

V. Die Aenderung des Fluorescenzvermögens mit der Concentration; von B. Walter.

(Hierzu Taf. II Fig. 5 I—III.)

Die eigenthümliche Erscheinung, dass die Intensität des Fluorescenzlichtes mit zunehmender Verdünnung einer fluorescirenden Lösung zuerst zu-, dann aber wieder abnimmt, gewinnt ein einheitlicheres, weniger befremdendes Aussehen, wenn man die Thatsache in Rücksicht zieht, dass mit zunehmender Concentration einer Lösung auch die Menge des absorbirten, d. h. in diesem Falle also die Menge des die Fluorescenz erregenden Lichtes grösser wird. Um ein bestimmtes Beispiel vor Augen zu haben, gehe ich von einer Eosinlösung von $\frac{1}{2000}$ Verdünnung aus und nenne die Menge des von ihr absorbirten Lichtes A_1 , die Menge des von letzterem in ihr hervorgerufenen Fluorescenzlichtes Fl_1 ; dann wird der Bruch Fl_1/A_1 angeben, ein wie grosser Theil der Energie des erregenden Lichtes in Fluorescenzlicht umgewandelt ist, und dieser Bruch kann demnach als ein passendes Maass für die Fähigkeit dieser Lösung, Fluorescenzlicht zu bilden — mit einem Worte für das „Fluorescenzvermögen“ derselben gelten. Sind nun ebenso für eine Eosinlösung von $\frac{1}{1000}$ Verdünnung A_2 und Fl_2 dieselben Grössen, wie sie oben A_1 und Fl_1 für die Lösung $\frac{1}{2000}$ waren, so ist allerdings sicher, dass $Fl_2 > Fl_1$, aber es ist auch ebenso gewiss, dass $A_2 > A_1$, und der Quotient Fl_2/A_2 braucht deshalb noch keineswegs $> Fl_1/A_1$ zu sein; vielmehr zeigen die nachstehend angegebenen Untersuchungen, dass gerade das Umgekehrte der Fall ist, dass also die concentrirtere jener Lösungen, trotzdem die Intensität ihres Fluorescenzlichtes grösser ist, dennoch ein geringeres Fluorescenzvermögen besitzt als die dünnere.

Dasselbe gilt aber auch nach eben diesen Untersuchungen für alle anderen Concentrationen des Eosins, es gilt ferner auch für alle Verdünnungsgrade des Fluoresceins und des Magdalaroths, sodass ich demnach wohl kaum mit der Annahme fehl gehen dürfte, dass jenes Gesetz auch

für alle anderen fluorescirenden Flüssigkeiten Gültigkeit besitzt.

Das Fluorescenzvermögen einer fluorescirenden Flüssigkeit wächst mit zunehmender Verdünnung unaufhörlich — dies ist das wichtigste Resultat der nunmehr genauer zu besprechenden, im physikalischen Staatslaboratorium hierselbst im Laufe dieses Winters angestellten Versuche.

Die mir dabei zunächst obliegende Aufgabe war, die Grössen *A*, d. h. die Mengen des absorbirten Lichtes für die verschiedenen Concentrationen derselben fluorescirenden Substanz zu bestimmen. Da eine directe Messung der gesamten durchgelassenen Lichtmenge mit Hülfe des Bunsen'schen Photometers, selbst bei Vergleichung zweier an Concentration nicht sehr verschiedener Lösungen, wegen der ungleichen Farbennuancen keine zuverlässigen Resultate gab, so nahm ich zu der von Vierordt zu so grosser Vollkommenheit ausgebildeten Spectralphotometrie meine Zuflucht, d. h. ich bestimmte, die ganzen Absorptionsspectra der verschiedenen Lösungen im Vierordt'schen Spectralphotometer stückweise durchmessend, für jeden einzelnen Spectralabschnitt die Grösse des absorbirten Theiles der einfallenden Intensität, reducirte dann die einzelnen Theile mit Benutzung der von Vierordt selbst angegebenen Intensitätswerthe für die betreffenden Abschnitte des Petroleumlampenspectrums¹⁾ — ich arbeitete stets mit Petroleumlicht — auf ein und dieselbe Lichteinheit und erhielt schliesslich durch Addition der sämmtlichen, so erhaltenen Einzelwerthe die gesammte von der betreffenden Lösung absorbirte Lichtmenge. Es sei noch erwähnt, dass die Breite der für die Einzeluntersuchung herausgeschnittenen Spectralstreifen sich immer gleich blieb, und also die darin enthaltene Lichtmenge der gemessenen Intensität direct proportional war, dass jedoch, wenn eine zu schnelle Aenderung der Intensität an einzelnen Stellen des Absorptionsspectrums eine Verschmälerung des jeweilig

1) Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectra. Tübingen 1873. p. 19.

untersuchten Spectralstreifens nöthig machte, dies natürlich bei obiger Berechnung in Rücksicht gezogen wurde.

Nachdem so für die sämmtlichen Concentrationen einer und derselben fluorescirenden Substanz die absorbirten Lichtmengen bestimmt waren, blieb mir zweitens noch übrig, dieselben Lösungen hinsichtlich der Intensität ihres Fluorescenzlichtes zu vergleichen. Hierzu bediente ich mich ebenfalls des Vierordt'schen Spectralapparates, vor dessen beide Collimatorspalte zu diesem Zwecke je ein von rechts und ein von links her totalreflectirendes Prisma (Vergleichsprisma) angebracht wurde, um so das von jeder der beiden zu vergleichenden Lösungen ausgehende Fluorescenzlicht nur in einen der beiden Spalte eindringen zu lassen. Es wurden zwei vollkommen gleiche Reagensgläser zunächst mit Theilen derselben Concentration der zu untersuchenden Substanz gefüllt und jedes derselben, nachdem sie in geeigneten Stativen befestigt waren, vor je einem der Vergleichsprismen so aufgestellt, dass ihre Fluorescenzspectren bei gleicher Oeffnung der beiden Collimatorspalte gleiche Helligkeit zeigten. Darauf wurde vorsichtig das eine jener Gläser aus seinem Stativ genommen, entleert, mit einer andern Concentration der betreffenden Substanz gefüllt und genau wieder an die alte Stelle gebracht. Aus der Erweiterung, resp. Verengerung des zugehörigen Spaltes wurde dann direct das Intensitätsverhältniss der Fluorescenzspectren beider Lösungen bestimmt, und zwar wurden hier sofort die ganzen Fluorescenzspectren auf einmal verglichen, was um so leichter angeht, als dieselben nach vorhergegangenen Untersuchungen für alle Concentrationen derselben Substanz nahezu dieselbe, übrigens nicht sehr grosse Breite im Spectralraume ausfüllen.

In derselben Weise wurden auch alle anderen Concentrationen der jeweilig untersuchten Substanz mit der zuerst angebrachten Lösung hinsichtlich der Intensität ihres Fluorescenzlichtes verglichen und zur Controle ausserdem noch dieselbe Versuchsreihe mit einer anderen Concentration als Ausgangslösung vorgenommen. Dabei ist hervorzuheben, dass die erregende Lichtquelle für die beiden verglichenen Lösungen immer ein und dieselbe Petroleumlampe war,

sodass also die Helligkeitsschwankungen derselben nicht in Betracht kamen.

Die Absorption der Flüssigkeit für ihr eigenes Fluorescenzlicht wurde nicht berücksichtigt, da dieselbe in allen Fällen nur von sehr minimaler Bedeutung sein kann: bei den dünneren Lösungen nämlich, weil sich hier die Absorption überhaupt noch nicht über diejenigen Spectraltheile erstreckt, denen der vorwiegende Theil des Fluorescenzlichtes angehört; bei den concentrirteren Lösungen aber deshalb, weil hier wieder die Bildung des Fluorescenzlichtes nur in den vordersten Schichten der Flüssigkeit stattfindet. Die Thatsache, dass die Ausdehnung des Fluorescenzspectrum gerade nach der violetten Seite hin für alle Concentrationen unverändert dieselbe bleibt, ist der unzweideutige Beweis für die Zulässigkeit dieser Schlüsse.

In Bezug auf die bei diesen Versuchen angewandten Apparate sei noch erwähnt, dass das aus der optischen Anstalt von A. Krüss hierselbst stammende Vierordt'sche Spectralphotometer mit sich symmetrisch öffnenden Spalten versehen war¹⁾, und dass als Absorptionsgefäss für die zu untersuchenden Flüssigkeiten das zerlegbare Schulz'sche Gefäss von 11 mm Schichtweite mit einem 10 mm dicken Flintglaswürfel gebraucht wurde. Dieser Glaswürfel hat bekanntlich nur die halbe Höhe des Absorptionsgefässes, sodass, wenn letzteres mit der Lösung gefüllt ist, das durchgehende Licht in der oberen Hälfte 11 mm, in der unteren 1 mm Flüssigkeit, ausserdem hier aber noch den Flintglaswürfel zu passiren hat. Nennt man a den Durchlasscoefficienten einer Flüssigkeitsschicht von 10 mm Dicke, d. h. diese Schicht möge von der einfallenden Lichtmenge J nur den Bruchtheil aJ durchlassen; ist ferner b der Durchlasscoefficient des Glaswürfels, so ist $\sqrt[10]{a}$ dieser Coefficient für 1 mm und $\sqrt[10]{a^{11}}$ der für 11 mm Flüssigkeit, sodass die einfallende Lichtmenge J oben auf $J\sqrt[10]{a^{11}}$ und unten auf $Jb\sqrt[10]{a}$ abgeschwächt wird. Das Verhältniss beider Lichtmengen ist a/b ;

1) Die Beschreibung des Mechanismus (von Dr. H. Krüss) befindet sich in Carl's Rep. 18. p. 217. 1882.

und da dieses Verhältniss eben durch Anwendung des Vierordt'schen Spectralphotometers gemessen wird, so ist hiermit, vorausgesetzt dass die Grösse b bekannt ist, auch die Grösse a gegeben. Den Durchlasscoefficienten b des Flintglaswürfels bestimmt man für jede zu untersuchende Substanz an jeder in Frage kommenden Spectralstelle ein für alle mal dadurch, dass man das Gefäss bei darin befindlichem Würfel mit dem Lösungsmittel jener Substanz füllt und es in der üblichen Weise vor den Spalten aufstellt. Das Verhältniss der oberen und unteren Spaltweite gibt dann, wenn auf gleiche Helligkeit beider Spectralabschnitte eingestellt ist, für die betreffende Wellenlänge unmittelbar die gesuchte Grösse b , mit deren Hülfe man in der oben angegebenen Weise auch die Grösse a findet. Letztere ist natürlich ein echter Bruch und gibt uns an, ein wie grosser Theil von der Einheit der an der betreffenden Spectralstelle befindlichen Lichtmenge von 10 mm der untersuchten Flüssigkeit durchgelassen wird, sodass mithin die Grösse $1 - a$ den von dieser Flüssigkeitsschicht absorbirten Bruchtheil jener Lichteinheit ausdrückt. Diese Grösse, die ich als den Absorptionscoefficienten jener Lösung für die betreffende Wellenlänge bezeichne, findet man in der folgenden Tabelle für die verschiedenen Verdünnungen des Fluoresceins (erste Horizontalreihe) und für die in Betracht kommenden Stellen des Spectrums (erste Verticalreihe) angegeben, wobei die Lage im Spectrum derartig bezeichnet ist, dass z. B. $D60E$ die Stelle bedeutet, welche man erhält, wenn man den Abstand der Fraunhofer'schen Linien D_α und E in 100 Theile theilt und dann von D_α aus um 60 dieser Theile nach der brechbareren Seite hinschreitet. Die in der Tabelle angegebenen Verdünnungen beziehen sich auf eine zu Anfang jeder Versuchsreihe hergestellte Normallösung; die in der letzten Verticalcolumnne angegebenen Zahlen stellen die durch Interpolation aus den Vierordt'schen Angaben erhaltenen Werthe für die Intensität des Lichtes an der betreffenden Stelle des Petroleumlampenspectrums dar. Die Zahlen Vierordt's beziehen sich auf das prismatische Spectrum und müssen sich demnach mit der Dispersion des angewandten

Prismas ändern; aus der Angabe der Lage der Fraunhofer'schen Linien bei Vierordt ersah ich jedoch, dass die Dispersion des in meinem Photometer befindlichen Prismas nahezu dieselbe war, wie bei demjenigen des genannten Beobachters.

Tabelle I.

Absorptionscoefficienten für die verschiedenen Verdünnungen
des Fluoresceins.

Stelle im Spectrum	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{128}$	Intensität im Spectr.
<i>D</i> 60 <i>E</i>	0,03	0,02	—	—	—	—	—	3650
<i>D</i> 69 <i>E</i>	0,05	0,03	0,06	—	—	—	—	3273
<i>D</i> 79 <i>E</i>	0,14	0,11	0,06	—	—	—	—	2900
<i>D</i> 89 <i>E</i>	0,22	0,16	0,12	0,05	0,01	—	—	2550
<i>D</i> 98 <i>E</i>	0,37	0,24	0,22	0,07	0,06	—	—	2030
<i>E</i> 8 <i>F</i>	0,56	0,35	0,26	0,19	0,06	0,07	—	1400
<i>E</i> 18 <i>F</i>	0,84	0,50	0,34	0,25	0,11	0,12	0,01	1320
<i>E</i> 29 <i>F</i>	0,98	0,73	0,60	0,51	0,31	0,12	0,02	1210
<i>E</i> 39 <i>F</i>	0,99	0,92	0,73	0,72	0,45	0,14	0,04	960
<i>E</i> 49 <i>F</i>	1,00	1,00	0,96	0,88	0,66	0,18	0,12	807
<i>E</i> 60 <i>F</i>	1,00	1,00	1,00	0,95	0,81	0,26	0,21	643
<i>E</i> 70 <i>F</i>	1,00	1,00	1,00	0,98	0,83	0,44	0,22	375
<i>F</i> 80 <i>F</i>	1,00	1,00	1,00	0,97	0,84	0,51	0,26	366
<i>E</i> 91 <i>F</i>	1,00	1,00	1,00	0,96	0,82	0,59	0,30	341
<i>F</i> 1 <i>G</i>	1,00	1,00	1,00	0,94	0,78	0,62	0,33	203
<i>F</i> 6 <i>G</i>	1,00	1,00	1,00	0,92	0,73	0,60	0,27	166
<i>F</i> 11 <i>G</i>	1,00	1,00	0,99	0,87	0,66	0,54	0,20	140
<i>F</i> 16 <i>G</i>	1,00	1,00	0,98	0,82	0,57	0,51	0,19	135
<i>F</i> 21 <i>G</i>	1,00	1,00	0,96	0,80	0,60	0,45	0,11	131
<i>F</i> 26 <i>G</i>	1,00	1,00	0,95	0,76	0,51	0,39	0,14	116
<i>F</i> 31 <i>G</i>	1,00	1,00	0,95	0,74	0,47	0,30	0,12	75
<i>F</i> 36 <i>G</i>	1,00	1,00	0,94	0,72	0,51	0,30	0,12	45
<i>F</i> 41 <i>G</i>	1,00	1,00	0,93	0,70	0,47	0,24	0,07	41
<i>F</i> 46 <i>G</i>	1,00	0,99	0,90	0,65	0,48	0,16	0,02	37
<i>F</i> 51 <i>G</i>	1,00	0,99	0,88	0,63	0,37	0,07	—	33
<i>F</i> 56 <i>G</i>	1,00	0,98	0,83	0,56	0,32	—	—	32
<i>F</i> 61 <i>G</i>	1,00	0,97	0,82	0,51	0,32	—	—	27
<i>F</i> 66 <i>G</i>	1,00	0,95	0,81	0,47	0,26	—	—	23
<i>F</i> 71 <i>G</i>	1,00	0,93	0,72	0,46	0,26	—	—	14
<i>F</i> 76 <i>G</i>	0,99	0,90	0,72	0,45	—	—	—	11,2
<i>F</i> 81 <i>G</i>	0,99	0,88	0,65	0,37	—	—	—	10,6
<i>F</i> 91 <i>G</i>	0,97	0,82	0,58	0,31	—	—	—	8,1
<i>G</i> 1 <i>H</i>	0,96	0,79	0,54	0,20	—	—	—	6,2
<i>G</i> 12 <i>H</i>	0,93	0,74	0,48	0,23	—	—	—	5,5
<i>G</i> 23 <i>H</i>	0,89	0,66	0,35	0,17	—	—	—	4,8

Bevor jedoch auf Grund dieser Tabelle die gesammten, von den einzelnen Verdünnungen absorbirten Lichtmengen berechnet werden, ist noch zu berücksichtigen, dass

nicht alles von der Flüssigkeit absorbirte Licht im Stande ist, 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 Wellenlänge 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 Fluorescein 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 kommen demnach hier von den in dieser Tabelle angegebenen Absorptionscoefficienten nur diejenigen in Betracht, welche sich unterhalb des wagerechten Striches befinden.

Diese Coefficienten wurden mit den in der letzten Verticalreihe rechts daneben stehenden Intensitätswerthen multiplicirt, und dann die so erhaltenen, einer und derselben Verdünnung angehörenden Zahlenwerthe addirt. So erhält man für jede der angegebenen Concentrationen des Fluoresceins eine Relativzahl für die Gesamtmenge des absorbirten Lichtes, und diese ist in der folgenden Tabelle II unter *A* angegeben, während rechts daneben, in der Rubrik unter *Fl*, die in der früher beschriebenen Weise bestimmten Intensitäten des Fluorescenzlichtes dieser Lösungen stehen. Die Zahlen der nächsten Verticalreihe, unter *f*, sind durch Division der beiden links daneben stehenden erhalten und stellen also das Fluorescenzvermögen der betreffenden Verdünnung (in Relativzahlen) dar; die Zahlen der letzten Spalte endlich, unter *Z*, zeigen die Grösse der Zunahme des Fluorescenzvermögens beim Uebergang von einer Concentration zur

nächst dünneren an und sind durch Division der beiden aufeinander folgenden Werthe des Fluorescenzvermögens enthalten.

Tabelle II.

Fluorescenzvermögen der verschiedenen Verdünnungen des Fluoresceins.

Verdünnung	<i>A</i>	<i>Fl</i>	<i>f</i>	<i>Z</i>
$\frac{1}{2}$	7945	94	0,0118	1,37
$\frac{1}{4}$	6699	109	0,0161	1,29
$\frac{1}{8}$	5931	123	0,0207	1,20
$\frac{1}{16}$	5070	126	0,0248	1,09
$\frac{1}{32}$	3688	100	0,0271	1,55
$\frac{1}{64}$	1919	81	0,0422	1,54
$\frac{1}{128}$	801	52	0,0649	

An diese Tabelle II schliesse ich sofort die beiden Tabellen III und IV an, die für Magdalaroth und Eosin dieselben Angaben enthalten, wie die erstere für das Fluorescein. Die Tabellen der Absorptionscoëfficienten jener beiden Stoffe können füglich weggelassen werden, da dieselben von keiner principiellen Bedeutung sind, und es mag daher nur noch erwähnt werden, dass die Fluorescenzerrö- gung sich nach der rothen Spectralseite hin beim Eosin nicht über *D 65 E* und beim Magdalaroth nicht über *C 80 D* hinaus erstreckt, sodass also alles absorbirte Licht, welches jenseits dieser Grenzen lag, bei den für diese Körper ange- stellten Berechnungen nicht in Rücksicht gezogen wurde.

Tabelle III.

Fluorescenzvermögen der verschiedenen Verdünnungen des Magdalaroths.

Verdünnung	<i>A</i>	<i>Fl</i>	<i>f</i>	<i>Z</i>
concentrirt	69453	28	0,000 403 2	
$\frac{1}{4}$	66143	44	0,000 665 3	1,85
$\frac{1}{16}$	61117	63	0,001 030 8	1,55
$\frac{1}{64}$	48834	100	0,002 047 7	1,99
$\frac{1}{256}$	33502	96	0,002 865 7	1,40
$\frac{1}{1024}$	12070	78	0,006 462 3	2,25

Tabelle. IV.

Fluorescenzvermögen der verschiedenen Verdünnungen des Eosins.

Verdünnung	<i>A</i>	<i>Fl</i>	<i>f</i>	<i>Z</i>
$\frac{1}{8}$	27126	18	0,000 663	2,85
$\frac{1}{32}$	26946	51	0,001 893	2,31
$\frac{1}{128}$	22864	100	0,004 874	1,31
$\frac{1}{512}$	13834	79	0,005 711	1,60
$\frac{1}{2048}$	4164	38	0,009 128	

Die drei Tabellen II—IV zeigen uns übereinstimmend, dass das Fluorescenzvermögen (Spalte *f*) mit zunehmender Verdünnung der fluorescirenden Lösung gleichfalls unaufhörlich zunimmt. Diese Zunahme ist allerdings nach den Zahlen der letzten Verticalspalten keine gleichmässige, wie man vielleicht wegen des gleichmässigen Fortschreitens der Verdünnung (erste Verticalreihe) erwarten könnte; man darf jedoch nicht vergessen, dass sich diese ganzen Berechnungen nur auf die Gesamtmenge des absorbirten Lichtes ohne Rücksicht auf die Wellenlänge beziehen, und wird deshalb auch wohl kaum erwarten können, hierdurch über ein Gesetz Aufschluss zu erlangen, das vielleicht für jede Wellenlänge ein anderes ist. Immerhin zeigen aber die drei untersuchten Substanzen noch darin eine sehr bemerkenswerthe Uebereinstimmung, dass bei allen die Zunahme (*z*) des Fluorescenzvermögens gerade dort, wo das Fluorescenzlicht eben das Maximum seiner Intensität überschreitet (fett gedruckte Zahlen), eine erhebliche Verkleinerung aufweist, während sie bei stärkerer Verdünnung wieder grösser wird. Stellt man sich demnach das Wachsthum des Fluorescenzvermögens durch eine Curve dar, indem man die wachsende Abscisse (*v*) als wachsende Verdünnung und das Fluorescenzvermögen (*f*) als Ordinate ansieht, so erhält man für die drei obigen Körper in der angegebenen Reihenfolge die drei Curven I, II und III (Tafel II), die in mehr als einem Punkte übereinstimmen, deren wesentlichste Harmonie aber jedenfalls darin besteht, dass alle mit zunehmender Abscisse auch eine fortwährend zunehmende Ordinate aufweisen, worin sich eben das Gesetz der continuirlichen Zunahme des Fluorescenzvermögens bei wachsender Verdünnung ausspricht.

Unter dieses Gesetz, das sich mit grosser Wahrscheinlichkeit auf sämtliche fluorescirenden Flüssigkeiten verallgemeinern lässt, ordnet sich noch eine Anzahl von Erscheinungen, die zwar längst bekannt, jedoch bisher noch nicht in bestimmten Zusammenhang gebracht worden sind. Hierzu gehört namentlich die bei allen diesen Flüssigkeiten gemachte Beobachtung, dass die Fluorescenz bei sehr starker Concentration derselben immer nur sehr wenig zu Tage tritt, bei fortschreitender Verdünnung jedoch immer lebhafter wird, von einem gewissen Concentrationsgrade an aber wieder abzunehmen beginnt, bis sie schliesslich bei sehr hohem Verdünnungsgrade sich allmählich ganz unserer Wahrnehmung entzieht

Das oben bewiesene Gesetz erklärt alles, denn es ist augenscheinlich, dass bei einem anfänglich unendlich kleinen, mit der Verdünnung aber fortwährend wachsenden Fluorescenzvermögen die Intensität des Fluorescenzlichtes zuerst gleich Null sein, dann allmählich wachsen, später aber wieder ebenso allmählich abnehmen muss, da ja zuletzt bei unendlich grosser Verdünnung überhaupt kein Licht mehr absorbiert wird und also auch kein Fluorescenzlicht mehr gebildet werden kann, wie gross auch dann das Fluorescenzvermögen der Flüssigkeit sein mag. Dass das letztere aber gerade bei solchen sehr dünnen Lösungen ein ganz bedeutendes sein muss, zeigt sich eben darin, dass das Fluorescenzlicht in einer geradezu staunenswerthen Intensität selbst dann noch sichtbar bleibt, wenn an eine Messung der absorbierten Lichtmenge überhaupt nicht mehr zu denken ist. Man muss dabei nämlich immer noch berücksichtigen, dass das Fluorescenzlicht sich von dem fluorescirenden Theilchen aus nach allen Seiten des Raumes hin ausbreitet, dass sich also die Energie des erregenden (absorbirten) Lichtes gewissermassen in unendlich viele Theile spaltet, und unser Auge mithin schon aus diesem Grunde nur einen sehr kleinen Bruchtheil jener Energie aufzufangen vermag. Es dürfte daher die Annahme nicht allzu gewagt erscheinen, dass bei den sehr hohen Verdünnungsgraden fluorescirender Lösungen die gesammte von der Flüssigkeit absorbierte Energie in Fluorescenzlicht umge-

wandelt wird, während dagegen bei stärkeren Concentrationen natürlich nur ein ziemlich unbedeutender Theil derselben in dieser Weise verbraucht wird.

Als eine weitere Illustration zu dem oben bewiesenen Gesetze soll endlich noch die Thatsache erwähnt werden, dass die meisten fluorescirenden Substanzen, wie Fluorescein, Magdalaroth, Eosin, Chlorophyll, Aeskulin u. s. w., die in Lösung ein so ausserordentlich starkes Fluorescenzlicht zeigen, in festem Zustande kaum eine Spur davon verrathen, trotzdem ihre Absorption, nach der Farbe der Körper zu urtheilen, auch dann noch den Lösungen gegenüber in normaler Weise zugenommen haben muss. Es ist dies der deutlichste Beweis dafür, dass das Fluorescenzvermögen dieser Körper bei grösstmöglicher Concentration die niedrigste Stufe erreicht.

Wenn dem gegenüber feststeht, dass es eine Menge fester Körper gibt, die ein sehr merkliches Fluorescenzlicht verbreiten, so scheint das letztere auch selbst hier noch in den meisten Fällen einem gleichsam verdünnenden Medium (Krystallwasser oder dergl.) seinen Ursprung zu verdanken; indessen bezieht sich der oft erwähnte Satz bis jetzt natürlich nur auf solche fluorescirende Substanzen, die sich in irgend einem flüssigen Medium gelöst befinden.

Hamburg, Phys. Staatslabor., Winter 1887/88.

**VI. Untersuchung über die Lichtbrechungsverhältnisse des Eises und des unterkühlten Wassers, nebst einem Anhang, die Polarisationsverhältnisse der Grenzcuren der Totalreflexion betreffend;
von C. Pulfrich.**

(Hierzu Taf. II Fig. 6–7.)

Durch die gegenwärtige Untersuchung, welche während des letzten Winters zur Ausführung gelangte, ist die Frage nach einer genauen Kenntniss der beiden Hauptbrechungs-exponenten des Eises für die Fraunhofer'schen Linien *A–F*