

mählichere und hört von der Concentration $1/_{3200}$ an ganz auf, sodass also das Fluorescenzvermögen von hier ab bis zu unendlich grossen Verdünnungen hin — meine Beobachtungen gehen bis zur Verdünnung $1/_{6553600}$ — constant bleibt.

Bei den verschiedenen Verdünnungsgraden einer alkoholischen Magdalarothlösung finden, wie ich ebenfalls nach der in dieser Abhandlung entwickelten Methode festgestellt habe, genau dieselben Verhältnisse statt, nur dass von der Curve *ABC* (Fig. 15) etwa der ersten Hälfte von *OF* entsprechende Theil fehlt — offenbar, weil sich vom Naphtalinroth nicht so concentrirte Lösungen herstellen lassen wie vom Fluoresceïn.

Die nähere Angabe der für diesen Körper gewonnenen Beobachtungsergebnisse kann um so eher unterbleiben, als in der nachstehenden Abhandlung unter anderen auch gezeigt werden wird, dass man sich von der Richtigkeit und Allgemeingültigkeit des oben für das Fluoresceïn nachgewiesenen Fluorescenzgesetzes auf einem viel einfacheren Wege, ohne jeglichen experimentellen Aufwand, überzeugen kann.

Hamburg, Phys. Staatslaborat., im Juli 1888.

**XIII. Ueber den Nachweis des Zerfalles von
Moleculargruppen in Lösungen durch Fluorescenz-
und Absorptionerscheinungen;
von B. Walter.**

(Hierzu Taf. VII Fig. 12–20.)

Nach den in vorstehender Abhandlung angegebenen Beobachtungen ändert sich das Fluorescenzvermögen des fluoresceïnsauren Ammoniums (Fluoresceïns) bei Veränderung der Concentration seiner wässerigen Lösungen für alles erregungsfähige Licht ohne Unterschied der Wellenlänge in gleicher Weise. Daraus folgt, dass jene Aenderungen nicht durch eine etwa mit dem Verdünnen Hand in Hand gehende veränderte Wirkungsweise des erregenden Lichtes, sondern nur durch die

verschiedenartige Existenzweise der fluorescirenden Substanz selbst hervorgerufen werden.

Die Gestalt des Curve ABC (Fig. 15), welche diese Aenderungen angibt, zeigt weiter, dass in dieser Beziehung ein fundamentaler Unterschied zwischen den concentrirten und den dünneren Lösungen dieses Stoffes bestehen muss; und da in den letzteren das Fluorescenzvermögen durchweg constant bleibt, was ja nach der Definition dieser Grösse die Bedeutung hat, dass in allen diesen Lösungen dieselbe Menge Substanz aus gleicher erregender Lichtmenge überall die gleiche Menge Fluorescenzlicht bildet, so ist klar, dass in dieser ganzen Reihe von Flüssigkeiten auch die Grösse, Gestalt und Beschaffenheit der dieses Licht bildenden kleinsten Fluoresceintheilchen dieselben bleiben müssen, sodass, von der Verdünnung OF ab, bei weiterem Verdünnen die ganze Einwirkung des Lösungsmittels auf die gelösten Theilchen darin besteht, dieselben örtlich weiter auseinander zu bringen, ohne aber sonst etwas an ihnen zu verändern.¹⁾ In allen denjenigen Concentrationen dagegen, welche dem Theile AB der Curve ABC angehören, wird, nach dem Verlauf der letzteren zu schliessen, bei fortschreitender Verdünnung eine Veränderung der darin befindlichen Fluorescein-substanz in der Art vor sich gehen, dass dieselbe dabei immer mehr jenem stationären Endzustande entgegengeht, wie er nach dem Obigen von der Verdünnung OF ab stattfindet.

Da nun aber die ganz concentrirte Lösung des Fluoresceins schon so zähflüssig ist, dass von ihr bis zum festen Körper nur noch ein Schritt erscheint²⁾, in dem letzteren aber jedenfalls wie in jedem festen Körper die Molecüle in ganz bestimmten Gruppen zusammenlagern, welche beim Auflösen in gewisser Weise zerfallen, so ist die sich hier von selbst ergebende Erklärung der obigen Fluorescenzerscheinungen die, dass in den concentrirteren Lösungen des Fluoresceins die

1) Für die Fluorescenztheorie im speciellen folgt hieraus noch, dass die weitere oder engere Vertheilung der Fluoresceintheilchen in ihrem Lösungsmittel von hier ab von keinerlei Einfluss mehr auf die Bildung des Fluorescenzlichtes ist, sodass also das Lösungsmittel direct wahrscheinlich überhaupt nicht bei der Entstehung desselben mitwirkt.

2) Beide zeigen auch schon dieselbe Oberflächenfarbe.

Moleculë dieser Substanz noch nicht völlig gelöst d. h. in die kleinstmöglichen Theile, die ich Einzelmoleculë nennen will, getrennt sind, sondern vielmehr noch in bestimmten Moleculgruppen zusammenlagern, welche erst bei fortschreitender Verdünnung mehr und mehr zerfallen. Von einer bestimmten Verdünnung, OF , ab ist jedoch dieser Zerfall beendet, und nun bewirkt die weitere Verdünnung nichts anderes als eine Vergrösserung des gegenseitigen Abstandes der Einzelmoleculë.

Diese Auffassung, welche in jeder Weise auf dem Boden der heutigen Molecularphysik steht, und für die in der Folge auch noch eine Reihe anderer Beweise angegeben werden soll, hat sich auch durch die Aufhellung mehrerer theils bekannter, theils auch noch ganz unbekannter Fluorescenzerscheinungen vorzüglich bewährt, ausserdem aber auch noch einige andere Thatsachen zu Tage gefördert, welche wieder die Anfänge einer ganz neuen Reihe von Phänomenen zu bilden scheinen.

Um mich in der Folge einfacher ausdrücken zu können, will ich diejenigen Lösungen, in denen die darin befindliche Substanz nach der obigen Auffassung soweit wie möglich gelöst ist, als „vollkommene Lösungen“ oder „Ganzlösungen“ bezeichnen, womit dann zugleich auf die von Hittorf, Lenz, van't Hoff u. a. betonte Analogie derselben mit den vollkommenen Gasen hingewiesen ist; während diejenigen Concentrationen, in denen bei fortschreitendem Verdünnen noch ein continuirlicher Zerfall von Moleculgruppen stattfindet, im Gegensatz dazu „Halblösungen“ oder „unvollkommene Lösungen“ genannt werden sollen. Die Verdünnung OF endlich, welche auf der Grenze zwischen beiden steht, genau genommen aber mit zu den vollkommenen Lösungen gehört, soll die „kritische Concentration“ heissen.

Die wichtigste Thatsache, welche im Zusammenhang mit den oben beschriebenen Fluorescenzerscheinungen die Existenz der soeben charakterisirten beiden Arten von Lösungen darthut, ist die, dass das Beer'sche Absorptionsgesetz, wonach dieselbe Menge gelöster Substanz auch stets dieselbe Menge Licht absorbiert, gleichviel in welcher Verdünnung sie sich befindet, oder wonach mit anderen Worten das „Absorptionsvermögen“ derselben Gewichtsmenge einer Substanz für alle

Verdünnungen constant bleibt, beim Fluoresceïn gerade auch nur für diejenigen Verdünnungsgrade gilt, für welche auch das Fluorescenzvermögen dieser Substanz constant bleibt, während dagegen bei den Halblösungen derselben ihr Absorptionsvermögen Aenderungen aufweist, welche mit denen des Fluorescenzvermögens in gewisser Hinsicht parallel laufen. Bezüglich der Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes habe ich schon in vorstehender Arbeit gezeigt, dass sie sich für die so sehr lange Reihe der vollkommenen Lösungen des Fluoresceïns mittelst des Vierordt'schen Spectralphotometers und zweier Schulz'scher Absorptionsgefässe durch nicht mehr als vier Messungen nachweisen lässt; und ebenso leicht überzeugt man sich auch mittelst derselben Apparate von seiner Ungültigkeit bei den unvollkommenen Lösungen, wenn man, mit der kritischen Lösung anfangend, die Durchlasscoëfficienten dieser und der stärkeren Concentrationen in einer passenden Spectralgegend bestimmt. So erhielt ich z. B. für das Licht bei der Fraunhofer'schen Linie *D* als Durchlasscoëfficienten einer 1 mm dicken Schicht der Lösungen $\frac{1}{800}$; $\frac{1}{400}$; $\frac{1}{200}$; $\frac{1}{100}$ resp. die Werthe 0,965; 0,878; 0,602; 0,230, während sich nach dem Beer'schen Gesetze die Zahlen 0,965; 0,931; 0,867; 0,752 entsprechen würden. Die Abweichungen werden also um so grösser, je weiter man sich von der kritischen Lösung entfernt, eine Erscheinung, die mit dem Verhalten des Fluorescenzvermögens dieser Lösungen parallel läuft.

Dieselben Thatsachen gelten auch, wie ich später auf noch einfachere Art zeigen werde, für die Halb-, resp. Ganzlösungen von mehreren anderen theils fluorescirenden, theils nicht fluorescirenden Stoffen. Es erhalten daher das Beer'sche Absorptionsgesetz sowohl wie auch das in vorstehender Abhandlung nachgewiesene Fluorescenzgesetz mit Rücksicht auf die obige Theorie den folgenden höchst einfachen Wortlaut; das erstere: „Jedes einzelne Molecül einer in Lösung befindlichen Substanz absorbirt, so lange es in diesem Einzelzustande verbleibt, von jeder darauf fallenden Lichtgattung stets denselben Bruchtheil, wie gross auch in dem Lösungsmittel sein Abstand von den Nachbarmolecülen sein möge“; und das letztere: „Jedes einzelne Molecül eines in Lösung befindlichen fluoreszirenden Körpers verwandelt, so lange es in diesem Einzelzustande ver-

bleibt, stets denselben Bruchtheil einer absorbirten Lichtintensität in Fluorescenzlicht, wie gross auch in dem Lösungsmittel sein Abstand von den Nachbarmoleculen sein möge“. Beide Sätze lassen sich auch kurz so zusammenfassen: „Absorptionsvermögen und Fluorescenzvermögen eines in Lösung befindlichen Einzelmoleculs bleiben, solange dieser Einzelzustand dauert, durch alle Verdünnungen hindurch constant.“

Sobald aber die Molecüle anfangen, sich zu Gruppen zusammenzulagern, hört auch die Gültigkeit dieser Sätze auf, denn die Absorption einer solchen Moleculgruppe erstreckt sich, wie wir später sehen werden, auch über Wellenlängen, die das Einzelmolecul nicht mehr zu absorbiren vermag, die Fluorescenz dagegen hört in einer solchen Moleculgruppe ganz auf.

Die letztere Behauptung ist nicht so ohne weiteres einleuchtend, vielmehr erscheint es zunächst naturgemässer, die allmähliche Abnahme des Fluorescenzvermögens bei wachsender Concentration der Halblösungen dadurch zu erklären, dass eine Gruppe von zwei Moleculen weniger fluorescirt als das Einzelmolecul, eine Gruppe von dreien weniger als eine solche von zweien u. s. w. Dass dies aber thatsächlich nicht der Fall ist, sondern dass nur das Einzelmolecul fluorescirt, eine Moleculgruppe aber garnicht, wird durch eine sehr schöne Erscheinung dargethan, auf die ich schon in meiner früheren Arbeit — allerdings zu ganz anderen Zwecken, und ohne ihre Bedeutung damals zu ahnen — hinzuweisen Gelegenheit hatte.

„Nicht alles von der Flüssigkeit absorbirte Licht“, heisst es dort¹⁾, ist im Stande, die Fluorescenz hervorzurufen. Entwirft man nämlich auf der Vorderseite eines grösseren Absorptionsgefässes, in welches man nach und nach immer stärkere Concentrationen einer fluorescirenden Substanz bringt, ein die Fraunhofer'schen Linien zeigendes Spectrum, so bemerkt man, dass die Erregung des Fluorescenzlichtes zunächst genau der Absorption entspricht, dass jedoch von einer gewissen Concentration an diese Correspondenz aufhört, indem nämlich von jetzt ab die Fluorescenzerrregung nach der weniger brechbaren Seite hin sich immer nur bis zu einer ganz bestimmten Wellen-

1) B. Walter, Wied. Ann. **34**. p. 322. 1888.

länge erstreckt, während dagegen die Absorption sich auch jetzt noch mit zunehmender Concentration immer weiter über das Spectrum hin ausdehnt. So sind z. B. für das Fluoresceïn die letzten überhaupt noch erregungsfähigen Strahlen diejenigen aus der Gegend der Fraunhofer'schen Linie *E*, während man Concentrationen dieser Substanz herstellen kann, bei denen die Absorption noch Wellenlängen umfasst, welche in den Spectralabschnitt zwischen *C* und *D* gehören.“

Es ist nach dem oben Gesagten zunächst klar, und die Wiederholung dieser Versuche beim Fluoresceïn, Magdalaroth, Aesculin u. s. w. bestätigte es auch, dass diejenigen Verdünnungen, in denen „die Erregung des Fluoreszenzlichtes genau der Absorption entspricht“, sämmtlich zu den vollkommenen Lösungen dieser Stoffe gehören, und dass ferner jene „gewisse“ Concentration, von welcher ab hierin eine Aenderung eintritt, die kritische Verdünnung ist. Für die dann weiter bei den concentrirteren Lösungen beobachteten, scheinbar so verwickelten Erscheinungen aber ist die einfache Erklärung die, dass derjenige Theil des von einer solchen Lösung absorbirten Lichtes, welcher darin noch Fluoreszenzlicht erregt, da er sich ja auf den von den vollkommenen Lösungen her bekannten Absorptionsbezirk der Einzelmolecüle beschränkt, auch jetzt noch nach wie vor von Einzelmoleculen absorbirt wird, während alles übrige in der Flüssigkeit zurückgehaltene Licht und darunter auch dasjenige, welches ausserhalb jenes Absorptionsbezirkes der Einzelmolecüle liegt, seine Absorption ausschliesslich den in diesen Lösungen gleichfalls befindlichen Molecülgruppen verdankt, die daraus also, wie jener Versuch zeigt, kein Fluoreszenzlicht zu bilden vermögen.

Aus dieser einen, wichtigen Erscheinung ergeben sich somit drei neue Thatsachen:

1) In den Halblösungen der untersuchten Stoffe sind Einzelmolecüle und Molecülgruppen neben einander enthalten, und zwar vermehren sich mit zunehmender Concentration die letzteren auf Kosten der ersteren.

2) Nur Einzelmolecüle können Fluoreszenzlicht erzeugen.

3) Das Einzelmolecül hat im Spectrum seinen ganz bestimmten Absorptionsbezirk, über welchen hinaus es kein Licht zu absorbiren vermag; die Absorption der Molecülgruppen da-

gegen umfasst gewöhnlich auch noch die angrenzenden Spectraltheile.

Aus den beiden ersten dieser Sätze ergibt sich zunächst, dass das Fluorescenzvermögen einer fluorescirenden Halblösung mit zunehmender Concentration aus dreifachem Grunde abnehmen muss: einmal weil immer weniger Einzelmoleküle da sind, zweitens weil die entstehenden Molekülgruppen bei der Absorption einen immer grösseren Theil des auffallenden Lichtes für sich in Anspruch nehmen, und drittens weil die letzteren auch die Ausstrahlung des bereits gebildeten Fluorescenzlichtes immer mehr und mehr verdecken. Somit ist also die in der vorigen Abhandlung nachgewiesene, mit zunehmender Concentration immer schneller werdende Abnahme des Fluorescenzvermögens der Halblösungen leicht zu verstehen, und ebenso leicht klären sich dadurch auch die Erscheinungen auf, welche man beobachtet, wenn man die verschiedenen Verdünnungen einer fluorescirenden Substanz nach einander in eine grössere Absorptionswanne bringt, auf deren Vorderseite ein wagerecht ausgebreitetes Spectrum fallen lässt und dabei von obenher auf die Flüssigkeit hinabsieht. Da sich auf diesem Wege die kritische Concentration einer jeden fluorescirenden Lösung sozusagen mit einem einzigen Blicke bestimmen lässt, so bedarf es wohl keiner weiteren Rechtfertigung, wenn ich hierauf etwas genauer eingehe.

Die Figuren 16, 17 und 18 geben zunächst die unter obigen Umständen sich darbietenden Ansichten bei drei vollkommenen Lösungen des Fluoresceïns, und zwar bezieht sich die erstere auf eine sehr stark verdünnte Lösung, die zweite auf eine solche von mittlerer Concentration und die dritte auf die kritische Lösung selbst. Dabei ist *VW* die von oben gesehene Wanne, durch welche das Spectrum in der Richtung des Pfeils hindurchgeht; die darin schattirten Stellen deuten diejenigen Theile der Flüssigkeit an, welche Fluorescenzlicht aussenden. *RS* ist ein hinter dem Gefässe aufgestellter weisser Schirm, auf welchem das Absorptionsspectrum der Lösungen dadurch abgebildet ist, dass die doppeltschraffirten Stellen vollkommen dunkle, die einfach schraffirten halbdunkle Theile desselben bedeuten. Die Fläche *L IK* sendet deshalb kein Fluorescenzlicht aus, weil die davor liegenden

Theile der Flüssigkeit das betreffende Spectrallicht schon vollständig absorbirt haben; und dementsprechend dehnt sich auch der Kernschatten BC auf dem Schirme RS genau so weit aus wie die Basis LK des dunklen Zahnes LK auf der hinteren Wand des Gefässes VW . Hieran schliessen sich zu beiden Seiten, zwischen KG und FL , die die Flüssigkeit ganz durchsetzenden erregenden Strahlen, denen auf dem Schirm die Halbschatten AB und CD entsprechen, und von denen diejenigen der weniger brechbaren Seite sich besonders in der kritischen Lösung (Fig. 18) zu einem scharfen Lichtkeile, $IKGH$, ausbilden, der bis zu ganz beträchtlichen Tiefen, mehrere Decimeter weit senkrecht in die Flüssigkeit hinein verfolgt werden kann.

Alles dies ist vollständig normal; Absorption und Fluoreszenz entsprechen sich vollständig, wie ja auch zu erwarten steht, wenn jedes Einzelmolecül immer denselben Bruchtheil des absorbirten Lichtes in Fluorescenzlicht verwandelt. Sobald man aber in das Gebiet der Halblösungen übergeht, macht sich auch die Wirkung der in der Flüssigkeit anwesenden Molecülgruppen dadurch bemerkbar, dass erstens die Intensität des Fluorescenzlichtes abnimmt, dass zweitens die Fluorescenz-erregung auf der weniger brechbaren Seite nicht mehr wie früher weiter um sich gegriffen hat, trotzdem dies bei der Absorption in beträchtlichem Maasse der Fall ist, und dass endlich drittens der oben erwähnte Lichtkeil, welcher übrigens genau an seiner früheren Stelle verblieben ist, zu einem kurzen Stumpfe zusammengeschrumpft ist. (Fig. 19.) Dieses Abnehmen des Lichtkeils, $IKGH$, beim Uebergang von Ganz- zu Halblösungen geschieht so schnell, dass diese Erscheinung das einfachste Mittel darstellt, um sich eben durch den blossen Hinblick auf eine fluorescirende Lösung zu überzeugen, ob man es mit einer vollkommenen oder unvollkommenen Lösung zu thun hat. Es zeigen nämlich auch die übrigen fluorescirenden Substanzen, z. B. das Magdalaroth, das Aesculin, das schwefelsaure Chinin, die Eosine u. s. w., in ihren kritischen Lösungen denselben scharf ausgeprägten Lichtkeil, wie dies noch in der Fig. 20) für eines der Eosine, eines Körpers mit zwei Absorptionsmaximis, dargestellt ist. Die Buchstaben an der Vorderseite der Wanne bezeichnen hier die Fraunhofer'schen

Linien, welche unter diesen Umständen bekanntlich stets das Fluorescenzlicht wie schwarze Balken durchziehen, und welche, wie hier noch erwähnt werden mag, auch einer praktischen Verwerthung fähig sind. Wenn nämlich z. B. in der Fig. 20 längs der Linie *F* das Fluorescenzlicht 1 cm weit in die Flüssigkeit hinein verfolgt werden kann, so muss es offenbar beim Verdünnen der Flüssigkeit auf $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ falls dabei das Fluorescenzvermögen der kleinsten Eosintheilchen constant bleibt, um die 2, 4, 8....fache Länge in die Flüssigkeit eindringen, sodass sich mithin auf diesem, freilich nicht allzu genauen Wege die Constanz, resp. Veränderlichkeit des Fluorescenzvermögens für eine ganze Reihe von Wellenlängen auf einmal durch einfache Längenmessungen feststellen lässt.

Der dritte der drei oben aufgestellten Sätze ist besonders dadurch von Bedeutung, dass er uns die Aussicht eröffnet, unter Umständen auch für Lösungen nicht fluorescirender Farbstoffe einen zweifachen Molecularzustand auf optischem Wege nachzuweisen. Da nämlich das Einzelmolecul nach diesem Satze seinen ganz bestimmten Absorptionsbezirk hat, über welchen hinaus sein absorbirender Einfluss nicht reicht, so muss offenbar eine unendlich dicke Schicht einer vollkommenen Lösung, von welcher Concentration sie auch sei, das gesammte innerhalb jedes Bezirkes liegende Licht absorbiren, das ausserhalb desselben gelegene dagegen völlig ungestört durchlassen. Dies ist nun thatsächlich bis zu einem gewissen Grade der Fall, wie man z. B. bei den vollkommenen Lösungen des Fluoresceins selbst schon an einer 1 cm dicken Schicht daraus ersieht, dass beim Uebergang von schwächeren zu stärkeren Concentrationen der Rand des Absorptionsstreifens im Gelb immer schärfer wird, dass aber, sobald man in das Bereich der Halblösungen gelangt, derselbe sich plötzlich wieder verwischt, indem das Absorptionsspectrum jetzt einen weit ins Roth hineinragenden Halbschatten zeigt. Man hat demnach in dieser Erscheinung, die allerdings nicht nothwendig stattzufinden braucht, ein einfaches Mittel, um etwaige moleculare Veränderungen in Lösungen nachzuweisen: man stellt sich eine Reihe von gleichmässig an Concentration abnehmenden Lösungen der betreffenden Substanz her, bringt dieselben der Reihe nach in ein Absorptionsgefäss von möglichst grosser Schichtdicke — 5 cm werden meistens

genügen — und misst im Absorptionsspectrum der einzelnen Lösungen die Lage und Breite der die völlig verdunkelten Theile umgebenden Halbschatten. Einige Beispiele, und zwar zunächst solche von fluorescirenden Lösungen, werden dies erläutern.

Tabelle I.

Lage des Halbschattens im Absorptionsspectrum der Fluorescenzlösungen.
5 cm Schicht.

Verdünnung	$\frac{1}{6400}$	$\frac{1}{3200}$	$\frac{1}{1600}$	$\frac{1}{800}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{200}$
Halbschatten	156—159,3	152,5—156	150—153	129—150	121—130	?—116

Der Halbschatten, welcher bis zur Verdünnung $\frac{1}{1600}$ nur drei bis vier Scalentheile umfasst, hat sich hiernach bei der Concentration $\frac{1}{800}$ plötzlich um das Siebenfache verbreitert; es ist mithin $\frac{1}{1600}$ als kritische Lösung und der Scalentheil 150¹⁾, d. h. das Licht bei $D\ 77\ E^2$), als die untere Grenze des Absorptionsbezirkes der Einzelmoleküle des Fluoresceins zu betrachten. Die oben beschriebenen Methoden, diese Grössen mit Hülfe der Ausdehnung des Fluorescenzlichtes zu bestimmen, liefern genau dieselben Resultate; dagegen führte der in der vorstehenden Abhandlung eingeschlagene Weg über die Grösse des Fluorescenzvermögens nicht zu der Verdünnung $\frac{1}{1600}$, sondern $\frac{1}{3200}$ als kritischer Lösung. Man könnte nun zwar diese kleine Ungenauigkeit sehr gut auf Beobachtungsfehler schieben, indessen glaube ich doch, dass hier eine wirkliche Differenz vorliegt, da das Fluorescenzvermögen, gewissermassen als die empfindlichste Eigenschaft der Einzelmoleküle, auch schon bei grosser Annäherung derselben aneinander Einbusse erleiden dürfte.

1) Hier, wie auch später beziehen sich die Zahlen auf eine willkürliche Scala, für welche 98,9 *B*; 106,1 *C*; 127,8 *D*; 156,5 *E*; 185,5 *F* und 241,2 *G* bedeutet.

2) D. h. dasjenige, welches von *D* den Abstand $\frac{77}{100}$ des ganzen Streifens von *D* bis *E* hat.

Tabelle II.

Lage des Halbschattens im Absorptionsspectrum der alkoholischen
Magdalarothlösung. — 5 cm Schicht.

Verdünnung	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{1}$
Halbschatten	123—125	120—123	118—120	111—117	?—108

Es bedarf keiner weiteren Erörterung mehr, dass hiernach die Verdünnung $\frac{1}{4}$ als die kritische Lösung, und die Spectralstelle 118, d. h. *C55 D*, als untere Grenze des Absorptionsbezirktes der Einzelmolecüle zu betrachten ist, und ich bemerke deshalb nur noch, dass auch das Zusammenschrumpfen des in die Flüssigkeit eindringenden Lichtkeils sich ebenfalls zuerst in der Verdünnung $\frac{1}{2}$ bemerkbar macht. Dagegen fängt das Fluorescenzvermögen nach meinen Messungen schon von der Lösung $\frac{1}{16}$ an abzunehmen, sodass mithin beim Magdalaroth die schon vor der eigentlichen Gruppenbildung auftretende Herabminderung des Fluorescenzvermögens noch viel mehr ausgesprochen ist als beim Fluoresceïn. In der That dürfte auch in sehr vielen anderen Fällen, wo in den stärkeren Concentrationen fluorescirender Lösungen eine Herabminderung des Fluorescenzvermögens zu constatiren ist, dieselbe meistens lediglich durch die zu dichte Zusammenlagerung des fluorescirenden Einzelmolecüle hervorgerufen werden, da das Auftreten von wirklichen Molecülgruppen in Lösungen, wie die Untersuchung sehr vieler Farbstofflösungen gezeigt hat, keineswegs zu den Häufigkeiten zu gehören scheint.

Indessen ist es mir doch gelungen, vorläufig zwei nicht fluorescirende Substanzen aufzufinden, deren Absorptionsspectrum die Möglichkeit eines doppelten Molecularzustandes in ihren Lösungen aufweist, und diese Beispiele sind um so interessanter, als für beide auch schon von anderer Seite her dahin gehende Beobachtungen gemacht worden sind. Der erste dieser Körper ist das Eisenchlorid, für dessen verschiedene Verdünnungen mit Wasser erst kürzlich Fitzpatrick aus seinen Bestimmungen ihres electrischen Leitungsvermögens eine verschiedene Constitution des Substrates vermuthete.¹⁾

¹⁾ Fitzpatrick, Phil. Mag. (5) 24. p. 386. 1887.

Tabelle III.

Lage des Halbschattens im Absorptionsspectrum der wässerigen
Lösungen des Eisenchlorids. — 12 cm Schicht.

Verdünnung	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{1}$
Halbschatten	145 -- 164,5	140 -- 162,5	132 -- 162	95 -- 147,8	alles dunkel

Während hiernach die Grenze des Kernschattens (fettgedruckte Zahlen) bis zur Verdünnung $\frac{1}{4}$ nur sehr langsam weiter rückt, springt sie in der Concentration $\frac{1}{2}$ plötzlich um ein ganz beträchtliches Stück vor: ein deutlicher Beweis für das Vorhandensein eines neuen absorbirenden Einflusses.

Noch interessanter als das Eisenchlorid ist das Kupferchlorid, für dessen Lösungen bereits Rüdorff durch seine bekannten Gefrierversuche eine zweifache Moleculargruppierung aufweist.¹⁾ Sein Absorptionsspectrum zeigt zwei dunkle Streifen, von denen der eine das rothe, der andere das violette Ende des Spectrums umfasst, sodass ich, um auch die Aenderungen des letzteren Streifens beobachten zu können, in Ermangelung eines Spectroskops mit fluorescirendem Ocular, das Sonnenspectrum mit seinen Fraunhofer'schen Linien objectiv auf einem weissen Schirm entwarf, den ultravioletten Theil desselben jedoch mittelst einer passend gewählten Aesculinlösung auffing.²⁾

Tabelle IV.

Lage der Halbschatten im Absorptionsspectrum der Kupferchloridlösungen.
5 cm Schicht.

Verdünnung	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{1}$
Halbschatten d. rothen Seite }	656—648	639—623	623—589	589—575	575—552
Halbschatten d. violett. Seite }	382—358	382—373	390—388	429—421	470—457

Die Zahlen dieser Tabelle geben nicht wie früher Scalentheile, sondern direct die Wellenlängen der betreffenden Strah-

1) Rüdorff, Pogg. Ann. 116. p. 70. 1862.

2) Die zu solchen Zwecken geeignetste Concentration ist, wie leicht verständlich, die kritische Lösung.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXVI.

len in den gebräuchlichen Einheiten an; und es stellen hier die fettgedruckten Ziffern genau wie in der vorigen Tabelle die Grenzen der beiden Kernschatten dar. Diese springen also nach Tabelle IV beim Uebergang von der Verdünnung $\frac{1}{4}$ zu der Lösung $\frac{1}{2}$ beide zugleich plötzlich um ein beträchtliches Stück vor; ob wir es aber bei diesem Uebergang, wie Rüdorff meint, mit der Bildung eines neuen Hydrates oder auch nur mit einer einfachen Zusammenlagerung der Einzelmolecüle zu Gruppen zu thun haben, darüber sagt das Absorptionsspectrum nichts, und ich gehe deshalb hierauf auch nicht weiter ein.

Für das Fluorescein, das Magdalaroth und die Eosine dagegen gibt es ausser den bereits erwähnten Absorptions- und Fluoreszenzerscheinungen noch einige andere Phänomene, welche fast noch mehr als diese zu der Annahme von Ganz- und Halblösungen in dem oben definirten Sinne hindrängen, welche vor allen Dingen aber für diese fluorescirenden Substanzen die für viele andere derselben gültige Erklärung ausschliessen, dass die Abnahme des Fluoreszenzvermögens in ihren concentrirten Lösungen blos durch die allzu dichte Lagerung der gelösten Theilchen verursacht wird.

Es lässt sich nämlich das Fluoreszenzvermögen der Halblösungen des Fluoresceins und Eosins auch durch blosses Erhitzen derselben verstärken.

Diese wichtige Thatsache könnte nach der zuletzt erwähnten Ansicht nur dadurch erklärt werden, dass durch die Wärmezufuhr entweder der Abstand der kleinsten Theilchen vergrössert oder die Beweglichkeit derselben erhöht oder beides zugleich bewirkt wird. Dasselbe müsste aber offenbar auch für die Halblösungen aller übrigen fluorescirenden Substanzen gelten; indessen zeigt sich bei der concentrirten alkoholischen Magdalarothlösung, dass die Wärme keine Erhöhung, sondern eher eine Erniedrigung des Fluoreszenzvermögens hervorruft, sodass mithin die obige Theorie nicht ausreicht. Berücksichtigt man dagegen andererseits, dass die Wärme die Lösungsfähigkeit des Wassers für Fluorescein und Eosin erhöht, die des Alkohols für Magdalaroth jedoch erniedrigt — wie z. B. daraus folgt, dass eine kaltgesättigte Lösung beim Kochen erhebliche Mengen absetzt —, so sind die obigen, sich scheinbar widersprechenden Er-

scheinungen auf eine höchst einfache Weise erklärt. Auch die bekannte Thatsache, dass eine heisse, wässerige Lösung des Magdalaroths fluorescirt, eine kalte dagegen wenig oder garnicht, ist demnach einfach so zu verstehen, dass heisses Wasser die Molecülgruppen jener Substanz aufzulösen vermag, kaltes aber nicht.

Fast noch handgreiflicher als durch diese Vorgänge wird endlich die Existenz von Molecülgruppen und Einzelmoleculen in Lösungen noch durch die folgende Reihe von Erscheinungen dargethan.

Baeyer macht die Angabe, dass die concentrirten Lösungen des Fluoresceins mit Säuren einen Niederschlag geben, die dünneren dagegen nicht.¹⁾ Es lag nahe, einen Zusammenhang dieser Erscheinungen mit der doppelten Moleculargruppirung jenes Stoffes in seinen verschiedenen Concentrationen zu vermuthen; und in der That bestätigte sich diese Vermuthung dadurch, dass sämmtliche Halblösungen auf Zusatz von Säure sofort einen starken Niederschlag gaben, die vollkommenen Lösungen hingegen dabei völlig klar blieben. Beim Magdalaroth zeigen sich auf Zusatz von Eisenchloridlösung ähnliche Erscheinungen; indessen gehe ich hier nur auf die beim Fluorescein beobachteten Vorgänge näher ein.

Das fluoresceinsaure Ammonium — dieses steht ja hier in Frage — gibt beim Zusetzen einer starken Säure sein Ammoniak sofort an diese letztere ab und bildet demnach wieder die Fluoresceinsäure selbst, welche in Wasser nur sehr wenig löslich ist. Die in den Halblösungen vorhandenen Molecülgruppen werden mithin nach der Umsetzung in Säure sofort ausfallen, die in den vollkommenen Lösungen befindlichen Einzelmoleculé hingegen, da sie ja schon gelöst sind, sich auch noch nach ihrer chemischen Veränderung verhältnissmässig leicht gelöst erhalten. In den concentrirteren der vollkommenen Lösungen allerdings ist dies für die Gesamtheit der Einzelmoleculé nur auf kure Zeit möglich; und nach Verlauf einiger Stunden hat sich in ihnen ein grosser Theil dieser Säureeinzelmoleculé zu fester Substanz zusammengefunden, und zwar unter Bildung von hellgelben, durchsichtigen Krystall-

1) Baeyer, Lieb. Ann. 183. p. 7. 1876.

nadeln, während der Niederschlag aus den Halblösungen sich als eine undurchsichtige, körnige und rothbraune Masse (Fluoresceinpulver) erweist. Filtrirt man aber eine Halblösung sofort nach der Bildung dieses Niederschlages durch und lässt das Filtrat stehen, so bilden sich auch darin nach Verlauf mehrerer Stunden wieder dieselben Krystallnadeln wie in den vollkommenen Lösungen, und dieselben stammen ohne Zweifel von den Einzelmoleculen her, die sich ja, wie wir aus den Fluorescenzercheinungen wissen, zugleich mit den Moleculgruppen in der Halblösung befunden haben. Es gewinnt somit den Anschein, als ob nur Einzelmolecul krystallisationsfähig sind, und, der Farbe und Durchsichtigkeit der Krystalle nach zu urtheilen, erstreckt sich selbst in diesem festen Zustande die Absorption dieser Molecul nicht über ihren Absorptionsbezirk im gelösten Zustande hinaus, während in dem aus den Halblösungen gewonnenen, pulverförmigen Niederschlage das sämmtliche eindringende Licht zurückgehalten wird, und nur ein kleiner Theil desselben, welcher zumeist den weniger brechbaren Strahlen angehört, von den oberflächlichen Schichten aus unregelmässig reflectirt wird.

Hamburg, phys. Staatslaborat., im September 1888.

XIV. Ueber Oberflächenschichten. I. Theil; von P. Drude.

(Aus den Gött. Nachr., vom 14. Juli 1888, für die Annalen bearbeitet vom Verfasser.)

Die Jamin'sche Entdeckung, dass durchsichtige Medien in der Nähe der Polarisationswinkel linear polarisirtes Licht elliptisch polarisirt reflectiren, steht in Widerspruch mit den Lichttheorien von Fresnel, Neumann und Voigt. Während in neuerer Zeit Hr. Wernicke¹⁾ diesen Umstand als einen Beweis gegen die Gültigkeit jener Theorien angesehen

1) W. Wernicke, Wied. Ann. 25. p. 302. 1885; 30. p. 452. 1887.