

kontrolliert. So fand z. B. Herr Boll für eine Lösung von Koffein, daß bei  $\lambda = 2537$  die Absorptionskonstante gleich 18,4 ist, während ich gleichzeitig mit derselben Lösung für dasselbe  $\lambda = 18,8$  bekam.

Diese Methode hat den Vorteil, wenig zeitraubend zu sein, denn man bestimmt quantitativ das ganze Absorptionsspektrum für eine Substanz in ein bis zwei Stunden.

Wir haben diese Methode zur quantitativen Bestimmung der Absorptionsspektren einer ganzen Reihe verschiedener Substanzen in Lösung und in Gaszustand angewandt. Einige der erhaltenen Resultate sind von uns schon früher publiziert worden, andere werden in den nächsten Arbeiten gegeben.

(Eingegangen 24. März 1913.)

### Eine einfache Methode zur Erhaltung eines kontinuierlichen Spektrums im Ultravioletten.

Von Victor Henri.

(Mit Tafel XVII.)

Es ist für die Bestimmung der Absorptionsspektren von Gasen unbedingt nötig, ein kontinuierliches Spektrum zu erhalten. Von Konen, Grebe, Mies und anderen Schülern von Kayser ist gefunden worden, daß ein kondensierter Funke zwischen Aluminiumelektroden in Wasser ein kontinuierliches Spektrum gibt. Diese Methode gibt aber eine schwache Lichtquelle, der Funke hat nur  $1/4$  bis  $1/2$  mm Länge, bei größerer Länge findet dunkle Entladung statt. Man muß also die Expositionsduauer sehr lang nehmen,  $1/2$  bis 1 Stunde für Gase und sogar bis 7 Stunden für Lösungen. Es läßt sich also mit einem solchen Funken schwerlich eine quantitative Absorptionsmethode anwenden.

Ich habe nun gefunden, daß, wenn man statt eines kondensierten Funkens einen Funken hoher Frequenz, wie man es z. B. bei Tesla- und D'Arsonval-Versuchen aufstellt, gebraucht, und diesen Funken im Wasser überspringen läßt, so bekommt man eine sehr kräftige Lichtquelle; der Funke hat leicht 4 bis 5 mm Länge, er ist sehr konstant, die Expositionsduauer braucht nur auf 30 bis 60 Sekunden gebracht zu werden, und das erhaltene kontinuierliche Spektrum erstreckt sich bis ungefähr 2150 Ångström. Wir haben mit dieser Lichtquelle eine ganze Reihe quantitativer Messungen machen können. Als Beispiel gebe ich auf Tafel XVII das kontinuierliche Spektrum und das *FeCd*-Vergleichsspektrum.

Paris, Sorbonne, März 1913.

(Eingegangen 24. März 1913.)

### Quantitative Untersuchung über die Absorption ultravioletter Strahlen durch Azeton.

Von Jan Bielecki und Victor Henri.

Die Bestimmung der Absorption ultravioletter Strahlen durch Azeton wurde zuerst von Soret<sup>1)</sup> und dann von Stewart und Baly<sup>2)</sup> ausgeführt; diese Forscher haben nach der Hartleyschen qualitativen Methode gefunden, daß Azeton in Alkohol ein Absorptionsband bei etwa  $\lambda = 2680$  Å besitzt und daß die Absorption für kürzere Wellenlängen zunächst abnimmt und dann nach einem Minimum bei ungefähr  $\lambda = 2380$  wieder deutlich zunimmt.

Wir haben eine quantitative Untersuchung über die Absorption ultravioletter Strahlen vorgenommen und bereits vor einem halben Jahre die ersten Resultate u. a. über Azeton, Methyläthylketon und Diäthylketon veröffentlicht<sup>3)</sup>. Nach unseren Versuchen ergab es sich, daß das Absorptionsspektrum des Azetons nur ein Band bei  $\lambda = 2650$  in wässriger Lösung besitzt, und daß für kürzere Wellenlängen die Absorption mehr und mehr abnimmt bis zu  $\lambda = 2144,5$ , d. h. die Grenze unserer Messungen.

Im Januar dieses Jahres hat M. Gelbke<sup>4)</sup> eine Abhandlung veröffentlicht, in der er erstens die Absorptionszunahme für Wellenlängen  $\lambda < 2350$  annimmt und zweitens die Existenz eines zweiten Bandes des Azetons behauptet; dieses letzte soll nur bei größeren Schichtdicken von 350 mm reinen Azetons beobachtet werden.

Wir sind mit der näheren Untersuchung der Absorption möglichst einfacher organischer Körper seit einem Jahr beschäftigt und versuchen in den Fällen, wo man ein vollständiges Absorptionsband messen kann, die Resultate nach der theoretischen Formel von Ketteler-Helmholtz-Reiff-Drude zu bearbeiten.

Wir haben darum auch noch Messungen für das reine Azeton bei größeren Schichtdicken vorgenommen, um die Lage und Größe des zweiten Bandes von Gelbke näher zu präzisieren.

Unsere Mitteilung besteht aus zwei Teilen: 1. Bestimmung der Absorptionskonstanten des Azetons in wässriger und alkoholischer Lösung sowie in reinem flüssigen Zustand und 2. theoretische Berechnung der erhaltenen Resultate.

#### I. Quantitative Messungen der Absorption des Azetons.

Die Bestimmung der molekularen Absorptionskonstante  $\epsilon$ , definiert nach der Formel

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d},$$

1) Arch. des sc. phys. et nat. 61 (2), 322–359, 1878.

2) Journ. Chem. Soc. 89, 489, 1906.

3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 45, 2819, 1912.

4) Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 10, 1–34, 1913 und diese Zeitschr. 13, 584, 1912.

wo  $c$  die molekulare Konzentration und  $d$  die Dicke in cm bedeutet, wurde nach der photometrischen Methode ausgeführt, deren nähere Beschreibung in der vorigen Arbeit angegeben ist.

Die wässerigen,  $1/20$  Mol/g pro Liter enthaltenden Lösungen wurden in Schichtendicken von 2 bis 100 mm angewandt. Die alkoholischen Lösungen enthielten  $1/20$  und  $1/2$  Mol/g pro Liter und die durchstrahlten Schichtendicken betrugen 2 bis 25 mm. — Für das reine Azeton ( $56,3^{\circ}$  —  $56,5^{\circ}$  aus Natriumbisulfitverbindung erhalten und mehrere Male destilliert) wurde die Absorption bei Schichtendicken von 2 bis 750 mm in mit Quarzplatten verschlossenen Glasröhren bestimmt.

Wir geben in den folgenden drei Tabellen die Werte der Absorptionskonstanten für die untersuchten Lösungen und für das reine Azeton an.

Tabelle I.  
Molekulare Absorptionskonstanten des Azetons in Wasser.

$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$
2144	0,54	2424	8,1	2868	7,2
2195	1,08	2444	9,4	2872	7,0
2240	1,62	2468	10,8	2881	6,4
2265	2,16	2539	14	2892	5,5
2288	2,8	2575	16,2	2928	4,04
2307	3,2	2648	18	2935	3,6
2327	3,6	2652	18	2960	2,7
2352	4,6	2705	16,2	2981	2,16
2370	5,4	2744	14	3001	1,62
2375	5,6	2815	10,8	3020	1,4
2392	6,4	2828	9,4	3040	1,08
2398	7,0	2852	8,1		

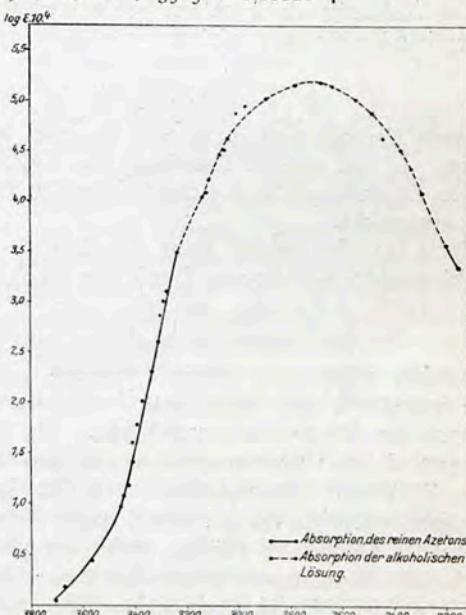
Tabelle II.  
Molekulare Absorptionskonstanten des Azetons in Alkohol.

$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$
2144	0,54	2488	7,0	3005	4,4
2195	1,08	2520	8,1	3020	4,04
2288	1,4	2549	9,4	3042	3,5
2331	2,16	2581	10,8	3047	3,2
2348	2,7	2648	14,0	3062	2,7
2375	3,2	2706	15,8	3079	2,16
2382	3,5	2770	14,0	3105	1,62
2390	3,6	2845	10,8	3120	1,4
2405	4,2	2892	9,4	3132	1,08
2418	4,6	2918	8,1	3280	0,054
2444	5,5	2944	7,2		
2460	6,4	2981	5,5		

Die Figur gibt die Absorptionskurve, in der als Abszisse die Wellenlängen und als Ordinate die Logarithmen von  $\epsilon$  aufgetragen sind. Die Absorption der alkoholischen Lösung ist durch eine punktierte und die des reinen Azetons durch eine ausgezogene Linie dargestellt. Wir sehen daraus, daß das Azeton nur ein Band im Ultravioletten besitzt, deren Maximum in der alkoholischen Lösung bei  $\lambda = 2706$  und

Tabelle III.  
Molekulare Absorptionskonstanten des reinen flüssigen Azetons.

$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$
2144	0,212	3367	0,010	3570	0,00026
2195	0,383	3383	0,0059	3648	0,00015
		3404	0,0039	3648	0,00026
		3408	0,00257	3670	0,00015
3226	0,295	3427	0,00152	3687	0,00011
3271	0,127	3441	0,00120	3687	0,00015
3285	0,098	3452	0,00094	3706	0,00011
3297	0,071	3470	0,00068		
3306	0,039	3475	0,00053		
3329	0,020	3505	0,00026		



in der wässerigen Lösung bei  $\lambda = 2648$  liegt. Für kürzere Wellenlängen sinkt die Absorption immer mehr und mehr bis  $\lambda = 2144,5$ , was mit den Angaben sowohl von Baly und Stewart wie mit denen von Gelbke nicht übereinstimmt.

Für längere Wellenlängen bis zu 3706 sinkt ebenfalls die Absorption regelmäßig, ohne ein zweites Band zwischen 3300 und 3700 zu zeigen. Um die Absorption noch für größere Wellenlängen zu bestimmen, müßte man die Schichtendicken größer als 750 mm nehmen.

Beim Vergleich der alkoholischen Lösung mit reinem Azeton sieht man, daß die Kurven sich ungefähr aneinanderschließen. Für die wässerige Lösung ist das Maximum nach dem ultravioletten Ende verschoben und die Höhe des Absorptionsmaximums ist etwas größer als für die alkoholische Lösung.

## II. Theoretische Besprechung der Absorption des Azetons.

### 1. Die bekannte Bewegungsgleichung eines Elektrons

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = eX - \frac{4\pi e^2}{\vartheta} x - r e^2 \frac{\partial x}{\partial t},$$

wo  $\frac{4\pi e^2}{\vartheta}$  eine quasielastische Kraft und  $r$  eine Reibung oder Dämpfung repräsentieren, gibt für den Absorptionsindex  $\alpha$ , definiert durch

$$I = I_0 e^{-\frac{4\pi \alpha d}{\lambda}},$$

den Wert

$$\alpha n = \frac{gg' \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}; \quad (1)$$

also für eine Lösung, in der man den Brechungsindex  $n$  vorläufig als konstant annimmt, ist die Absorptionskonstante  $\epsilon$  gleich

$$\epsilon = \frac{a \cdot \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}. \quad (2)$$

In dieser Formel sind  $a$ ,  $g^2$  und  $\lambda_m$  drei Konstanten;  $\lambda_m$  ist die Wellenlänge im Vakuum, die der Eigenfrequenz des absorbierenden Elektrons entspricht.

Nach Drude erhält man die Zahl  $\rho$  der absorbierenden Elektronen durch die Formel

$$\rho = \frac{e}{m} = \frac{\pi}{9660} \cdot \frac{M}{\varrho} \cdot \frac{g'}{\lambda_m^2}. \quad (3)$$

Es wurden schon von vielen Forschern<sup>1)</sup> Versuche angestellt, um diese Formeln mit den experimentellen Daten zu vergleichen. Bis jetzt hat man diese Untersuchungen nur im sichtbaren Spektrum durchgeführt; es ist indes theoretisch wichtig, diese Formel auch für das ultraviolette Gebiet zu prüfen, denn die photoelektrischen Wirkungen dieser Strahlen zeigen, daß sie auf die Molekel einen besonderen Einfluß ausüben, indem sie negative Elektronen aus den Molekeln frei lösen.

Andererseits ist es möglich, im Falle der Absorption ultravioletter Strahlen, mit einfacheren organischen Körpern zu arbeiten, als wenn es sich um das sichtbare Spektrum handelt. So sind z. B. die Verbindungen wie Zyanin, Jod eosin, Fuchsin usw. äußerst komplizierte Körper, während das Azeton  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ , das Azetaldehyd,  $CH_3 \cdot COH$  und die Kohlenwasserstoffe, wie Azetylen,  $CH \equiv CH$ , relativ sehr einfach sind, leicht rein erhalten, und sowohl im flüssigen wie im dampfförmigen Zustande untersucht werden können. Aus diesen Gründen haben

1) Hesse, Wied. Ann. 11, 871, 1880; Pultrich, Wied. Ann. 14, 177, 1881; Ketteler, Wied. Ann. 12, 481, 1881; A. Pflüger, Wied. Ann. 58, 412, 1895; 58, 670, 1896; 65, 173, 1898; Houstoun, Ann. d. Phys. 21, 535, 1906; Koenigsberger und Kilchling, Ann. d. Phys. 28, 889, 1909; 32, 843, 1910; Koenigsberger, diese Zeitschr. 12, 1, 1911; Frédericksz, Ann. d. Phys. 34, 780, 1911; J. Becquerel, diese Zeitschr. 8, 929, 1907; 9, 94, 1908; Koenigsberger und Küpperer, diese Zeitschr. 11, 568, 1910; Ann. d. Phys. 37, 601, 1912; R. Ladenburg, diese Zeitschr. 12, 5, 1911.

wir vorgezogen, die Absorption dieser Körper mit der Theorie zu vergleichen. —

Wir haben für die alkoholischen und wässrigen Lösungen des Azetons aus der Lage und Höhe des Absorptionsmaximums und einem Punkte auf der Kurve die Werte der Konstanten  $a$ ,  $g^2$  und  $\lambda_m$ , und darauf nach der Formel (2) die Absorptionskonstanten  $\epsilon$  für verschiedene Wellenlängen berechnet.

In den Tabellen IV und V sind in der dritten Kolumne die auf diese Weise berechneten Werte zusammengestellt.

Tabelle IV.  
Absorptionskonstanten des Azetons in Alkohol.

Formel von Ketteler-Helmholtz:  $a = 2,57 \cdot 10^6$ ;  $g^2 = 1,630 \cdot 10^5$ ;  $\lambda_m = 2721$ .

Exponentialformel:  $a = 1,42 \cdot 10^{-2}$ ;  $\beta = 1,525 \cdot 10^{-4}$ ;  $r_0 = 1109$ .

$\lambda$	$\epsilon$ beobachtet	$\epsilon$ berechnet nach Ketteler-Helmholtz	$\epsilon$ berechnet nach der Exponentialformel
2288	1,4	2,42	0,037
2331	2,16	2,93	—
2382	3,5	3,72	—
2405	4,2	4,17	1,11
2488	7,0	6,41	—
2581	10,8	10,5	12,14
2648	14,0	14,0	14,84
2706 = $\lambda_m$	15,8	15,8	15,8
2770	14,0	14,9	13,98
2845	10,8	11,57	9,67
2981	5,5	6,25	—
3047	3,2	4,71	1,35
3120	1,4	3,57	0,48
3280	0,054	2,16	0,042

Wie man aus der Tabelle IV ersehen kann, stimmen die für die alkoholische Lösung zwischen 2382 und 2981 berechneten Werte gut mit den experimentellen überein. Für kürzere und längere Wellenlängen sind aber die Abweichungen groß.

Die Tabelle V zeigt, daß im Wasser die Übereinstimmung zwischen den theoretischen und beobachteten Werten in einem kleineren Bezirk, etwa zwischen 2539 und 2928, stattfindet.

Mit der Formel von Ketteler-Helmholtz kann also nicht die Absorptionskurve vollständig dargestellt werden, wenn man nur eine Art Elektronen annimmt. Es ist aber sicher, daß man bei der Annahme zweier oder mehrerer Arten von absorbierenden Elektronen  $\lambda_m$ ,  $\lambda_m'$ ,  $\lambda_m''$  ... nach der Summenformel

$$\epsilon = \sum a \lambda^3 / ((\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2)$$

die Absorptionskurve gut darstellen könnte, so wie es z. B. A. Pflüger bei Zyanin mit Hilfe von sieben Arten Elektronen gelungen ist. Da-

Tabelle V.

Absorptionskonstanten des Azetons in Wasser.

Formel von Ketteler-Helmholtz:  $\alpha = 1,43 \cdot 10^6$ ;  $g^2 = 7,8 \cdot 10^4$ ;  $\lambda_m = 2655$ .

Exponentialformel:  $\alpha = 1,57 \cdot 10^{-2}$ ;  $\beta = 1,18 \cdot 10^{-4}$ ;  $r_0 = 1133$ .

$\lambda$	$\epsilon$ beobachtet	$\epsilon$ berechnet nach Ketteler-Helmholtz	$\epsilon$ berechnet nach der Exponentialformel
2144	0,54	1,03	0,0053
2307	3,2	2,24	0,77
2398	7,0	3,8	3,82
2539	14,0	10,7	14,0
2648 = $\lambda_m$	17,8	18,3	17,8
2705	16,2	16,3	16,3
2815	10,8	8,4	9,87
2852	8,1	6,46	7,64
2928	4,04	4,1	4,08
2981	2,16	3,13	2,70
3001	1,62	2,84	1,96
3040	1,08	2,4	1,03

bei ist aber die Zahl der Konstanten dreimal größer als die Zahl der angenommenen Eigenfrequenzen.

Wenn man sich nun vorläufig mit den erhaltenen Resultaten begnügt, so kann man aus den Konstanten  $\alpha$ ,  $g^2$  und  $\lambda_m$  die Zahl der in jedem Moment absorbierenden Elektronen berechnen.

Nach der in der Gleichung (3) angegebenen Drudeschen Formel und mit den für die alkoholische Lösung angenommenen Konstanten berechnet man:

$g^2 = 1,602 \cdot 10^{-4}$ ;  $\lambda_m^2 = 7,403 \cdot 10^{-10}$  (cm<sup>2</sup>), und da für das Azeton  $\rho$  (Dichte) = 0,8;  $M$  (Molekulargewicht) = 58, so erhält man

$$\rho \frac{e}{m} = 5,103 \cdot 10^5.$$

Wenn man nun für  $\frac{e}{m}$  den Wert  $1,8 \cdot 10^7$  annimmt, so ist  $\rho = 0,028$ .

Also die Anzahl der in jedem Moment absorbierenden Elektronen ist viel geringer als diejenige der Molekel, es ist in jedem Augenblick unter 36 nur eine Molekel, die an der Absorption teilnimmt. — Dieses Resultat steht in vollem Einklang mit den Beobachtungen von Hello<sup>1</sup>), Geiger<sup>2</sup>), J. Becquerel<sup>3</sup>), Ladenburg und Loria<sup>4</sup>) und besonders von Koenigsberger<sup>5</sup>), der angibt, daß z. B. beim Kalium-

1) Hello, Arch. néerl. **10**, 148, 1905.

2) Geiger, Ann. d. Phys. **23**, 790, 1907.

3) J. Becquerel, diese Zeitschr. **8**, 929, 1907 und **9**, 94, 1908.

4) Ladenburg und Loria, diese Zeitschr. **9**, 875, 1908.

5) Koenigsberger, diese Zeitschr. **12**, 1, 1911.

permanganat auf je 500 Moleküle in jedem Augenblick nur ein absorbierendes Elektron vorhanden ist.

2. Bei der Anwendung der Formel von Ketteler-Helmholtz-Reiff-Drude auf Lösungen geht man von der Hypothese aus, daß die Absorption durch eine einzige Art Elektronen oder durch eine geringe Anzahl derselben bewirkt wird. Mit dieser Hypothese kann man aber nicht erklären, warum ein und derselbe Körper im flüssigen Zustande nur ein breites Absorptionsband besitzt, dagegen in Dampfform eine sehr große Anzahl schmaler Banden zeigt, die ungefähr dieselbe Lage im Spektrum wie das breite Absorptionsband einnehmen. Dies findet z. B. bei Jod, Brom, Benzol und seinen Derivaten, bei Azetylen usw. statt.

Unserer Ansicht nach ist es richtiger, anzunehmen, daß jedes Absorptionsband der Lösungen aus der Verschmelzung einer sehr großen Anzahl einzelner Bänder entsteht. Bei der Berechnung einer Absorptionskurve müßte man also eine sehr große Anzahl Eigenfrequenzen von Elektronen annehmen. Dabei muß es nun dahingestellt bleiben, ob es ganz verschiedene Elektronen sind, die diese Eigenfrequenzen besitzen, oder ob vielleicht ein und dasselbe Elektron eine Reihe verschiedener Frequenzen annehmen kann, daß also die Frequenz der Elektronen nicht als eine unvariable, sondern als eine veränderliche Größe anzusehen ist. Diese letzte Hypothese könnte wohl angenommen werden in den Fällen, wo die Moleküle aus mehreren verschiedenen Atomen zusammengesetzt sind. —

Auf die weitere Frage, welchen Gesetzen diese Variabilität der Eigenfrequenz unterworfen ist, können wir zurzeit keine Antwort geben. Wir wollen aber eine ganz vorläufige Hypothese aufstellen, nämlich, daß die Frequenzen eines und desselben Elektrons von einem mittleren Werte  $r_0$  abweichen können, und daß sie nach dem Gaußschen Fehlgesetz verteilt sind.

Wenn man nun annimmt, daß der Absorptionsindex für die Frequenz  $\nu$  proportional ist der Zahl der in jedem Augenblick vorhandenen Elektronen von dieser Frequenz, so erhält man für die Absorptionskonstante den Ausdruck:

$$\epsilon = \alpha \cdot \nu \cdot e^{-\beta(\nu - r_0)^2}, \quad (4)$$

wo  $r_0$  die Frequenz des Maximums der Absorption ist;  $\alpha$  ist proportional der Höhe des

Absorptionsmaximums:  $\alpha = \frac{\epsilon_m}{r_0}$ , und  $\beta$  die

Breite des Absorptionsbandes, also physikalisch nach der angenommenen Hypothese die Variabilität der Frequenz bezeichnet.

Wir haben die experimentellen Resultate

nach dieser Formel (4) berechnet. Aus dem Maximum und einem Punkte auf der Kurve finden wir für die alkoholische Lösung des Azetons:  $\alpha = 1,42 \cdot 10^{-2}$ ;  $\beta = 1,525 \cdot 10^{-4}$ ;  $r_0 = 1109$  und für die wässrige Lösung:  $\alpha = 1,57 \cdot 10^{-2}$ ;  $\beta = 1,18 \cdot 10^{-4}$ ;  $r_0 = 1133$ .

Die so berechneten Werte der Absorptionskonstante sind in den Tabellen IV und V in der vierten Kolumne angegeben. Sie stimmen mit den experimentellen in Alkohol zwischen 2581 und 2981 und in Wasser zwischen 2539 und 3040 ziemlich gut überein. Für die weit vom Maximum liegenden Wellenlängen sind dagegen die berechneten Werte sehr abweichend von den beobachteten.

Im allgemeinen kann man also sagen, daß die Exponentialformel (4) mit ungefähr derselben Annäherung die experimentellen Resultate repräsentiert, wie die Formel von Ketteler-Helmholtz.

Auch in anderen Fällen, und zwar wo die Kettelersche Formel mit einer Eigenfrequenz nicht angewandt werden kann, haben wir dieselbe Exponentialformel benutzt. Das betrifft z. B. die Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure, Propionsäure, die sowohl in wässriger wie auch in alkoholischer Lösung eine allmählich von  $\lambda = 2500$  bis 2144 zunehmende Absorption zeigen. Wenn man z. B. für die Essigsäure aus den experimentellen Resultaten die Konstanten  $\lambda_m$ ,  $\alpha$  und  $g^2$  berechnet, so findet man  $g^2 = -349 \cdot 10^3$ , was physikalisch unmöglich ist. Dagegen gibt die Exponentialformel bei  $\alpha = 6,4 \cdot 10^{-3}$ ,  $\beta = 8,45 \cdot 10^{-5}$  und  $r_0 = 1485$  eine Kurve, die mit der beobachteten sehr gut übereinstimmt, wie man es aus der folgenden Tabelle leicht ersehen kann. --

Tabelle VI.  
Molekulare Absorptionskonstanten der Essigsäure in Wasser.

$\lambda$	$\epsilon$ beobachtet	$\epsilon$ berechnet
2195	27	27
2205	9,3	9,5
2313	4,2	4,2
2329	3,2	3,11
2338	2,8	2,62
2348	2,16	2,19
2366	1,62	1,52
2375	1,4	1,26
2382	1,08	1,08
2405	0,54	0,68

Desgleichen kann auch die Exponentialformel ganz bequem in den Fällen der Absorption mit mehreren Absorptionsbändern angewandt werden.

Als Beispiel möge das Azetaldehyd  $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} H$

dienen. Es besitzt das erste Band bei 2765 und zeigt nach einem Minimum bei  $\lambda = 2329$  eine wieder mehr und mehr steigende Absorption.

Hier kann man die Absorptionskurve mit zwei optimalen Frequenzen  $r_0$  und  $r_0'$  und mit den Konstanten  $\alpha$  und  $\alpha'$ ,  $\beta$  und  $\beta'$  ausrechnen. Die für sie erhaltenen Werte sind die folgenden:

$$r_0 = 1085, \quad \alpha = 5,85 \cdot 10^{-3}, \quad \beta = 1,23 \cdot 10^{-4}, \\ r_0' = 1417, \quad \alpha' = 1,05 \cdot 10^{-2}, \quad \beta' = 1,87 \cdot 10^{-4}.$$

Die mit Hilfe dieser Werte berechneten molekularen Absorptionskonstanten des Azetaldehyds in Wasser sind in der Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.  
Molekulare Absorptionskonstanten des Azetaldehyds in Wasser.

$\lambda$	$\epsilon'$ beobachtet	$\epsilon'$ berechnet	$\lambda$	$\epsilon$ beobachtet	$\epsilon$ berechnet
2195	9	9	2393	1,30	0,22
2240	4,3	4,3	2460	1,8	0,78
2265	2,7	2,8	2480	2,16	1,04
2288	1,3	1,7	2525	2,75	1,9
2307	1,2	1,07	2550	3,6	2,85
2329	0,98	0,61	2620	4,3	4,3
2375	1,08	0,16	2630	4,6	4,54
			2684	5,4	5,72
			2703	5,4	—
			2892	5,2	4,57
			2926	4,4	3,85
			2981	3,6	2,73
			3001	2,8	2,41
			3047	2,3	1,68
			3079	1,4	1,32
			3100	1,3	1,05
			3140	0,70	0,70
			3200	0,27	0,37

Die Hypothese der variablen Frequenz der Elektronen in den Molekülen organischer Körper muß gewiß noch mit anderem Beobachtungsmaterial geprüft und kritisiert werden. Wenn sie weiterhin in der oben angegebenen Form nicht behalten werden kann, so bleibt doch die Tatsache fest, daß für eine ganze Reihe verschiedener organischer Verbindungen die Exponentialformel (4) den Verlauf der Absorptionskurve im Ultraviolet mit ziemlich guter Übereinstimmung mit dem Experiment darstellen kann. Die Exponentialformel läßt sich auch viel leichter als die Ketteler-Helmholtzsche berechnen und sie erlaubt, sehr bequem die Absorption verschiedener Körper miteinander quantitativ zu vergleichen, indem man die Werte der drei charakteristischen Konstanten angibt. —

#### Zusammenfassung.

1. Das Azeton besitzt im Ultraviolet nur ein Absorptionsband, dessen Maximum in al-

koholischer Lösung bei  $\lambda = 2706$  und in wässriger Lösung bei  $\lambda = 2648$  liegt.

Weder für kürzere noch für längere Wellenlängen beobachtet man ein Ansteigen der Absorption.

2. Die Formel von Ketteler-Helmholtz mit der Annahme einer einzigen Art von Elektronen erlaubt ziemlich gut die Absorptionskurve in einem Bereich von etwa 500 A.-E. darzustellen. Dabei ist die Zahl der absorbierenden Elektronen gleich  $1/36$  der Zahl der Moleküle des Azetons.

3. Auf Grund der Hypothese, daß in den Molekülen organischer Körper die Frequenzen der Elektronen variabel sind und sich nach dem Gaußschen Gesetz verteilen, kann man für die Absorption eine Exponentialformel aufstellen, die sich in sehr vielen Fällen gut bewährt. Falls diese Hypothese mit der Zeit verlassen werden sollte, ist die Exponentialformel als eine bequeme empirische Absorptionsformel aufzufassen.

Paris, Sorbonne, März 1913.

(Eingegangen 24. März 1913.)

### Laboratoriums-Galvanometer.

Von F. Paschen.

#### I. Das astatische Galvanometer.

Das astatische (Thomson-)Galvanometer wurde von mir<sup>1)</sup> für Strahlungsmessungen im Laufe der Zeit so weit ausgebildet, daß es eine Normalempfindlichkeit  $S = 15000$  (reduziert auf  $10^{-6}$  Amp., 10 Sekunden Schwingungsdauer, 1  $\Omega$  Widerstand, 2 m Skalenabstand) besitzt. Zunächst war die Empfindlichkeit  $S = 8000$  (mit gedämpfter Schwingungsdauer berechnet) erreicht<sup>2)</sup>. Durch systematische Versuche über die Magnetisierung kurzer dünner Stahllamellen fand ich vor einem Jahre eine besonders günstige Stahlsorte, von welcher ein 5 mm langer Magnet pro 1 g das magnetische Moment 29 C.G.S. hatte. Magnete aus Wolfram-magnetstahl, welche bei 5 mm Länge im Verhältnis 66/82 schwächer sind als meine neuen, sind bei 1,5 mm Länge nur noch halb so kräftig. Hierbei sind Magnete gleicher Länge, Masse, Breite (0,275 mm) und

Dicke (0,04 mm) an einem kleinen Magnetometer verglichen.

Ein System aus den neuen Magneten erfuhr wegen seiner hohen magnetischen Momente eine sehr starke elektromagnetische Dämpfung, wenn die Galvanometerrollen von 10  $\Omega$  durch ein Bolometer von 10  $\Omega$  geschlossen waren. Schon eine gedämpfte Schwingungsdauer von sechs Sekunden war aperiodisch. Weitere Astasierung war daher unmöglich. Zur vollen Ausnutzung der Galvanometerempfindlichkeit war die Beseitigung der erheblichen Luftdämpfung angezeigt. Das äußere Gehäuse wurde ein Glasrezipient, das Rollenbrett ein Luftpumpenteller aus Messing, durch den die Zuleitungen mittels eingepreßter Hartgummistopfen geführt wurden. Ein in den Teller gelötetes Metallrohr führte mit Siegellackkittung zu einem Glasrohr, einem Hahn, einem Kohlebehälter, einem zweiten Hahn und zur Quecksilber-Gaede-pumpe. Nachdem der Rezipient acht Tage lang ausgepumpt war, konnte die Gaede-pumpe abgeschnitten werden. Das Vakuum hielt sich dann wochenlang genügend. Zum Regenerieren setzte man den natürlich auch evakuierten Kohlebehälter in flüssige Luft und öffnete zehn Minuten lang den Hahn zum Rezipient. Dies wird jetzt nach einem halben Jahre immer seltener nötig.

Im Vakuum wurde die Empfindlichkeit  $S = 15000$  erreicht, die bei großem Widerstand im Kreise einer nur wenig gedämpften Schwingung entspricht. Es wurde zum Beispiel beobachtet:

$T_{\text{sec}}$	$A$	$S_{\text{ged.}}$	$S_{\text{unged.}}$	$\tau_{\text{unged.}}$	$S_1$
6,46	0,670	15210	15900	6,31	22200
7,70	0,763	15300	16220	7,48	21540

$T$  = beobachtete (gedämpfte) Schwingungsdauer,  $A$  beobachtetes logarithmisches Dekrement der Schwingungen,  $\tau$  ungedämpfte, mittels  $T$  und  $A$  berechnete Schwingungsdauer, „ $S_{\text{ged.}}$ “ Normalempfindlichkeit berechnet mit  $T$ , „ $S_{\text{unged.}}$ “ Normalempfindlichkeit berechnet mit  $\tau$ ,  $S_1$  Normalempfindlichkeit des ersten Ausschlags berechnet mit  $T$ .

Dieses Galvanometer in dieser Anordnung benutze ich jetzt für feine Strahlungsversuche und beobachte stets den ersten Ausschlag, arbeite also mit einer tatsächlichen Normalempfindlichkeit von 22000.

Die viel verbreitete Meinung, als litten die feinen Systeme sehr unter Erschütterungen, ist nur für mangelhaft zentrierte Magnetsysteme gültig. Mit einem geraden Glasfaden gelingt es stets, den Quarzfaden an eine solche Stelle zu katten, daß das System unter Erschütterungen nicht mehr leidet. Dann ist der Aufhängefaden

1) Beschreibung des Prinzips und ersten Modells: Zeitschr. f. Instrumentenk. 1893, S. 13, und Wied. Ann. 48, 272, 1893; Verbesserungen: Wied. Ann. 50, 415, 1893.

2) Ann. d. Phys. 33, 738, 1910. Dies Galvanometer fertigt ungefähr nach meinen Modellen die Cambridge Scientific Instrument Comp., in deren Prospekt es abgebildet ist.