt noch nicht erreicht, und an der anderen Seite haben sie ihn überschritten; so dafs das Bild eines Punkts eine Linie ist, die primäre Brennlinie, deren Länge bei Entfernung von P in jeder Richtung wächst; und deshalb wird das spectrale Bild von jeder Spitze, angenommen sie sey ein blofser Punkt, ein Paar spitzer (*slender*), vertical gegenüber stehender Dreiecke seyn, die ihren gemeinschaftlichen Scheitel in P haben und deren Längen in der Ebene der Brechung liegen. Das unsichtbare Spectrum besteht in der That aus zwei Paaren solcher Dreiecke, entsprechend respective den beiden Spitzen,

wie leicht zu sehen, wenn die Elektroden nicht zu nahe sind. In einem Abstände von P , bei welchem die Länge der primären Focallinie gleich wird der des Funkenbildes, treffen die beiden Linien, welche, für Strahlen von einer diesem Abstände entsprechenden Brechbarkeit, die Bilder der Elektrodenspitzen sind, in der Mitte des Spectrums zusammen, und jenseits dieses Abstandes übergreifen sie einander, so daß eine Linie quer durch das Spectrum zu laufen scheint, obgleich sie zu Strahlen gehört, welche nur von der unmittelbaren Nachbarschaft der Elektrodenspitzen ausgehen, wie man sieht, wenn man das Prisma dreht bis jener Theil das Spectrum im Ablenkungs-Minimum ist, und aufs Neue in den Brennpunkt einstellt.

Außer den hellen, offenbar von den Metallen herrührenden Linien, welche erwähnt wurden, nimmt man ein schwächeres Licht gewahr, das für die genaue Beobachtung zu schwach ist. Ein Theil von diesem gehört wahrscheinlich der Luft an.

Der Haupttheil des sichtbaren durch Projection zu sehenden Spectrums scheint offenbar der Luft anzugehören; denn die Linien erstrecken sich quer durch den Zwischenraum der Elektroden, während die den Metallen angehörigen Linien, selbst in dem sichtbaren Spectrum, sich nur auf eine kurze Strecke ausdehnen; die ersteren kommen auch bei Vertauschung der Elektroden zum Vorschein. Bei einigen Metallen erscheinen indess im sichtbaren Spectrum Metall-Linien, die an Stärke vergleichbar sind den unsichtbaren Linien von hoher Brechbarkeit; allein im Allgemeinen ist merkwürdigerweise das sichtbare Spectrum und selbst das unsichtbare auf einer guten Strecke jenseits arm an starken charakteristischen Metall Linien, verglichen mit dem Spectrum-Theil von noch höherer Brechbarkeit.

Ich habe neuerlich zur Festsetzung von Stellen im unsichtbaren Spectrum eine Methode angewandt, die ungewein einfach und bequem ist und Resultate liefert, die gut mit einander übereinstimmen. Sie könnte angewandt werden um Karten von den Metall-Linien zu entwerfen; allein

dies ist unnöthig, da es bereits vom Dr. Miller geschehen ist. Sie ist jedoch auch nützlich zur Feststellung der Lagen von Absorptionsstreifen und giebt sie bequemer und genauer als durch Schätzung in Bezug auf bekannte Metall-Linien.

Die Methode ist folgende. Auf einen Klotz von zweckmäßiger Höhe, der auf einem langen Reifsbrett festgeschraubt ist, stellt man das Quarzprisma und befestigt es nach Belieben durch eine von oben auf dasselbe drückende Schraube. Die Linse wird befestigt in einem geschwärzten Brett, das auf der hohen Kante nahe am Prisma festgeschraubt ist, so daß sie die Strahlen aller Brechbarkeit nach der Brechung durch das Prisma aufnehmen kann. Die angewandte Linse hatte eine Brennweite von 12 Zoll und einen Durchmesser von $1\frac{1}{4}$ Zoll. Nachdem das Prisma in zweckmäßigen Abstand (ich nahm 30 Zoll) von dem Funken gebracht worden, wurde das Reifsbrett so gedreht, daß, wenn man das Prisma für die Mitte des langen Spectrums in die Lage des Ablenkungs-Minimum eingestellt hatte, die diesem Theil angehörigen Strahlen ganz oder nahe winkelmäßig auf die Linse fielen, die man zuvor so gestellt hatte, daß dies eine zweckmäßige Lage in Bezug auf das Reifsbrett war. Das Prisma wurde dann durch seine Schraube befestigt, und um den Einfallswinkel zu bezeichnen, wurde ein Stift am Rande des Schattens von einem der Klötze angebracht. Da die Strahlen mit zunehmender Brechbarkeit durch die Linse stärker gebrochen werden, so bildeten die Orte der Brennpunkte der verschiedenen Strahlen eine Curve oder beinahe eine gerade Linie, welche gegen die Axen der durch die Linse gehenden Bündel sehr schief lag. Nachdem die Projection dieser Linie auf das Reifsbrett markirt worden, wurde eine sie unter rechtem Winkel halbirende Linie gezogen, und auf letzterer in einem Punkt der $11\frac{2}{3}$ Zoll von ersterer abstand ¹⁾, das Brett durchbohrt für Aufnahme eines Zapfens, um welchen sich zwei Holzlineale drehten, die unter jedem zweckmäßigen

1) Ein größerer Abstand wäre besser gewesen.

Winkel zusammengeklemt werden konnten. Das kürzere Lineal trug eine lothrechte Nadel, die, sowie dasselbe gedreht wurde, vor dem Brennpunkt der verschiedenen Strahlen vorüberging in einem Abstand von etwa einem Viertelzoll. Das längere Lineal trug eine Pfrieme, bestimmt um auf einem temporär auf dem Reifsbrett befestigten Stück Papier die Lage irgend eines beobachteten Gegenstandes anzugeben. So behielten Prisma, Linse, Bewegungsaxe der Nadel und der Pfrieme, so wie der Stift zur Fixirung des Einfallswinkels eine unveränderliche relative Lage, wenn das Reifsbrett bewegt wurde. Bei dem Beobachten stellte man die Elektroden in den geeigneten Abstand und drehte das Reifsbrett bis der Rand des Schattens auf den Stift fiel. Die Lineale wurden dann zusammen gedreht bis eine helle Linie oder ein anderer Gegenstand durch die Nadel verdunkelt ward, und dann wurde ihr Ort durch Herabstechen bezeichnet. Um einen festen Vergleichspunkt zu haben bezeichnete ich auf solche Weise die Lage des äußersten sichtbaren Roths auf einem Schirm, z. B. einem Stück Papier: wenn aber eine große Genauigkeit erfordert wäre, würde es besser seyn, eine wohl markirte grüne Luft-Linie anzuwenden.

Die Metalle, deren Spectra ich bisjetzt beobachtet habe, sind Platin, Palladium, Gold, Silber, Quecksilber, Antimon, Wismuth, Kupfer, Blei, Zinn, Nickel, Kobalt, Eisen, Cadmium, Zink, Aluminium und Magnesium. Einige derselben zeigen unsichtbare Linien von außerordentlicher Stärke. Besonders gilt dies vom Zink, Cadmium, Magnesium, Aluminium und Blei, welches letztere, in einem sonst nicht merkwürdigen Spectrum, eine Linie enthält, die vielleicht die aller übrigen Metalle übertrifft. Andere Metalle zeigen in gewissen Theilen des Spectrums Linien, die sowohl hell als zahlreich sind, so daß, bei roher Ansicht des Ganzen, gewisse Theile des Spectrums hell und leidlich continuirlich, andere dagegen vergleichungsmäßig schwach sind. Diese Gruppierung der Linien ist besonders merkwürdig beim Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen und Zinn. Von den erwähnten Metallen giebt das Magnesium bei weitem das

kürzeste Spectrum; es endet in einer sehr hellen Linie, jenseits welcher jedoch ein ungemein schwaches Licht wahrgenommen werden kann bis zu einem Abstand eben so groß, wie die Ausdehnung der längeren Spectra. Das Aluminium andererseits steht in Reichthum an Strahlen von sehr hoher Brechbarkeit an der Spitze der obigen Metalle; und es ist dieser Theil des Spectrums, zu welchen die oben erwähnten starken Linien gehören. Indem ich diese Linien starke nenne, ist dabei selbstverständlich einige Rücksicht auf ihre sehr hohe Brechbarkeit genommen. Denn wenn sie wie oben beschrieben beobachtet werden, erscheinen sie nicht absolut ganz so stark als die groben (*bold*) Linien des Zinks oder Kadmiums. Diefs rührt zum Theil von der mangelhaften Durchsichtigkeit des Quarzes her, welche sich für diesen Theil des Spectrums keineswegs vollkommen erweist. Und in der That kann die höchste Aluminium-Linie, welche eine Doppellinie ist, nur gesehen werden durch Strahlen, welche nahe am Rande durch das Prisma gehen.

Die Fig. 1 Taf. II zeigt die Hauptlinien des Aluminiums in Vergleich zu denen des Zinks und Kadmiums. Bei der ersten der abgebildeten Aluminium-Linien konnte ich die den Spitzen der Elektroden entsprechende Zerfällung in zwei Theile nicht ermitteln. *R* bezeichnet das äußerst sichtbare Roth auf einem Schirm. Die Linien in dem sichtbaren Spectrum sind fortgelassen, da diese schon von Anderen ausführlich untersucht worden sind. Die horizontalen Abstände sind proportional den Abständen der verschiedenen Stiche von dem, dem äußersten Roth angehörigen, und sie variiren daher wie die Sehnen der von dem Stecher beschriebenen Bögen. Diefs trägt dazu bei, die übertriebene Größe, welche das brechbarere Ende des Spectrums durch die angewandte Art des Feststellens der Lage der Linien erfuhr, bis zu einem gewissen Grade zu mäßigen. Die unterste Reihe von Linien in der Figur, welche des Vergleiches halber hinzugefügt wurde, wird weiterhin besprochen werden.

Aufser der schon erwähnten Linse, wandte ich zuweilen in anderer Weise eine andere von $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser und $2\frac{1}{2}$ Zoll Brennweite an, also eine grofse für ihre Brennweite. Diese gebrauchte ich zur Herstellung eines Bildes von dem Funken, welches von der zu untersuchenden oder zur Untersuchung des Funkens dienenden Substanz aufgenommen wurde. Der Unterschied der Brennweite ist bei den verschiedenen Strahlen so ungeheuer, dafs wenn ein Theil des Spectrums im Brennpunkte ist, andere Theile ganz aufserhalb desselben liegen, und so kann man einigermafsen die Brechbarkeit der Strahlen beurtheilen, durch welche irgend ein besonderer Effect hervorgebracht wird. Auf diese Weise kann man die Strahlen so concentriren, dafs sich Effecte studiren lassen, die keine Untersuchung durch prismatische Analyse vertragen würden. Ich werde diese Linse, wegen ihrer Brennweite, die 2,5zöllige Linse nennen.

Absorption der unsichtbaren Strahlen durch Alkaloïde, Glucoside usw.

Ehe man diese Substanzen untersucht, hat man sie aufzulösen und dabei zunächst auf die Durchsichtigkeit des Lösemittels zu sehen. Glücklicherweise ist das nützlichste aller Lösemittel, das Wasser, im Zustande der Reinheit durchsichtig; und, was Reagentien betrifft, so kann man Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure als Säuren anwenden, da sie durchsichtig sind, und Ammoniak als Alkali. Wenn ich eine Substanz durchsichtig nenne, so meine ich damit nur, dafs ihre Durchsichtigkeit vergleichbar sey mit der des Quarzes. Was das Ammoniak betrifft, so absorbt es zwar, in Menge angewandt, die brechbareren Strahlen (wenn nicht die beobachtete Absorption von einer Unreinigkeit herrührte), aber in der kleinen Menge, in der allein man es anzuwenden braucht, kann es für durchsichtig gehalten werden. Selbst Alkohol, welcher in dem Zustande, in dem er zu haben ist, eine mangelhafte Durchsichtigkeit besitzt, ist hinreichend durchsichtig, um für die in Rede ste-

henden Substanzen als Lösemittel angewandt zu werden, sobald man denselben nur in geringer Dicke nimmt.

Die von mir untersuchten Alkaloïde und Glucoside sind fast ohne Ausnahme intensiv opak, wenigstens für eine Portion der unsichtbaren Strahlen, welche sie mit einer Energie absorbiren, die meistens derjenigen vergleichbar ist, mit welcher Farbstoffe, wie Alizarin usw., die sichtbaren Strahlen absorbiren. Die Absorptionsweise ist auch häufig, ich möchte sagen gemeiniglich, höchst charakteristisch, so daß sie durch diese einzige Eigenschaft von einander unterschieden werden könnten. Ueberdies ändert sich häufig die Absorptionsweise entschieden, je nachdem die Lösung sauer oder alkalisch ist, was ebenfalls zu deren Unterscheidung dient.

Bei der Untersuchung gebrauchte ich gewöhnlich eine kleine Zelle mit Quarzwänden, zuweilen auch ein keilförmiges Gefäß, dessen gegeneinander geneigten Wände ebenfalls von Quarz waren. Nachdem die Zelle mit dem Lösemittel gefüllt worden, wurde eine kleine Menge der Substanz hineingeschüttet, und, unter bisweiligem Umrühren der Flüssigkeit, der Fortgang der Absorption während der allmählichen Lösung der Substanz verfolgt. Auf diese Weise ist es leicht, die charakteristische Phase der Absorption festzuhalten und durch den Stecher zu registriren. Wenn Minima der Opacität eintreten, so ist es am besten diejenige Stufe der Absorption festzuhalten, bei welcher sie wohl entwickelt sind. Wenn keine Minima eintreten, wird ein größerer oder geringerer Theil der brechbareren Region rasch absorbirt, und darauf nimmt die Absorption nach der weniger brechbaren Seite langsam ab. Ist sie einmal mäßig stationär geworden, so mag man die Gränze der durchgelassen Strahlen markiren. Es scheint wünschenswerth, nicht über diesen Punkt in der Absorption hinaus zu gehen, damit nicht eine mögliche Unreinigkeit in der Substanz, welche, wenn sie das Ganze dieser Substanz gebildet hätte, die Strahlen von niederer Brechbarkeit absorbirt haben würde, sich bemerklich zu machen anfinge, und

man deren Absorption verwechselte mit der der untersuchten Substanz.

Alle metallischen Spectra sind discontinuirlich, was verhindert, die Absorptionsweise einer starren oder flüssigen Substanz ganz so gut zu beobachten, wie im Sonnenspectrum, abgesehen von dessen größerer Intensität; es stört sehr die Beobachtung schmaler Streifen, wie sie sich durch die Absorption gewisser Gase im sichtbaren Spectrum zeigen und von welchen das Chlorigsäure-Gas (ClO_2) ein glänzendes System im unsichtbaren Theil des Sonnenspectrums darbietet. Fände in einem Theil des Spectrums, wo zuvor eine helle Liniengruppe mit schwächerem Licht an beiden Seiten bis zu gewissem Abstände sichtbar war, eine allgemeine Absorption statt, so ist klar, daß auf einer gewissen Stufe der Absorption die helle Gruppe isolirt gelassen würde, und man dann den Effect mit einem Maximum von Durchsichtigkeit verwechseln könnte. In zweifelhaften Fällen dieser Art ist es nöthig die Elektroden von einem anderen Metall zu nehmen und dessen Spectrum zu gebrauchen, doch ist practisch die Schwierigkeit nicht so groß, als man glauben könnte.

Es ist wünschenswerth ein Metall zu wählen, dessen Spectrum hell und mäfsig continuirlich ist in der Region, in welcher die unterscheidenden Charaktere der Absorption am wahrscheinlichsten auftreten werden. Im Allgemeinen ziehe ich zur Untersuchung der hier betrachteten Substanzen das Zinn vor, und zwar als breite Elektroden (oder wenigstens einer breiten) aus folgenden Gründen. Das Zinn nämlich ist in der brechbarsten Region schwach, obwohl es nach einer langen Strecke von Schwäche eine ziemlich starke Linie zeigt, zwischen der zweiten und dritten starken Aluminiumlinie. Bei combinirter Stärke und Continuität eignet sich das Kupfer gut für die sehr brechbare Region, in welcher das Zinn schwach ist. Dagegen ist das Quecksilber, welches in der Form von amalgamirtem Zink angewandt werden kann, das reichste Metall für

die unsichtbare Region eben jenseits des sichtbaren Spectrums; doch habe ich fast ausschließlich Zinn angewandt.

Die Fig. 2 Taf. II giebt die in den Lösungen verschiedener Alkaloïde und Glucoside beobachteten Absorptionsstreifen.

Es bezeichneth darin:

<i>a</i>	die Hauptlinien des Zinks	
<i>b</i>	die Streifen im Strychnin	
<i>c</i>	" " "	Brucin
<i>d</i>	" " "	Morphin
<i>e</i>	" " "	Codeïn
<i>f</i>	" " "	Narcotin
<i>g</i>	" " "	Narceïn
<i>h</i>	" " "	Papaverin
<i>i</i>	" " "	Coffein
<i>k</i>	" " "	Corydalin
<i>l</i>	" " "	Piperin, in Alkohol
<i>m</i>	" " "	Aesculin
<i>n</i>	" " "	Phlorizin
<i>o</i>	" " "	Phlorizin, in verd. Schwefelsäure
<i>p</i>	" " "	Salicin, in Wasser
<i>q</i>	" " "	Arbutin, in Wasser

gelöst in verdünnter Schwefelsäure

in verdünntem Ammoniak

Die starken (*bold*) Zinklinien sind als Anhaltspunkte gegeben; allein die Beobachtungen wurden mit Zinn-Electroden gemacht. Der Rand an der Linken ist die Gränze des sichtbaren rothen Lichts auf einem Schirm.

Obgleich der centrale Theil der Durchsichtigkeits-Maxima in dieser Figur gemeiniglich weiß gelassen worden ist, um Irrthümer zu vermeiden, so darf der Leser doch nicht voraussetzen, daß dieser Theil des Spectrums keine Absorption erleide. Im Gegentheil ist er, wenn die Lösung die Concentration hat, welcher der Figur entspricht, mehr oder weniger geschwächt, und er verschwindet ganz, wenn die Menge der Substanz in der Lösung vergrößert wird, während sich zugleich der Rand des ersten Absorptionsstreifen *etwas* nach dem Roth hin schiebt und die Absorption gewöhnlich an diesem Rande ziemlich scharf ist.

Die Messungen wurden genommen an den Punkten, wo das Licht aufhörte merklich zu seyn und in der Figur repräsentirt sind durch die Gränze des gleichförmigen Schwarz und schattirten Weisses. Die Schattirung repräsentirt nur den allgemeinen Effect; da die Abstufung der Helligkeit nicht aufgezeichnet worden ist. Sie dehnt sich in der Figur im Allgemeinen zu sehr gegen die Linke des Randes des ersten schwarzen Streifen aus, und repräsentirt demgemäfs die Absorption an jener Gränze nicht hinlänglich bestimmt.

Ein Blick auf die Figur zeigt, wie verschiedenartig die Strahlen von hoher Brechbarkeit durch die untersuchten Substanzen absorbirt werden. In der That würde dieses eine Kennzeichen zur Unterscheidung jeder dieser Substanzen von den andern dienlich seyn, nur nicht Morphin von Codein und Caffein von Salicin. Die punktirte Linie in der Figur fürs Aesculin bezeichnet den Anfang der Fluorescenz, welche bei der Linie *G* des Sonnenspectrums liegt. Eine Brucinlösung schneidet das unsichtbare Ende des Sonnenspectrums ungefähr mitten zwischen den Linien *S* und *T* ab, und demgemäfs nicht weit von dem Ende derjenigen Region, die, um gesehen zu werden, ein Prisma und eine Linse von Quarz erfordert. Wenn demgemäfs diese Substanzen im Sonnenlicht untersucht werden, sind ihre unterscheidenden Kennzeichen fast ganz unwahrnehmbar, indem die Lösungen einiger ganz durchsichtig erscheinen und die von andern nur die äußersten Strahlen bis zu gröfserem oder geringerem Abstände fortnehmen. Nur beim Aesculin liegt das Maximum der Opacität innerhalb des Sonnenspectrum; allein selbst in diesem Fall erhalten wir nur eine schwache Idee von der grofsen Zunahme der Durchsichtigkeit aufserhalb desselben.

Die in der Figur abgebildete Wirkung der Säuren und Alkalien auf die Glucoside ist eine gleichförmige. Wenn eine zuvor neutrale Lösung alkalisch gemacht wird, beginnt die Absorption etwas früher, wenn sie sauer gemacht wird, etwas später. Beim Salicin ist nur eine Andeutung von

dieser Veränderung, die innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler fällt; allein in anderen Fällen ist sie ganz wahrnehmbar, und beim Phlorizin ist die durch eine Säure bewirkte Verschiebung des Absorptionsstreifen sehr groß. Das Fraxin (oder Paviin) stimmt in allen seinen optischen Eigenschaften merkwürdig mit dem Aesculin. Nur liegt das Absorptionsmaximum dem Roth etwas näher und die Farbe des fluorescirenden Lichts entspricht einer etwas geringeren mittleren Brechbarkeit.

Das Chinin zeigt kein entschiedenes Durchsichtigkeitsmaximum. Bei dieser und, mit einer Ausnahme, bei allen übrigen beobachteten Basen, wird die Absorption, wenn überhaupt verändert, in umgekehrter Weise wie bei den Glucosiden verändert, sobald man die Base durch Ammoniak in Freiheit setzt.

Absorptionsstreifen kommen auch bei neutralen Substanzen vor, z. B. beim Cumarin und Paraphthalin; welches letztere ein System solcher Streifen in dem unsichtbaren Theil des Sonnenspectrums zeigt.

Aconitin, Atropin und Solanin zeigen keine Absorptionsstreifen, sondern nur eine allgemeine Opacität für die brechbareren Strahlen. Freilich ist das letztere, gelöst in verdünnter Schwefelsäure, merkwürdig transparent für diese Klasse von Körpern, während die Lösung, wenn die Base in Freiheit gesetzt ist, entgegen dem Verhalten bei anderen Basen, viel opaker wird, allein die Absorption ist unbestimmt. Ich bin indeß ungewiß hinsichtlich der Reinheit des angewandten Stoffes, obwohl er weiß und regelmäßig krystallisirt war. Es wäre ein Leichtes, mehrere solcher Stoffe zu untersuchen, allein das Vorbergehende reicht hin, den Werth des Studium der Absorption sehr brechbarer Strahlen darzuthun, indem es unterscheidende Kennzeichen wenig bekannter Substanzen liefert.

(Schluß in einem der nächsten Hefen).