



Extinctie door een gezwarte photographische plaat als functie van golflengte, hoeveelheid zilver en korrelgrootte

<https://hdl.handle.net/1874/276946>

EXTINCTIE DOOR EEN GEZWARTE PHOTO-
GRAPHISCHE PLAAT ALS FUNCTIE VAN
GOLFLENGTE, HOEVEELHEID ZILVER EN
————— KORRELGROOTTE. —————



A. L. I. DEUMENS.

Diss.
Utrecht

1922

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK UTRECHT



3587 6162

EXTINCTIE DOOR EEN GEZWARTE PHOTOGRA-
PHISCHE PLAAT ALS FUNCTIE VAN GOLFLENGTE,
HOEVEELHEID ZILVER EN KORRELGROOTTE.

Diss. Utrecht 1922

**EXTINCTIE DOOR EEN GEZWARTE PHOTOGRAPHISCHE
PLAAT ALS FUNCTIE VAN GOLFLENGTE, HOEVEELHEID
===== ZILVER EN KORRELGROOTTE. =====**

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN
DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN
NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVER-
SITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN
RECTOR MAGNIFICUS J. F. NIERMEIJER,
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER
LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS
BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVER-
SITEIT, TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 20 NOV.
1922, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR, DOOR
ALPHONS LOUIS IGNATIUS DEUMENS,
GEBOREN TE VENLO.

— □ —



AAN DE NAGEDACHTENIS VAN MIJN VADER.
AAN MIJN MOEDER.

Het is voor mij een aangename taak, U, Hoogleeraren en Oud-Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, mijn oprechten dank te kunnen brengen voor het genoten onderwijs en de welwillendheid, mij zoo vaak bewezen.

U, Hooggeleerde ORNSTEIN, Hooggeachte Promotor, geldt mijn diepgevoelde erkentelijkheid op de eerste plaats. Gij leerdet mij waardeeren en liefhebben zoowel de theoretische als de experimenteele natuurkunde. Gij deedt mij zien haar schoonen samenhang en wisselwerking.

Uw groote hulpvaardigheid, Uw nooit verflauwende belangstelling, Uw vriendschappelijke omgang, Uw tot intensieven arbeid prikkelende arbeidslust, bij het samenstellen van dit proefschrift steeds op even gulle als onbekrompen wijze onderzonden, gaven niet alleen richting aan mijn studie, maar ook aan mijn vorming tot leeraar.

Hooggeleerde JULIUS, U dank ik zeer zoowel voor de bereidwilligheid, waarmede Gij mij in ruime mate de instrumenten en hulpmiddelen van Uw laboratorium ter beschikking steltet, als voor de belangstelling, welke Gij steeds voor mijn werk hebt getoond.

U, Hooggeleerde DE VRIES, zal ik steeds erkentelijk blijven voor Uw heldere lessen, maar vooral voor Uw colleges in Integraal-Rekening en Differentiaal-Vergelijkingen.

Met groote belangstelling, Hooggeleerde BEYSENS en SCHRIJNEN, heb ik Uw leerrijke colleges gevolgd. Dat ik gedurende twee

—

jaren mocht deelnemen aan Uw zoo vruchtbaar wijsgeerig-natuurkundig colloquium, Hooggeleerde BEYSENS en ORNSTEIN, zal ik altijd als een groot voorrecht blijven beschouwen.

Zeergeleerde MOLL, Uw vaste leiding bij mijn experimenten, Uw opbouwende en nooit ontmoedigende critiek, Uw daadwerkelijke steun, Uw vrijgevigheid in het verschaffen en leenen van vele kostbare instrumenten, zal nooit uit mijne dankbare herinnering verdwijnen.

In de twee jaren, Zeer geleerde BURGER, dat ik met U samenwerkte, heb ik in rijke mate kunnen genieten van Uw scherpe en heldere opmerkingen, van Uw groote vaardigheid; hiervoor, alsook voor de talrijke vruchtbare gedachtenwisselingen kan ik U niet genoeg danken.

Gaarne betuig ik U, JEZEER, Amanuensis, en KOOLSCHIJN, Chef-Instrumentmaker mijn erkentelijkheid voor de hulp, in ruime mate van U ondervonden.

INHOUD.

	Bladz.
INLEIDING. Doel van het onderzoek	1
HOOFDSTUK I.	
Meting eener zwarting met behulp van verschillende lichtsoorten	3
§ 1. Beschrijving der methode van onderzoek	3
§ 2. Discussie der methode en van hare foutenbronnen.	5
§ 3. De metingen	10
§ 4. Resultaten der metingen	13
HOOFDSTUK II.	
Bepaling van de hoeveelheid zilver in een gezwarte photographische plaat	17
§ 1. Principe der methode van onderzoek	17
§ 2. De metingen	19
§ 3. Discussie der methode en van hare foutenbronnen.	25
HOOFDSTUK III.	
De doorsnede der zilverkorrels in de photographische plaat.	30
§ 1. Werkmethode	30
§ 2. Uitkomsten der metingen	31
HOOFDSTUK IV.	
Discussie van de resultaten der metingen.	37
I. Platen (Speed 100), ontwikkeld met hydrochinon.	37
§ 1. Inleiding	37
§ 2. Berekening der functie $\frac{z}{m} = f(\bar{h}, \lambda, \delta, \rho)$	41
§ 3. Vergelijking der gevonden functie met de waarnemingen.	47
II. Platen (Speed 400), ontwikkeld met glycine	54
TABELLEN	56
SAMENVATTING.	62
STELLINGEN	63

INLEIDING.

Doel van het onderzoek.

Ofschoon de photographische plaat een zeer veel gebruikt en zeer nuttig physisch hulpmiddel is, hebben toch langen tijd het onderzoek en de verklaring van het photographisch proces en van de eigenschappen der photographische plaat van de zijde der natuurkundigen niet de belangstelling gehad, welke zij ten volle verdienden. In de latere jaren is daarin een verandering gekomen en niet ten onrechte. De photographische plaat toch is voor den physicus, minstens even interessant als nuttig. Hoe langer en hoe dieper men de photographische plaat bestudeert, des te meer wordt men verrast door den rijkdom aan verschijnselen en vraagstukken, welke haar wording en gebruik vergezellen.

In dit proefschrift hebben wij ons tot doel gesteld:

- 1^o. de zwarting van eenzelfde photographische plaat voor verschillende golflengtegebieden te onderzoeken;
- 2^o. de hoeveelheid zilver, in deze photographische plaat per vlakke-eenheid aanwezig, te bepalen en
- 3^o. voor deze plaat de grootte der zilverkorrels te meten.

Wij zullen daarbij onder zwarting ¹⁾ de zoogenaamde *relatieve* ²⁾

¹⁾ De naam «zwarting» is niet gelukkig gekozen, daar de photographische plaat niet zwart is.

Beter ware het derhalve met R. LUTHER (Zeitschr. f. phys. Chem. 1900 Bladz. 252—253) te spreken van «de extinctie» der photographische plaat.

²⁾ Vergelijk Zeitschr. f. Wiss. Phot. 1909, Bladz. 257.

Bij het lezen van oudere verhandelingen over de photographische plaat moet men er op letten, dat men vroeger onder zwarting iets anders verstand. Zie hierover EDER «Die Photographie bei Kunstlichem Licht, Spectrumphot. enz. 1912 Bladz. 190—191; Zeitschr. f. Wiss. Phot. 1903, Bladz. 282 en idem 1909, Bladz. 257; Zeitschr. f. phys. Chemie, 1900, Bladz. 252—253; Sitzungsberichte der Wiener Akad. der Wiss. Bd. 111, 2 Abt. A. 1902, Bladz. 1132.

zwarting verstaan, d. w. z. de Briggsche logarithme van $\frac{I_0}{I}$, waarin I_0 , resp. I de intensiteit is van het licht, dat door een ontwikkeld, maar niet belicht, resp. ontwikkeld en wel belicht, deel der photographische plaat is gegaan ($Z = \log \frac{I_0}{I}$).

De genoemde grootheden zijn gemeten, omdat de extinctie van een gezwarte photographische plaat theoretisch begrepen kan worden, door haar op te vatten als het resultaat van de werking van een groot aantal, onregelmatig verdeelde korrels zilver, gebed in gelatine.

Kent men de verdeling en de structuur van het zilver in de plaat, dan is daaruit haar inwerking op straling van gegeven golflengte te berekenen en omgekeerd is uit de inwerking van gegeven straling op korrels van gegeven grootte iets omtrent den aard van het zilver in de plaat te besluiten.

In Hoofdstuk IV wordt de theorie der buiging op de photographische plaat toegepast en met de uitkomst van het experiment vergeleken.

Bovendien heeft dit onderzoek een practisch doel. Gezwarte photographische platen doen vaak dienst als lichtverzwakkers. Het is daarom noodzakelijk een methode uit te werken, om deze verzwakkers voor verschillende kleuren te ijken op de hoeveelheid licht, die zij voor deze kleuren doorlaten.¹⁾

¹⁾ Vergelijk ook R. RIWLIN. Verslagen Kon. Ak. v. Wet. Dl. 29, 1920, Bladz. 127.

HOOFDSTUK I.

Meting eener zwarting met behulp van verschillende lichtsoorten.

§ 1. *Beschrijving der methode van onderzoek.*

Ter bepaling der zwarting van de photographische plaat, hebben wij den extinctiemeter van MOLL¹⁾, gewijzigd volgens onderstaand schema gebruikt.

Op de te onderzoeken photographische plaat bevinden zich eenige, in verschillende mate gezwarte, deelen en ook één ongezwart en ongesluierd gedeelte.

De gebruikte opstelling is in Fig. 1 (Bladz. 4) schematisch geteekend. Zij bestaat uit de volgende deelen.

Een half-Wattlampje Lp (25 Kaars, 4 Volt) werpt door middel van de lens Ls een evenwijdigen²⁾ lichtbundel op de te onderzoeken photographische plaat Pt . Door middel van een cuvet Ct , gevuld met een gekleurde vloeistof, en van een gekleurd gelatinefilter Fr , kan men een bundel van het gewenschte golflengtegebied op de plaat Pt toelaten.³⁾

Er is zorg gedragen, dat deze plaat steeds op dezelfde wijze en op dezelfde plaats in het toestel gebracht wordt. De gelatine-kant der plaat is steeds naar de thermozuil Th volgens MOLL⁴⁾ gekeerd. Dientengevolge wordt zoowel voor

¹⁾ Verslagen Kon. Ak. van Wet. Dl. 28, Bladz. 1001—1008, Maart 1920.

²⁾ Om de theorie van het waargenomen verschijnsel zoo eenvoudig mogelijk te maken, is een evenwijdige lichtbundel gekozen.

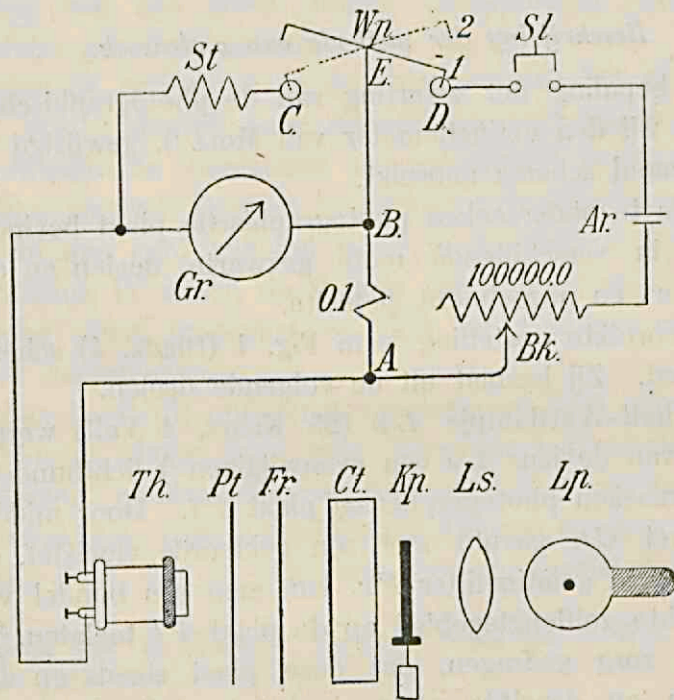
³⁾ Het verre ultra-rood, dat door glas geabsorbeerd wordt, zou door verschillende platen, die bij de metingen gebruikt worden, in verschillende mate kunnen worden tegengehouden. Om dit te vermijden is de thermozuil gesloten door een zoo dikke glasplaat, dat al het betreffende ultra-rood wordt tegengehouden.

⁴⁾ Verslagen Kon. Ak. v. Wet. Dl. 22, 1913, Bladz. 614.

het ongezwart, als voor het gezwart deel der plaat eenzelfde hoeveelheid licht door de glasplaat teruggekaatst.

Nadat het licht de plaat doorloopen heeft, treft de lichtbundel de thermoziil *Th* en veroorzaakt een thermostroom, welke evenredig is met de energie van het opvallend licht. De intensiteit van het licht wordt met behulp van de compensatie-methode volgens POGGENDORFF, als volgt, gemeten. ¹⁾

FIG. 1.



De keten van de thermoziil en die van den accumulator *Ar* hebben een manganien draad *AB* van $0,1 \Omega$ gemeen. De stroom in de keten van den accumulator wordt met behulp van een decadenweerstandsbank *Bk* ²⁾ zoo geregeld, dat

¹⁾ Het zou mogelijk zijn de zwarting met behulp van de microphotometer volgens MOLL (Verslag Kon. Ak. v. Wet. Dl. 28, 29 Nov. 1919), te meten. De gekozen compensatie-methode stelt ons echter in staat een grootere nauwkeurigheid te bereiken.

²⁾ Op de decadenweerstandsbank kan men, opklimmend met stappen van $0,1 \Omega$, iederen weerstand van $0,1$ tot $100,000 \Omega$ inschakelen.

het potentiaal verval AB van den accumulator gelijk is aan de thermokracht, in de thermozuil tengevolge van de bestraling opgewekt, zoodat de keten, waarin zich de thermozuil bevindt, stroomloos is. Om dit te kunnen constateeren, is daarin een spiegel-galvanometer Gr volgens MOLL ¹⁾ opgenomen. De thermokracht is evenredig met de intensiteit der bestraling; de weerstand in de decadenbank, noodig om de thermokracht te compenseeren, is omgekeerd evenredig met deze en dus ook omgekeerd evenredig met de intensiteit der bestraling.

Om den nulstand van den galvanometer vast te leggen, wordt het licht op de thermozuil door de klep Kp onderschept en tegelijkertijd de stroom van den accumulator door den stroomsleutel Sl onderbroken. ²⁾

De zwartingsmetingen geschieden op de volgende wijze: In den lichtweg der lamp Lp zetten wij het ongezwarte deel der photographische plaat Pt en bepalen den weerstand R_0 , ter compensatie noodig. Daarna verschuiven wij de plaat Pt , totdat het gezwarte deel in den lichtweg staat en compenseeren weer, stel met $R\Omega$. De zwarting wordt dan gegeven door

$$Z = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{R}{R_0},$$

gelijk men uit het voorgaande makkelijk inziet.

Ten einde volkomen reproduceerbare en onderling vergelijkbare waarnemingen te verkrijgen, zijn alle deelen van het instrumentarium star opgesteld. ³⁾

§ 2. *Discussie der methode en van hare foutenbronnen.*

Bij de meting der zwarting, volgens de beschreven methode, doen zich verschillende vraagstukken voor, die wij thans zullen bespreken.

I. Gelijk bekend is, verandert de intensiteit en de spectrale energieverdeeling der Lamp Lp bij langdurig gebruik.

¹⁾ Verslagen Kon. Ak. v. Wet. Dl. 22, 1913, Bladz. 206.

²⁾ Shunt St beveiligd den galvanometer Gr tegen te sterke stroomen.

³⁾ De toestellen zijn op met de aarde verbonden platen van blik geplaatst, teneinde lekstroomen te vermijden.

Het blijkt echter, dat metingen van dezelfde zwarting, ver-
richt met een tusschenruimte van eenige uren branden der
lamp, nooit tot verschillen aanleiding geven grooter dan de
nauwkeurigheid, die de methode toelaat; terwijl bovendien
eene reeks bij elkaar behoorende waarnemingen wordt afge-
werkt binnen twee uren.

II. De stroomsterkte in de lamp kan fluctueeren; daarom
moet deze stroom voortdurend gecontroleerd worden.

Om de fout, waartoe de fluctuatie van den stroom aan-
leiding geeft, te schatten, hebben wij dezen stroom van 3,0
tot 3,5 Ampère met intervallen van 0,1 Ampère versterkt.
Het blijkt dan, dat de compensatieweerstand in de decaden-
bank met 9 % verminderd moet worden, indien een asphalt-
filter, en met 22 %, als een koperchloride-oplossing in den
lichtweg geplaatst is. ¹⁾

Wij kunnen op den gebruikten ampèremeter, die voor 0,1
Ampère 2 schaaldeelen uitslag geeft, een tiende schaaldeel
gemakkelijk aflezen. Het is dus mogelijk, het constant-zijn
van de lamp tot op 0,05 Ampère te controleeren. Daartoe
laten wij de lamp Lp branden op twee accumulatoren van
grootte capaciteit en voorzien wij de keten van lamp en
ampèremeter van een regelbaren weerstand. Wij kunnen
dientengevolge de aanwijzing van de decadenweerstandsbank,
als maat van de verzwakking der lichtsterkte, in het ultra-
rood tot op 0,45 % en in het blauw tot op 1,1 % ver-
trouwen.

III. Daar na het aansteken eener lamp, eerst na eenigen
tijd de stationnaire en maximale intensiteit wordt bereikt,
worden de waarnemingen steeds een half uur na het aan-
steken der lamp begonnen en blijft de lamp gedurende de
geheele waarnemingsreeks branden.

¹⁾ Deze verandering is een gevolg van de opschuiving van de energie-
verdeling in het spectrum van de lamp, indien deze sterker belast
wordt.

IV. Wanneer wij op de thermozuil licht ¹⁾ toelaten, bereikt de spiegelgalvanometer na ongeveer twee seconden den eindtoestand. Blijft de straling aanhouden, dan zien wij den uitslag, na eenige seconden constant te zijn geweest, aanvankelijk zeer langzaam terugloopen. Dit is een gevolg van het warm worden van de omgeving der contactplaatsen van de thermozuil met groote warmtecapaciteit. ²⁾ Naarmate de intensiteit van het op de thermozuil toegelaten licht grooter is, zal dit verschijnsel sterker optreden.

Om den invloed dezer fout zoo klein mogelijk te maken, wordt de thermozuil telkens gedurende een *kort*, steeds *even lang* interval en altijd *op dezelfde wijze* bestraald.

De genoemde korte intervallen worden aangegeven door een elektrische klok, die elke 10 seconden een kwikcontact even sluit. Dit contact brengt met behulp van een relais ³⁾ de wip *Wp* (Fig. 1) in beweging. Deze wip kan bij *E* om een horizontale as draaien. Daardoor wordt gedurende 10 seconden beurtelings de stroomketen bij *C* en *D* gesloten en verbroken.

Stel, dat de wip *E* met *D* verbindt, (Stand 1, Fig. 1) terwijl de accustroom door sleutel *Sl* met de hand is ingeschakeld en de thermozuil wordt bestraald. Wegens het terugloopen van den stand van den galvanometer, zou men altijd op hetzelfde tijdstip b.v. aan het einde dezer 10 seconden de weerstand moeten meten, die ter compensatie noodig is. Dit is niet goed mogelijk, daarom wordt door een voorloopig onderzoek een *benaderde* waarde van den weerstand gezocht, noodig ter compensatie bij de te meten zwarting. De *exacte* waarde van den gezochten weerstand wordt bepaald door den uitslag af te lezen, welke de galvanometer bij het inschakelen van den benaderden weerstand nog geeft.

¹⁾ De thermozuil is voorzien van een cilindrischen koker, ten einde zijdelings invallend licht te weren en bovendien is zorg gedragen, dat de lichaamswarmte van den experimentator geen invloed kan uitoefenen.

²⁾ Dit verschijnsel treedt in de nieuwste, verbeterde constructie der thermozuil in veel mindere mate op.

³⁾ Klok, kwikcontact en relais zijn ter vereenvoudiging uit de Fig. 1 weggelaten.

Deze *uitslag* wordt gemeten door het verschil te nemen tusschen den stand van den galvanometer afgelezen voor het geval, dat de thermozuil niet bestraald wordt en de keten van den accumulator verbroken is, — met den stand bij ingeschakelde thermozuil en accumulator, (terwijl de benaderde weerstand in de decadenbank staat). De stand van den galvanometer lezen wij af op eene in m.M. verdeelde schaal, welke zich op 1 M. afstand van het spiegeltje van den galvanometer bevindt. De aflezingen geschieden tot op 0,1 m.M. Gemiddeld verschilt de exacte en benaderde waarde 2 0/0.

Zooals reeds is gezegd, geschiedt de meting in achtereenvolgende intervallen van 10 seconden, welke wij thans nader zullen beschrijven.

a) Gedurende de eerste 10 seconden, als de wip *E* en *D* verbindt (stand 1, Fig. 1) is de klep *Kp* dicht en de sleutel *Sl* geopend; de nulstand van den galvanometer wordt afgelezen.

b) Vervolgens slaat de wip om, zoodat *E* en *C* verbonden worden (stand 2): de shunt *St* treedt in werking en beschut den galvanometer tegen te sterke stroomen. In deze periode van 10 seconden noteert men den sub *a* afgelezen nulstand, schakelt in de weerstandsbank den vooraf benaderden weerstand in en sluit met sleutel *Sl* de accuketen. Tegen het einde ¹⁾ van deze 10 seconden opent men de klep *Kp*.

c) De wip slaat weder om en verbindt *E* met *D* (stand 1). Nu zijn dus thermozuil en accuketen ingeschakeld en de galvanometer zal een stand aanwijzen, die eenige m.M. verschilt van den sub *a* genoemde. Deze stand leest men aan het einde dezer periode af (zie bladz. 7).

d) Nadat de wip weer in stand 2 is gekomen, maakt men de klep dicht, verbreekt den accustroom en noteert de aflezing van *c*).

De handelingen in *a*, *b*, *c* en *d* beschreven, worden op de gezette intervallen (10 seconden) in de volgorde:

$$a - b - c - d - a - b - c - d - a$$

¹⁾ Wegens het op blz. 7 beschreven verschijnsel moet men de thermozuil niet langer dan noodig is, laten bestralen.

verricht. Iedere meting duurt dus 90 seconden. Door te middelen tusschen de 3 standen a en de 2 standen c en de zoo verkregen waarden van elkaar af te trekken, vindt men den gezochten, kleinen uitslag tot op 0,1 m.M. nauwkeurig. Op deze wijze hebben wij de fout door het verlopen van de thermozuil veroorzaakt, zooveel mogelijk geëlimineerd.

Uit dezen uitslag in m.M. wordt de correctie van den voorloopig ten naasten bij bepaalden weerstand, als volgt, berekend.

Denken wij ons, om de gedachten te bepalen, in den lichtweg der lamp Lp een gezwarte photographische plaat, waarvan de door het doorgelaten licht veroorzaakte thermokracht exact met 70Ω gecompenseerd kan worden. Om nu de beteekenis van den uitslag bij een compensatie-weerstand van 70Ω na te gaan, meten wij, hoeveel m.M. de stand van het lichtbeeldje op de schaal verandert, als de weerstand in de decadenbank Bh met intervallen van 1Ω van 68 op 72Ω wordt gebracht. Hieruit volgt onmiddellijk met hoeveel Ω een uitwijking van 1 m.M. van den galvanometer overeenkomt voor het geval, dat er 70Ω in de weerstandsbank zijn ingeschakeld. Dezelfde ijking kunnen wij voor andere, geschikt gekozen weerstanden van het gebruikte interval van de decadenbank doen. Gekozen zijn b.v. 80, 100, 150, 300, 1200 en 5000 Ω .

Het spreekt vanzelf, dat naarmate de weerstand in de decadenbank grooter is, deze ook meer moet veranderen, om den galvanometer 1 m.M. te doen uitwijken. Om voor andere weerstanden van de decadenbank te kunnen interpoleeren, zetten wij op dubbellogarithmisch coördinatenpapier de genoemde weerstanden als abscis en de daarbij gevonden waarde van 1 m.M. uitwijking in Ω , als ordinaat af. De aldus verkregen punten liggen op een rechte lijn, welke de x as snijdt onder een hoek met tangens = 2,01 ¹⁾.

¹⁾ Dit resultaat is gemakkelijk te verklaren uit de wet van OHM.

Men heeft $i = \frac{E}{r}$, dus $di = -\frac{E}{r^2} dr$ en $\log \left(-\frac{di}{dr} \right) = \log E - 2 \log r$.

Hierin $\log \left(-\frac{di}{dr} \right) = x$ en $\log r = y$ stellend, hebben wij de boven-

V. Het is duidelijk, dat tijdens een reeks bij elkaar behoorende waarnemingen de electromotorische kracht E van den accumulator Ar (Fig. 1), die den compensatiestroom moet leveren, constant moet blijven.

Het stroomverbruik uit den accumulator is uiterst gering en dus is een verandering van de electromotorische kracht E in eenige uren niet te verwachten. Om te controleeren of de electromotorische kracht E constant is, is een praecisie-voltmeter in de accumulatorketen ingeschakeld ¹⁾. Het bleek, dat geen verandering optrad.

§ 3. De metingen.

Ten einde de wijze, waarop de zwarting afhangt van de kleur, waarmede men haar uitmeet, te vinden, zijn de zwartingen bepaald met de volgende kleuren:

a) Voor het zichtbare spectrum.

Het cuvet ²⁾ Ct (Fig. 1) in den lichtweg der lamp Lp is gevuld met een 3 % koperchloride-oplossing om het ultra-rood weg te nemen.

b) Voor ultra-rood; de ligging van het zwaartepunt der intensiteit bevindt zich op ongeveer $1,05 \mu$, terwijl het doorgelaten golflengtegebied loopt van $0,68 \mu$ tot $2,2 \mu$. Hiertoe is het cuvet in den lichtweg der lamp gevuld met een oplossing van asphalt in benzol.

c) Voor stralen van $0,66 \mu$ tot $0,53 \mu$; het zwaartepunt der intensiteit bevindt zich op ongeveer $0,59 \mu$; daarom zullen wij dit golflengtegebied door „geel” aanduiden.

d) Voor stralen van $0,64 \mu$ tot $0,43 \mu$ met het zwaartepunt op ongeveer $0,53 \mu$. Dit gebied wordt door „groen” aangegeven. ³⁾

genoemde lijn met tangens van den richtingshoek = 2. Wat wij boven als ordinaat hebben afgezet, is de afname van den stroom in de accuketen bij kleine toename van den weerstand in Bk .

¹⁾ De gebruikte stroomsterkte is 0,01 Ampère.

²⁾ Gebruikt wordt een cuvet van $10 \times 10 \times 3$ c.M³.

³⁾ Zeer erkentelijk zijn wij den heer DENIER VAN DER GON, die voor

In den lichtweg staat bij *c* en *d* een 3% koperchloride-oplossing en bovendien een gekleurd gelatinefilter, zooals in den handel is gebracht door de Firma KIPP, bij *c* het filter 3 Cc, bij *d* het filter 5 Ac.

e) Voor het heele spectrum.

Voor de zwartingen α , β , γ en δ van plaat 1 zijn al deze kleuren gebruikt, voor al de andere in Tabel I en II (achter Hoofdstuk IV) vermelde platen alleen *b*, *c* en *d*.

Voor het onderzoek zijn Wellingtonplaten, Speed 100 en Speed 400, afmeting 13×18 c.M., telkens van eenzelfde emulsienummer, gebruikt.

Wij hebben getracht de platen zoo gelijkmatig mogelijk te belichten.

Alle onderzochte platen 2—19 (Tabel I en II achter Hoofdstuk IV) zijn met uitzondering van een breede strook, in haar geheel belicht. Op plaat 1 (Tabel I achter Hoofdstuk IV) zijn in 4 verschillende vakken verschillende zwartingen aangebracht, terwijl ook daarop een onbelichte vergelijkingsstrook is vrijgelaten.

Bij ons onderzoek is het onmogelijk al de te onderzoeken zwartingen op één photographische plaat te brengen. Dit verdiende de voorkeur, vooral bij een onderzoek naar de zwartingswet, eigenschappen van de zwarting, enz. Daar, wegens den aard der probleemstelling de hoeveelheid zilver der platen moet bepaald worden en dit een gezwarte plaat van voldoende groot oppervlak vereischt, stuiten wij op praktische bezwaren, als wij de zwartingen op één plaat willen brengen. Dezelfde onderzoekingen zijn echter eerst geschied met de verschillende zwartingen en kleine vakjes op eenzelfde plaat. De verkregen resultaten waren dezelfde. De door ons gevonden uitkomsten zijn dus niet toe te schrijven aan het gebruik van verschillende platen.

ons de in *b*, *c* en *d* genoemde gegevens heeft geregistreerd met een door hem geconstrueerd toestel.

Vergelijk verder: ORNSTEIN en BURGER. Kon. Ak. v. Wet. Dl. 29, bl. 573, 1920.

De platen Speed 100 (1—10 Tabel I achter Hoofdst. IV) zijn ontwikkeld met *hydrochinon* volgens het recept:

1 ^{ste} oplossing:	Hydrochinon	36 gram.
	Kalium metabisulfiet	36 „
	Broomkalium	36 „
	Water	3000 „
2 ^{de} oplossing:	Kalium Hydroxyde	144 „
	Water	3000 „

Onmiddellijk voor het gebruik mengt men gelijke volume-deelen van beide oplossingen.

De platen Speed 400 (11—19 Tabel II achter Hoofdst. IV) zijn ontwikkeld met *glycine*¹⁾ volgens het recept:

Uitgekookt gedistilleerd water	600 gram.
Natriumsulfiet (poeder)	150 „
Glycine	30 „
Kalium-carbonaat	150 „

Bij het gebruik verdunnen met 2400 gram gedistilleerd water.

De Wellingtonplaten Speed 100 (1—10) worden met hydrochinon en broomkali ontwikkeld; daardoor worden platen met kleine en met de zwarting toenemende korrels verkregen.

Als tweeden ontwikkelaar hebben wij glycine zonder broomkali voor de Wellingtonplaten Speed 400 genomen, omdat dan deze platen bij de verschillende zwartingen onder de microscoop een vrij constante en niet te kleine korrel vertoonen. Men vergelijkte verder Hoofdst. III § 2. II.

Als fixeerbade wordt bij beide ontwikkelaars gebruikt:

1 ^{ste} oplossing:	Hyposulfiet	1500 gram.
	Water	3000 „
2 ^{de} oplossing:	Ammoniumchloride	600 „
	Water	3000 „

¹⁾ Daar bij de platen, met glycine ontwikkeld, naast het gezwarte gedeelte een zeer breede sluier optreedt, laat men bij deze platen een veel breedere strook der plaat onbelicht dan bij de platen 1—10 en wordt de weerstand R_0 der ongezwarte plaat gemeten op een plaats, ver genoeg verwijderd van het gesluierde deel der plaat.

1ste en 2de oplossing samen mengen.

Alle platen worden gedurende 15 min. gefixeerd en daarna gedurende 2 uren gespoeld.

De verkregen platen worden op de wijze, in § 2 uiteengezet, uitgemeten. Daarbij worden op elk der platen 5—10 de twee meest gelijkmatig gezwarte stukken van 15 c.M². uitgezocht. In de bijgevoegde tabellen I en II (achter Hoofdstuk IV) staan deze 2 stukken aangeduid door *A* en *B*. Van ieder stuk van 15 cM². wordt op 3 verschillende plaatsen de zwarting gemeten ¹⁾ en de verkregen zwartingen gemiddeld.

Bij plaat 2—4 worden twee stukken (*A* en *B*) van 65 c.M². genomen, daar men wegens de kleine zwarting een groot oppervlak gebruiken moet bij de later te beschrijven zilverbepaling. De zwarting wordt bij ieder stuk op 4 plaatsen gemeten. De opgegeven zwarting is het gemiddelde van deze vier.

Bij plaat 1 zijn de verschillende zwartingen — in Tabel I genoemd α , β , γ en δ — zoo klein, dat er geen zilverbepalingen mee gedaan kunnen worden.

§ 4. Resultaten der metingen.

In de Tabellen I en II (achter Hoofdst. IV) vindt men de gemeten zwartingen (in Tabel I kolom 3, 4 en 5 boven de breukstreep; in Tab. II idem kolom 2, 3 en 4).

De gemiddelde fout der waarnemingen bedraagt 0,7 % voor zwartingen van 2,0 tot 0,1, en 3,0 % der zwarting voor zwartingen van 0,1 tot 0,001. ²⁾ Deze laatste, kleine zwartingen kan men met het beschreven toestel nauwkeuriger meten, zij het dan ook langs een iets meer omslachtigen weg. Dan daalt de gemiddelde fout van 3,0 % tot 0,9 %.

¹⁾ Daar het oppervlak van den stralenbundel op de photographische plaat ongeveer 4 c.M². bedraagt, is de zwarting een gemiddelde, genomen over 12 van de 15 c.M².

²⁾ De verschillen, welke men in de Tab. I en II vindt tusschen de zwartingen van de deelen *A* en *B* derzelfde plaat, zijn geen meetfouten, doch zijn te wijten aan de plaat zelve. Het is nl. niet mogelijk een plaat van 13 bij 18 c.M. over een groot gedeelte gelijkmatig zwart te krijgen.

Daartoe zet men de blanke plaat in den lichtweg der lamp Lp (Fig. 1) en compenseert de thermokracht exact. Daarna brengt men snel de kleine te meten zwarting in den lichtweg en leest den daardoor veroorzaakten uitslag af. Dit doet men een aantal malen achtereen en middelt. Tenslotte rekent men volgens de op bladz. 9 aangegeven methode, de in m.M. gevonden uitslag in Ω om. Op deze wijze is b.v. de zwarting α van plaat 1 bepaald.

Voor zwartingen grooter dan 2,0 bedraagt de gemiddelde fout meer dan 0,7 %.

In Fig. 2 vindt men de waarnemingen der zwartingen uit Tab. I en II graphisch voorgesteld. Als abscis is genomen de zwarting, verkregen voor groen (bladz. 10, d), als ordinaat de verhouding der zwartingen verkregen met ultra-rood (bladz. 10, b) en geel (bladz. 10, c) tot de zwarting voor groen. De krommen H_1 en H_2 stellen de zwartingen voor van de met hydrochinon ontwikkelde platen (1—10), de krommen G_1 en G_2 , die bij ontwikkeling met glycine (11—19).

De in Fig. 2 uitgezette punten zijn verkregen door voor de platen 2—19 overal het gemiddelde te nemen van de Tab. I en II opgegeven waarde A en B ¹⁾.

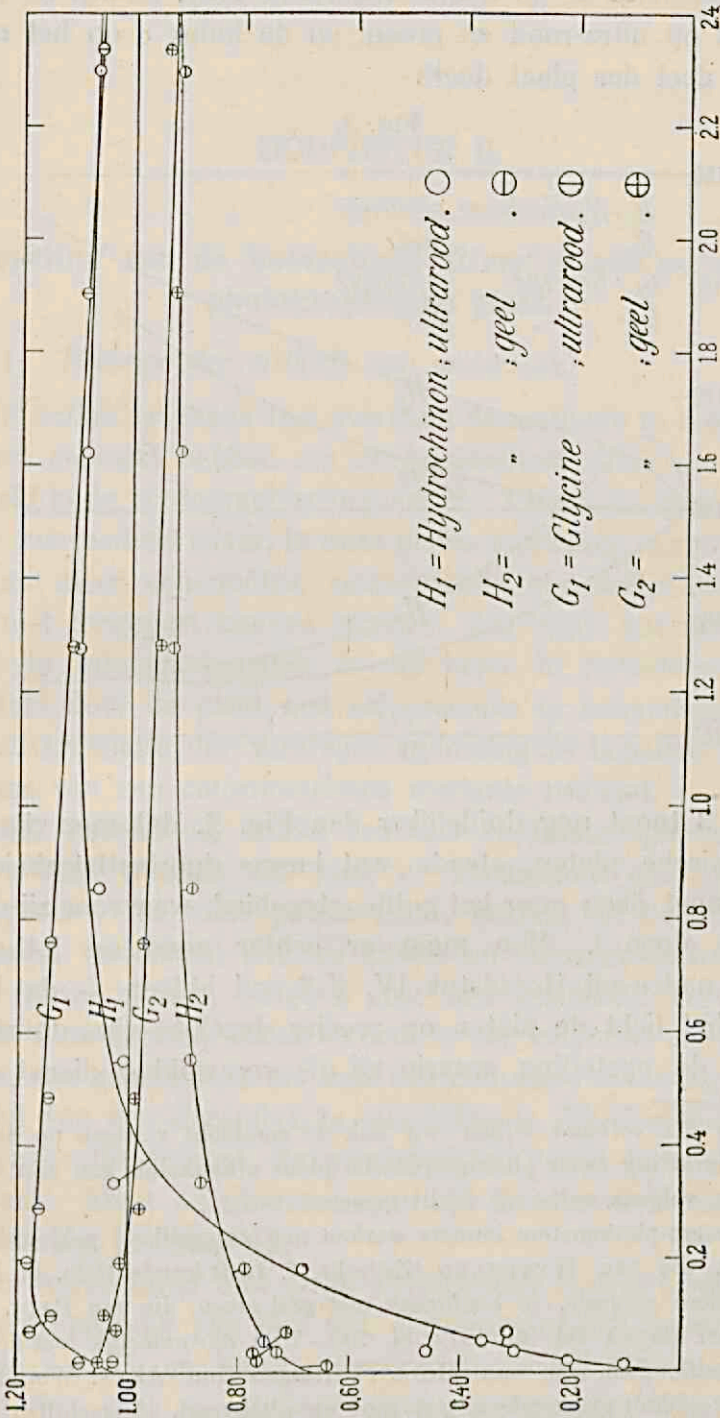
Gelijk wij reeds opmerkten, worden gezwarte photographische platen vaak als lichtverzwakkers gebruikt. Daarbij moet men dan bedenken, dat de plaat blijkens het boven gevondene gekleurd is, doordat zij verschillende kleuren in verschillende mate verzwakt. De graphische voorstelling, in Fig. 3 (blz. 16) geeft dit op een andere, meer overzichtelijke wijze te zien.

In deze figuur is als abscis uitgezet de zwarting voor groen, terwijl de verhouding der doorlaatbaarheid van geel en ultra-rood tot die van groen als ordinaat is uitgezet. Onder doorlaatbaarheid verstaan wij, de verhouding van het door het gezwarte en het ongezwarte deel der plaat doorgelaten licht, I , resp. I_0 . De doorlaatbaarheid wordt gegeven door de formule:

$$10 \quad Z_d - Z_b = \frac{I_b : I_{b_0}}{I_d : I_{d_0}} = \frac{D_b}{D_d}.$$

¹⁾ In Fig. 2 zijn ook voor plaat 1 alleen maar $\frac{b}{d}$ en $\frac{c}{d}$ tegen d uitgezet. Men vindt echter al de metingen voor plaat 1 in Tab. I.

FIG. 2.



In deze betrekking, welke onmiddellijk volgt uit de gegeven definitie der zwarting, stelt I de door de plaat doorgelaten

lichtintensiteit, D de doorlaatbaarheid voor, terwijl de index b en d op ultra-rood en groen, en de index o op het ongezwarte deel der plaat doelt.

FIG. 3.

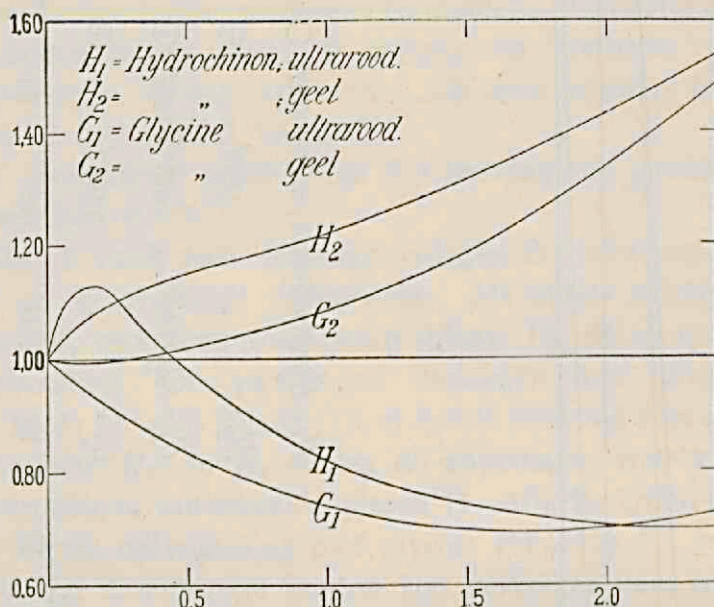


Fig. 3 toont nog duidelijker dan Fig. 2, dat men zijn photographische platen, steeds wat hunne doorlaatbaarheid betreft, moet ijken voor het golflengtegebied, waarvoor zij dienst moeten doen ¹⁾. Men moet er echter goed op letten — zooals nader uit Hoofdstuk IV, § 2, zal blijken — dat bij de ijking het licht de platen op precies dezelfde wijze doorloopt, als in de opstelling, waarin zij als verzwakker dienst doen.

¹⁾ In dit verband willen wij ook de aandacht vestigen op het feit, dat de zwarting eener photographische plaat afhankelijk kan zijn van de methode, volgens welke zij wordt gemeten.

De micro-photometers immers werken met verschillend gekleurd licht, zoo b.v. die van HARTMANN (Zeitschr. f. Instr.kunde 1899, bl. 97) en alle andere visueele, in hoofdzaak met geel-groen, die van PAUL KOCH (Ann. der Physik Bd. 39, 1912, bl. 705—751) voornamelijk met licht van korte golflengten, die van MOLL (Verslagen Kon. Ak. v. Wet. Dl. 28, bl. 1001—1006) grootendeels met rood en ultra-rood. Verschillen en uitkomsten kunnen dus geïnterpreteerd worden, door te bedenken, dat de gezwarte photographische plaat verre van zwart is.

HOOFDSTUK II.

Bepaling van de hoeveelheid zilver in een gezwarte photographische plaat.

§ 1. *Principe der methode van onderzoek.*

Wij zullen er thans toe overgaan de methode te bespreken, die wij gebruikt hebben om de hoeveelheid zilver per vlakteenheid in de photographische plaat (2—19) aanwezig, te meten.

De hoeveelheid zilver, in onze platen aanwezig, is zoo gering, dat de meer eenvoudige, quantitatieve chemische methoden hier niet toegepast kunnen worden. Ten einde het zilver der plaat te kunnen bepalen is dit eerst in oplosbaren vorm gebracht door de plaat met salpeterzuur te behandelen. Om het zilveragehalte der verkregen oplossing te bepalen, hebben wij ons van een colorimetrische methode bediend.

Gelijk bekend is, wordt een zeer verdunde oplossing van zilvernitraat troebel, als men er keukenzout aan toevoegt. Het proces, dat dan plaats heeft, bestaat uit twee deelen. Vooreerst vereenigen zich de zilver- en chloorionen tot moleculen zilverchloride, hetgeen zeer snel geschiedt. Vervolgens ballen de moleculen samen en heeft er een langzame uitvlokking plaats, die geheel met die van een colloïdale oplossing, onder invloed van een electrolyt, te vergelijken is. De vloeistof wordt dientengevolge troebel. Na geruimen tijd wordt de troebelheid constant. Eerst na uiterst langen tijd zakte in de beschouwde gevallen het neerslag uit.

Voor vloeistoffen met *gelijk* zilveragehalte is deze troebelheid alleen afhankelijk van den tijd, verlopen na het bijeenvoegen van de AgNO_3 en NaCl oplossing. Gaan wij echter uit van vloeistoffen met *verschillend* zilveragehalte, dan blijkt deze troebelheid — gemeten op eenzelfde tijd sedert de menging verlopen — in sterke mate afhankelijk te zijn van de zilver-

concentratie. Kan men het verband tusschen de mate van troebelheid en de zilverconcentratie voor bekende zilverhoeveelheden vastleggen, dan zal men dus ook omgekeerd in deze troebelheid een scherp middel hebben om het gehalte van een onbekende zilveroplossing te bepalen. Dit alles is op nader uiteen te zelden wijze geschiedt door middel van een extinctiemeter volgens MOLL ¹⁾ in den vorm, zooals hij door den heer A. VAN DITMARSCH gebruikt wordt bij de studie van het uitvlokingsproces der colloïden. ²⁾

De extinctiemeter berust op het volgende beginsel. Een lampje zendt lichtbundels naar twee thermoziulen. Er is zorg gedragen, dat de hoeveelheid licht, die het lampje naar beide ziulen zendt, gelijk is. De thermoziulen zijn tegen elkaar in de keten van een galvanometer geschakeld. Tusschen de lamp en de thermoziulen bevinden zich bakjes met vloeistof. Door een weerstand is het mogelijk den galvanometer op den nulstand in te stellen. Wij zullen dit het „justeeren” van het toestel noemen. Sluit men, als het toestel gejusteerd is, het licht van de thermoziulen af, dan blijft dus de stand van den galvanometer dezelfde. Verandert nu het doorlatingsvermogen van de vloeistof in een der bakjes, dan verandert de hoeveelheid licht, die de overeenkomstige thermoziul treft en verkrijgt dus de galvanometer een uitslag. Heeft de vloeistof een continu veranderende absorptie — zooals het geval is bij een uitvlokkend colloïd of bij onze Ag NO_3 oplossing, na toevoeging van het keukenzout, — dan zal ook de uitslag van den galvanometer continu veranderen. Deze uitslag, die dus een maat is voor de absorptieverandering, wordt photographisch geregistreerd.

Om te meten, met welke absorptie een bepaalde uitslag van den galvanometer overeenstemt, kunnen wij een gezwarte photographische plaat van bekend absorptievermogen in den lichtweg plaatsen. De uitslag toch van den galvanometer is

¹⁾ Verslagen Kon. Ak. v. Wet, Dl. 28, 1920, bl. 1002—1003.

²⁾ Zie Physica I 1921, bladz. 114.

evenredig met de thermokracht en deze is evenredig met de verandering van de lichtintensiteit. Deze plaat dient bij ons om de troebelheid van oplossingen te vergelijken, die met verschillende gevoeligheid van den galvanometer worden opgenomen, zooals later zal blijken.

Voor een uitvoerige beschrijving van het instrument verwijzen wij naar de geciteerde publicatie van MOLL.

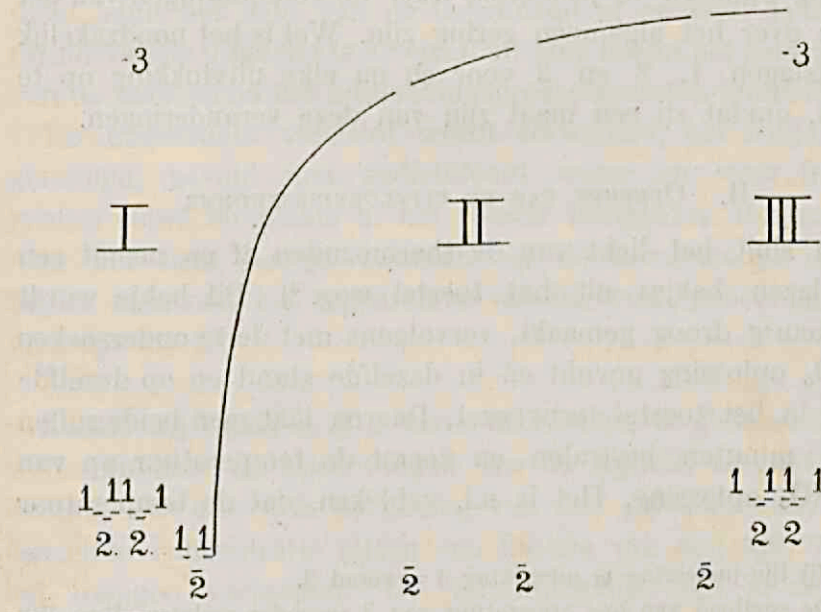
§ 2. De metingen.

Wij zullen thans nagaan, hoe het beginsel in de vorige paragraaf uiteengezet, in practijk is gebracht.

De uitslagen van den galvanometer bij het uitvlokkingsproces worden photographisch geregistreerd. De omloopssnelheid van de registreertrommel is ongeveer 1 c.M. per minuut ¹⁾.

Elke waarneming eener uitvlokking bestaat uit de volgende deelen, die wij aan de hand van Fig. 4 zullen beschrijven. Deze figuur is de schematische, ongeveer $\frac{2}{3}$ maal verkleinde afbeelding van een onzer zilverbepalingen. De in den tekst genoemde cijfers verwijzen naar dezelfde cijfers in de figuur.

FIG. 4.



¹⁾ Voor details omtrent het registreerapparaat, zie catalogus Galvanometers G. 19, bladz. 8 van de firma J. KIPP.

I. JUSTEEREN VAN HET APPARAAT, OPNEMEN VAN DE VERGELIJKINGSORDINAAT.

Terwijl beide in § 1 genoemde bakjes gevuld zijn met gedistilleerd water, wordt door varieeren van den weerstand in de keten van thermozuilen en galvanometer het toestel justeerd, stand 1. Om na te gaan in hoeverre het justeeren is bereikt, registreeren wij achter elkaar uitwijking 1 en stand 2 d.i. de nulstand van den galvanometer ¹⁾ en daarna weer uitwijking 1. Stand 2 verkrijgt men door het licht, dat op beide thermozuilen valt, gelijktijdig te onderscheppen.

Schuift men nu snel een gezwarte photographische plaat voor de thermozuil, dan krijgt de galvanometer een uitwijking, stand 3. Deze uitwijking doet als „vergelijkingsordinaat” dienst. Vervolgens wordt de plaat weggeschoven, de standen 1, 2, 1 opnieuw geregistreerd en de trommel gesloten. De nulstand 2 en de vergelijkingsoordinaat 3 worden in verband met de omloopsnelheid van de registreertrommel, elk gedurende 7 seconden, bij alle waarnemingen gegeven. ²⁾

Op den duur bleek het niet noodig te zijn, voor elke uitvlokking opnieuw te justeeren, daar de veranderingen van het toestel over het algemeen gering zijn. Wel is het noodzakelijk de uitslagen 1, 2 en 3 voor en na elke uitvlokking op te nemen, omdat zij een maat zijn van deze veranderingen.

II. OPNEMEN VAN DE UITVLOKKINGSKROMME.

Men sluit het licht van de thermozuilen af en neemt een der glazen bakjes uit het toestel weg. ³⁾ Dit bakje wordt nauwkeurig droog gemaakt, vervolgens met de te onderzoeken AgNO_3 oplossing gevuld en in dezelfde stand en op dezelfde plaats in het toestel teruggezet. Daarna laat men beide zuilen eenige minuten bestralen en neemt de temperatuur op van de AgNO_3 oplossing. Het is n.l. gebleken, dat de temperatuur

¹⁾ Bij fijn-justeering is uitwijking 1 = stand 2.

²⁾ De snelheid van ons apparaat zou 3 seconden toelaten. Vergelijk verder § 3, I van dit Hoofdstuk.

³⁾ Eén der beide vakjes is vast in het toestel gebouwd.

sterken invloed op het uitvlokkingsproces heeft. Wij wachten weer eenige minuten om het geheele toestel goed tot rust te laten komen, openen het registreertoestel, — na de trommel eerst van buiten af op den stand te hebben teruggebracht, waarop zij stond bij het sluiten van het toestel — en beginnen met het registreeren van deel II, Fig. 4.

Daar, gelijk wij later nog nader zullen bespreken, de te onderzoeken vloeistof, vergeleken met gedistilleerd water een kleine troebeling vertoont, nemen wij allereerst de standen 1, 2 en 1 op, om later hieruit de begintroebeling te kunnen bepalen (Vergelijk verder Hoofdst. II, § 3, VIII). Daarna voegen wij aan de te onderzoeken vloeistof, waarvan het volume 13 c.M³. groot is, 1 c.M³. Na Cl oplossing van 1 grammolecule per Liter toe. Het mengsel wordt korten tijd sterk geroerd en het uitvlokkingsproces gedurende 10 minuten geregistreerd. Tijdens het uitvlokken wordt elke 2 à 3 minuten de nulstand 2 gedurende 7 seconden mee geregistreerd. Dit stelt ons in staat het langzaam verloop van den nulstand te controleren.

Na afloop der 10 minuten maakt men het registreertoestel dicht, sluit het licht van de thermozuil af en leest de temperatuur van de uitgevlokte vloeistof af. Men neemt het gemiddelde van de voor en na het uitvlokkingsproces gemeten temperatuur.

De uitgevlokte vloeistof wordt verwijderd, het bakje goed gereinigd, gevuld met gedistilleerd water en weer in den juisten stand en plaats in het toestel teruggezet. Daarna laat men het licht eenige minuten op de thermozuilen toe en begint men met het registreeren van III, welke geheel analoog verloopt als I.

Zooals wij reeds in § 1 vermeld hebben, is de troebelheid, welke ontstaat na bijeenvoegen van de Ag NO₃ en Na Cl oplossing, en dus ook de uitslag van den galvanometer, voor eenzelfde concentratie alleen een functie van den tijd, sedert het mengen verloopen. De verbindingslijn van al de nulstanden 2, in II (Fig. 4) opgenomen, stelt ons nu gemakkelijk in staat den geregistreerden uitslag uit te zetten als functie

van den tijd. Wij krijgen dan een kromme (zie II, Fig. 4) met de tijdas als abscis en den uitslag van den galvanometer als ordinaat. Wij meten de ordinaten niet vanaf de verbindingslijn der nulstanden, maar vanaf een lijn, die zooveel m.M. hooger ligt als het verschil bedraagt tusschen den nulstand 2 en de uitwijking 1.

Het oppervlak, in 10 minuten beschreven, — *uitvlokkingsoppervlak* genoemd — wordt berekend ¹⁾ en is een maat van de troebelheid der uitgevlokte vloeistof. Wij zullen het uitvlokkingsoppervlak gaan gebruiken om het zilveragehalte te bepalen. Hierin ligt opgesloten, dat oplossingen van hetzelfde zilveragehalte hetzelfde uitvlokkingsoppervlak moeten leveren. Dat onze methode in dit opzicht juist is, moge blijken uit de volgende voorbeelden.

Voor drie identieke vloeistoffen met $91,2 \times 10^{-3}$ gram zilver per Liter vinden wij, onder gelijke omstandigheden van temperatuur enz., voor het uitvlokkingsoppervlak 38,0, 38,15 en 37,25 c.M². Het gemiddelde oppervlak op 37,8 c.M². stellend, is dus de gemiddelde fout 0,97 %. Voor drie andere oplossingen met $17,6 \times 10^{-3}$ gram Ag. per L. is het uitvlokkingsoppervlak 12,98, 13,23 en 13,64 c.M². De gemiddelde fout hiervan is 1,8 %.

Ook hebben wij ter contrôle de Ag NO₃ oplossing eener photographische plaat in twee gelijke volume-deelen verdeeld en deze laten uitvlokken. Wij vinden dan voor het uitvlokkingsoppervlak 56,6 en 57,4 c.M².

Wij bepalen nu het uitvlokkingsoppervlak voor verschillende oplossingen met bekend zilveragehalte. Zetten wij de uitvlokkingsoppervlakken uit tegen de bijbehorende zilveragehalten, dan verkrijgen wij een kromme, die als *ijkingskromme* dienst doet. Kennen wij nl. het uitvlokkingsoppervlak van een op-

¹⁾ Men zou in de plaats van het uitvlokkingsoppervlak ook den na 10 minuten bereikten uitslag kunnen gebruiken. Deze wijze van werken is echter minder nauwkeurig, daar het berekenen van het uitvlokkingsoppervlak neerkomt op het verwerken van verschillende, door gelijke tijdsintervallen van elkaar gescheiden uitslagen. De tijd van 10 min. is als geschikte tijd willekeurig gekozen.

lossing met onbekend gehalte, dan kunnen wij graphisch uit deze kromme de bijbehorende concentratie aflezen. In de practijk stuit men op twee moeilijkheden.

Vooreerst heeft het broomzilverpapier in het registreertoestel slechts een beperkte breedte. Laat men dus verschillende oplossingen van toenemend zilveragehalte uitvlokken, dan zal spoedig de uitslag van den galvanometer grooter zijn dan deze breedte. Daarom is de galvanometer voorzien van een shunt met regelbaren weerstand. Naarmate de uitslag grooter zou worden, vermindert men met behulp van deze shunt de gevoeligheid van den galvanometer. Door gebruik te maken van de reeds besproken vergelijkingsordinaat (zie bladz. 20) kunnen wij gemakkelijk de met verschillende gevoeligheid opgenomen galvanometeruitslagen tot elkaar herleiden. Wegens het groote verschil in de voorkomende zilverconcentraties hebben wij voor het geven van de vergelijkingsordinaat eenige photographische platen van toenemende zwarting moeten gebruiken. De absorpties der verschillende platen zijn gemakkelijk met den extinctiemeter tot elkaar te herleiden.

De tweede moeilijkheid, van meer ernstigen aard, hangt samen met het feit, dat wij met photographische platen te doen hebben. Lost men het zilver der plaat op in salpeterzuur en voegt men natriumchloride toe, dan blijkt de gelatine of hare ontledingsproducten het uitvlokken grootendeels tegen te houden. Uit het varieeren van alle omstandigheden, vinden wij als de gunstigste condities om de stukken plaat van 15 c.M²., resp. 65 c.M². gedurende 60 minuten, resp. 90 minuten te koken met salpeterzuur van 50 0/0. Bij de stukken van 15 en 65 c.M². verdwijnt dan resp. 92 0/0 ¹⁾ en 83 0/0

¹⁾ De omstandigheden maakten het noodig, dat het losse bakje van den extinctiemeter door ons zelf vervaardigd werd. Wij stuitten daarbij op de moeilijkheid, dat al de opgegeven, zuurbestendige kitmiddelen na min of meer langen tijd door het zuur werden aangetast. Tenslotte vonden wij in het bakeliet een geschikt kitmiddel. Past men het recept toe van GAUTIER-BERTRAND (Annales de l'Institut Pasteur Dl. 16, 1902, bladz. 553, Dl. 17, 1903, bladz. 1), dan kan men den invloed der gelatine totaal, dus voor 100 0/0, doen verdwijnen. De daartoe vereischte zuurconcentratie tast echter ook bakeliet na een klein uur aan.

van den invloed van de gelatine of van hare ontledingsproducten.

Het gehalte van de AgNO_3 oplossingen, aldus uit de photographische plaat verkregen, kan men echter niet uit de boven beschreven ijkingskromme aflezen. Daartoe moeten wij eerst *vergelijkbare* AgNO_3 oplossingen van bekend gehalte maken. Te dien einde worden onbelichte photographische platen, van de op bladz. 11 aangegeven soort, op dezelfde wijze ontwikkeld, gefixeerd en gespoeld, als de gezwarte photographische platen, tot wier zilverbepaling zij moeten dienen.

Van deze onbelichte platen worden daarna stukken van 15 en 65 c.M². met dezelfde hoeveelheid salpeterzuur en een bekende hoeveelheid zilvernitraat ¹⁾ gedurende resp. 60 en 90 minuten bij 100° verhit. De aldus ontstane zilveroplossingen bevatten dus de gelatine, hare ontledingsproducten en de zuurresten in denzelfden vorm als de uit de gezwarte platen verkregen AgNO_3 oplossingen. Zij kunnen dus dienst doen voor het vervaardigen der ijkingskromme ter analyse der zilverhoeveelheden in een photographische plaat.

In Fig. 5 vindt men 2 van de gebruikte ijkingskrommen; het uitvlokkingsoppervlak in c.M². is als ordinaat uitgezet tegen het aantal m.G AgNO_3 in 14 c.M³. oplossing ²⁾, als abscis; I dient bij de bepaling van de hoeveelheid zilver bij platen van 15 c.M²., II bij die van 65 c.M². Zooals moet, ligt I wegens den geringeren invloed der gelatine hooger dan II. De krommen moeten door den oorsprong gaan. Dat zij dit niet doen, is een gevolg van kleine stofjes (Vergelijk dit Hoofdst. § 3 VIII).

De methode is gebruikt voor zilveroplossingen met een gehalte aan zilver van 0.52×10^{-3} tot 158×10^{-3} gram per Liter; de gevoeligheid der methode om sporen zilver aan

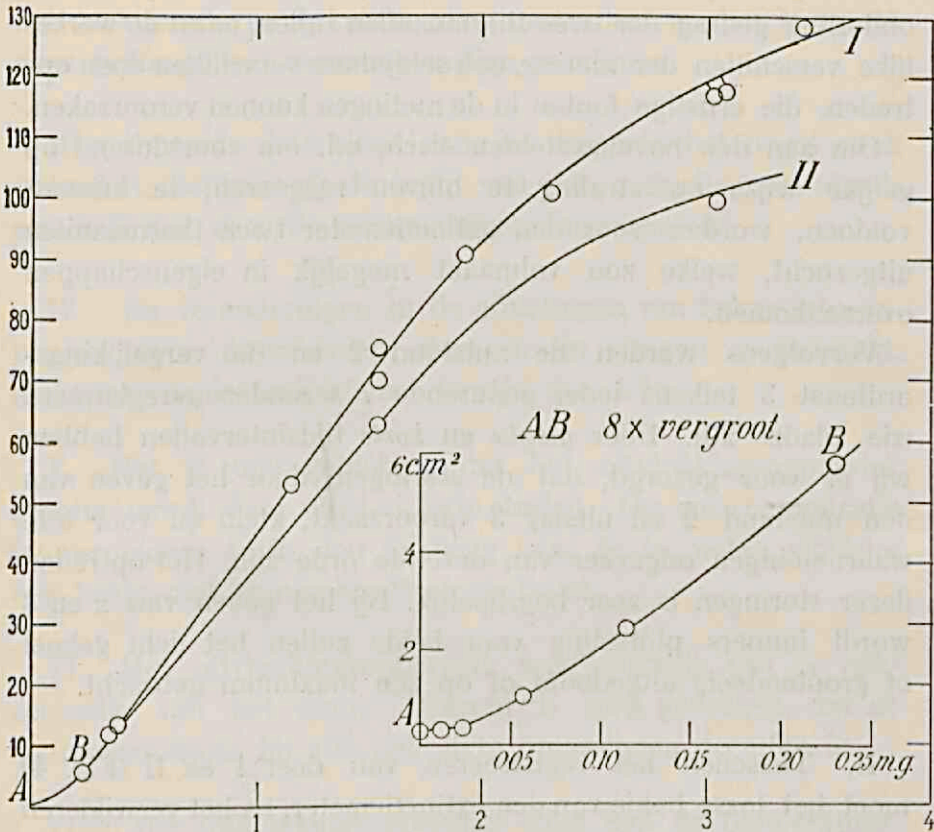
¹⁾ Prof. Dr. N. SCHOORL was zoo welwillend, het gebruikte zilvernitraat op zijn zuiverheid te onderzoeken, waarvoor ik nogmaals mijn dank betuig.

²⁾ Wegens de kleine zilverhoeveelheden zijn de op hare zwarting uitgemeten photographische platen in zoo weinig mogelijk vloeistof opgelost.

te toonen, strekt zich echter veel verder uit dan de kleinste, door ons gebruikte concentratie.

In tabel I (achter Hoofdst. IV) kolom 3, 4 en 5, onder de breukstreep en II (achter Hoofdstuk IV) kolom 2, 3 en 4,

FIG. 5.



onder de breukstreep, zijn de gemeten zilverhoeveelheden in milligrammen opgegeven voor 100 c.M². photographische plaat en 14 c.M³. vloeistof. Wil men hieruit de concentratie tijdens de waarneming afleiden, dan bedenke men, dat de platen 19—5 en 4—2 een oppervlakte hebben, resp. groot 15 en 65 c.M².

§ 3. *Discussie der methode en van hare foutenbronnen.*

Bij de beschreven zilvermetingen moet men met de volgende omstandigheden rekening houden.

I. De beide thermozuilen moeten voortdurend op geheel overeenkomstige wijze op straling blijven reageeren. Men bedenke, dat het licht, dat de thermozuil treft, zóó sterk is, dat het, op één enkele thermozuil inwerkend, den galvanometer een uitslag van ± 1 Meter zou geven. De gevoeligheid der methode berust erop, dat twee zeer groote uitslagen tegen elkaar gecompenseerd worden. De kleine afwijkingen in het onderling gedrag der twee thermozuilen zullen, naast de werkelijke verschillen der meting, ook schijnbare verschillen doen optreden, die ernstige fouten in de metingen kunnen veroorzaken.

Om aan den bovengestelden eisch, n.l. om voortdurend op gelijke wijze op straling te blijven reageeren, te kunnen voldoen, worden voor den extinctiemeter twee thermozuilen uitgezocht, welke zoo volmaakt mogelijk in eigenschappen overeenkomen.

Vervolgens worden de nulstand 2 en de vergelijkingsordinaat 3 telkens ieder gedurende 7 secenden geregistreerd (zie bladz. 20). Door *gelijke* en *korte* tijdsintervallen hebben wij er voor gezorgd, dat de storingen, door het geven van den nulstand 2 en uitslag 3 veroorzaakt, klein en voor alle waarnemingen ongeveer van dezelfde orde zijn. Het optreden dezer storingen is zeer begrijpelijk. Bij het geven van 2 en 3 wordt immers plotseling voor beide zuilen het licht geheel of grootendeels uitgedoofd of op zijn maximum gebracht.

II. Tusschen het registreeren van deel I en II (Fig. 4) moet het losse bakje van den extinctiemeter, na het verwijderen van het gedistilleerd water, goed worden gereinigd en gedroogd (zie bladz. 20). Dit zal, vooral wat betreft het reinigen, met nog meer zorg moeten geschieden tusschen het registreeren van deel II en III (Fig. 4), daar bij het uitvlokken op de wanden een dunne laag vaste stof zich afzet (Zie bladz. 21).

Het in- en uitzetten van het bakje zal kleine veranderingen in stand veroorzaken. Het meer of minder gereinigd zijn, het meer of minder vrij zijn van vetvlekken, zal de waarneming beïnvloeden. Een vingerafdruk b.v. op den voorkant van het bakje kan een fout van 1,5 % tengevolge hebben.

Tenslotte zijn toevallige fluctuaties van thermoziilen en galvanometer nooit geheel uit te schakelen.

Dientengevolge zal er verschil optreden tusschen de waarde van de vergelijkingsordinaat 3 voor en na de uitvlokking (I en III, Fig. 4). Voor dit verschil hebben wij als gemiddelde fout uit 144 waarnemingen 0,67 % gevonden.¹⁾

Maken wij deze fout op, afzonderlijk voor de vloeistoffen met onbekende en bekende zilverhoeveelheden, dan levert dit voor beide geheel overeenkomstige resultaten.

III. Daar de intensiteit van een lamp in het begin sterk verandert, hebben wij de lamp van den extinctiemeter steeds een half uur voor de waarnemingen ingeschakeld.

IV. De veranderingen in de afmetingen van het registratiepapier, door ontwikkelen, fixeeren en drogen veroorzaakt, blijken bij onderzoek kleiner te zijn dan 1 %.

V. Het is ons gebleken, dat het uitvlokkingsooppervlak grooter wordt door ultra-violette stralen. Om deze complicatie te vermijden, is in den lichtweg naar de te meten vloeistof een bakje met chininebisulfaat geplaatst.

VI. Het uitvlokkingsooppervlak is afhankelijk van de concentratie van het zuur. Daarom is zorg gedragen, dat de zuurconcentratie bij alle gebruikte oplossingen dezelfde is.

VII. Het uitvlokkingsooppervlak stijgt met de temperatuur.

¹⁾ Hoe nauwkeurig het toestel werkt, ook bij langdurig gebruik, blijkt uit het volgende voorbeeld. Voor een en dezelfde vergelijkingsordinaat geeft de registratie aan:

77,5, 76,4, 77,4, 79,0, 77,5, 77,6, 76,8, 77,2, 76,4, 77,2, 77,2, 77,1, 77,1, 77,6, 77,5, 76,7 en 77,3 m.M. De gemiddelde fout bedraagt dus 0,5 %.

Slechts eenmaal, n.l. voor het opnemen van de eerste vergelijkingsordinaat, is bij deze reeks waarnemingen, welke minstens drie uur duurden, het toestel gejusteerd. Het nauwkeurig gelijk blijven van een vergelijkingsordinaat 3 bewijst, dat wij zonder bezwaar het justeeren achterwege hebben kunnen laten.

Van 14° tot 21° neemt het oppervlak per graad temperatuursverhooging met 2,7 % toe. Daarom wordt voor en na het uitvlokken de temperatuur van de vloeistof gemeten en zijn al de waarnemingen gereduceerd tot de temperatuur van 15° . De waarnemingen zijn verricht bij een temperatuur, liggend tusschen 14° en 17° .

VIII. Uit de waarnemingen blijkt, dat de uitslag 2 — 1 (zie Fig. 4) voor gedistilleerd water (zie Fig. 4 bij I en III) kleiner is, dan voor de te onderzoeken AgNO_3 oplossingen (zie in Fig. 4 bij II). Dit moet worden toegeschreven aan:

- 1^o. stofjes in de oplossing,
- 2^o. te vroegtijdige uitvlokking van het AgNO_3 onder invloed van het overal aanwezige NaCl .

Dit verschil is echter voor de ijkingsvloeistoffen en de AgNO_3 oplossingen, uit de photographische platen verkregen, voor concentraties van 158×10^{-3} tot 25×10^{-3} gram Ag per Liter, gemiddeld even groot en voor concentraties van 25×10^{-3} tot 5×10^{-3} gram Ag per Liter voor de ijkingsvloeistoffen gemiddeld 2 % kleiner.

Volgens het beginsel der gebruikte methode geeft dus de begintroebling voor concentraties van 158×10^{-3} tot 25×10^{-3} en 25×10^{-3} tot 5×10^{-3} gram Ag per Liter een gemiddelde fout van resp. 0 en 2 % in de zilverbepalingen van vloeistoffen uit de photographische platen verkregen. Wegens deze begintroebling vermindert voor concentraties kleiner dan 5×10^{-3} gram Ag per Liter de nauwkeurigheid met de concentratie, daar bij een oplossing met kleine AgNO_3 hoeveelheden reeds een aanmerkelijke hoeveelheid te vroegtijdig is uitvlokt. De gemiddelde fout wordt dan 10 %.

Bij het behandelen der platen zijn vele voorzorgen genomen om deze te vroegtijdige uitvlokking zoo klein mogelijk te maken. Een daarvan is, dat alle platen na lang fixeeren en spoelen nog eens 12 uur en meer met gedistilleerd water worden gespoeld, alvorens ze op te lossen in salpeterzuur.

Ter beoordeeling van deze fout zij medegedeeld, dat de concentratie der Ag oplossingen voor de photographische

platen 19 — 16 en 10 — 6, meer dan 25×10^{-3} gram Ag per Liter, voor de platen 15 — 13 en 5 — 3 meer dan 5×10^{-3} gram Ag per Liter bedraagt, terwijl zij voor de platen 12 — 11 en 2 de waarde van 3,6 resp. 4,2 gram Ag per Liter heeft.

Wij hebben bij het opmaken der ijkingskromme de ordinaat van het uitvlokkingsoppervlak steeds van den stand 1 (Zie Fig. 4) uitgeteld en dienovereenkomstig voor alle oplossingen de begintroebling geheel weggelaten.¹⁾

Zooals reeds uit het voorgaande (zie dit Hoofdst. § 2 en § 3 VIII) blijkt, wordt de gemiddelde fout der methode grooter door het feit, dat zij op de photographische plaat wordt toegepast.

Wil men volgens deze methode het gehalte aan zilver bepalen bij vloeistoffen zonder groote begintroebling, — zooals bij een gewone AgNO_3 oplossing het geval zal zijn — dan is, blijkens de waarnemingen omtrent de reproduceerbaarheid (zie bladz. 22), de gemiddelde fout 1 % resp. 2 % voor concentraties van 158×10^{-3} tot 25×10^{-3} resp. 25×10^{-3} tot 5×10^{-3} gram Ag per Liter.

Daar bij de photographische plaat waarnemingen omtrent de reproduceerbaarheid alleen dan zin hebben, als men twee stukken eener plaat neemt, waarvan zwarting en zilverhoeveelheden over de twee stukken gelijk verlopen, hebben wij van deze waarnemingen afgezien, daar de gestelde eisch moeilijk te vervullen is. Indien wij toch als gemiddelde fout voor de zilverbepalingen der photographische platen 2 % en 6 % voor concentraties met resp. 158×10^{-3} tot 25×10^{-3} en 25×10^{-3} tot 5×10^{-3} Ag per Liter opgeven, dan is dit een schatting uit de beoordeeling der foutenbronnen en metingen verkregen.

¹⁾ Door een afzonderlijke meting verricht met gelatine van een photographische plaat, volgens de beschreven wijze behandeld, hebben wij gemeten, dat ten naastenbij de helft van de begintroebling aan AgCl de andere helft aan verontreiniging moet worden toegeschreven. Deze waarneming wordt in Fig. 5 voorgesteld door het punt op de ordinaat-as. (Zie in Fig. 5 rechts stuk A B $8 \times$ vergroot).

HOOFDSTUK III.

De doorsnede der zilverkorrels in de photographische plaat.

§ 1. *Werkmethode.*

Gelijk wij reeds op bladz. 1—2 hebben opgemerkt, is voor de verklaring van de zwarting der photographische plaat kennis van de afmetingen der zilverkorrels noodzakelijk.

Wij hebben de grootte der zilverkorrels gemeten voor de platen, waarvan in de vorige hoofdstukken de zwarting en het totale zilveragehalte onderzocht is.

De meting is verricht met een Zeissmicroscop met olie-emersie van numerieke apertuur 1.30, gecombineerd met oculair n^o. 12. De gebruikte oculairmicrometer is geijkt met een Zeiss-objectief micrometer. Een schaaldeel van den oculair micrometer komt overeen met 1.0μ .

De fout in deze ijking bedraagt 1 %. De doorsnede der korrels wordt geschat tot op 0.1 van een schaaldeel van den oculairmicrometer. Daarbij wordt zorg gedragen, dat het beeld van iedere korrel zoo zwart, scherp en groot mogelijk is ingesteld.

Het microscopisch beeld der korrels is zwart. Het verschilt voor de met hydrochinon en glycine ontwikkelde platen. Bij de platen met hydrochinon ontwikkeld, vindt men een groot aantal kleine korrels, die gelijkmatig verspreid zijn, terwijl in de platen met glycine ontwikkeld bij dezelfde hoeveelheid zilver de korrels grooter en minder talrijk zijn, terwijl zij bovendien min of meer vertakte ketens vormen.

Elke plaat bevat korrels van uiteenlopende afmetingen. Wij hebben de gemiddelde doorsnede der korrels bepaald. Een willekeurig deel der plaat wordt daartoe in het gezichtsveld gebracht; dan worden alle korrels gemeten, die in een

lijn loodrecht op de schaalverdeeling liggen, totdat twintig korrels geteld zijn. Vervolgens wordt voor een willekeurig deel der plaat dezelfde bewerking herhaald. Hierdoor wordt een onbevooroordeelde schatting der korreldoorsnede verkregen. Voor de met hydrochinon ontwikkelde platen vindt men de metingen in tabel III (achter Hoofdst. IV).

§ 2. *Uitkomsten der metingen.*

Wij zullen de uitkomsten der metingen voor de platen (Speed 100) met hydrochinon ontwikkeld (I) en voor die (Speed 400) met glycine ontwikkeld (II) hieronder aangeven. In de eerste plaats zullen wij de gemiddelde waarden van de doorsnede der korrels (I en II) vermelden, terwijl in de tweede plaats voor de met hydrochinon ontwikkelde platen, ook de gemiddelden der even machten, (III) die in de theorie een rol zullen spelen, (Vergelijk Hoofdst. IV) aangegeven worden.

I. *Platen (Speed 100) ontwikkeld met hydrochinon.*

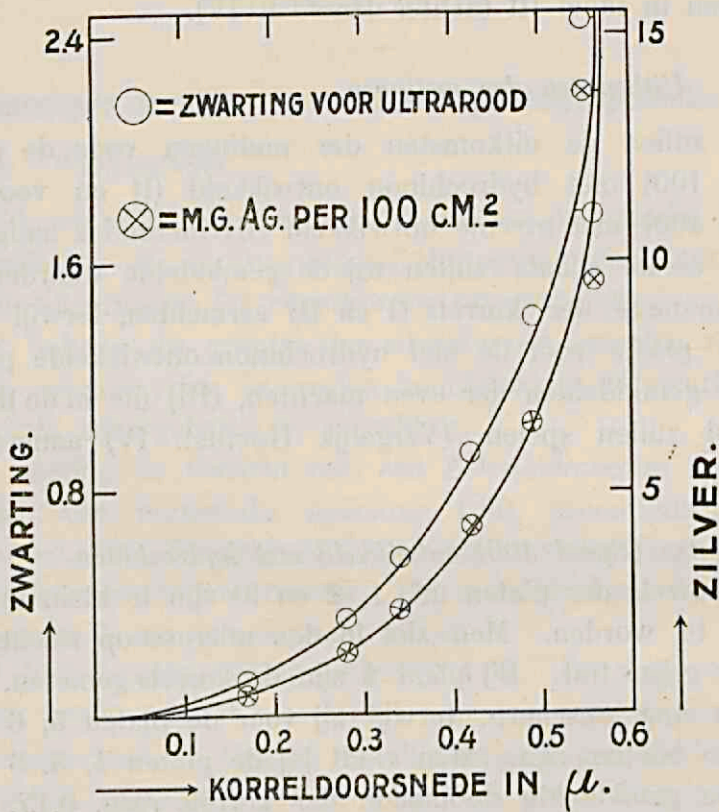
De korrels der platen (n^o. 1, 2 en 3) zijn te klein om gemeten te worden. Men ziet in den microscoop slechts een zwakke grijze tint. Bij plaat 4 zijn de korrels gemeten, maar zij zijn nog onscherp, terwijl zij voor de platen 5, 6 en 7 goed te meten zijn. Men vindt bij de platen 4, 5, 6 en 7 voor de gemiddelde doorsnede der korrels resp. 0,17, 0,28, 0,34 en 0,42 μ .

Voor plaat 8 is het resultaat van de meting wegens de groote zwarting der plaat onzeker; de gemiddelde grootte der korrels bedraagt 0,49 μ . Ten einde dit getal met grootere nauwkeurigheid vast te leggen, hebben wij de meting overgedaan, nadat de korrels der plaat mechanisch in dunnere lagen waren uiteengedrukt. ¹⁾

¹⁾ De afstand der korrels wordt, als volgt, vergroot. Een stukje van de gelatine-laag wordt van de plaat afgeweekt. Dit stuk wordt op glas verwarmd, totdat het smelt of week wordt. Dan wordt er een dekglasje op geplaatst en wordt het zoo verkregen praeparaat (bezwaard met gewicht) nog gedurende eenige minuten verwarmd.

Na deze bewerking blijkt de doorsnede $0,49 \mu$ te zijn. Van de sterk gezwarte platen 9 en 10 is alleen volgens de laatste methode de korrelgrootte bepaald; zij bedraagt resp. $0,56$ en $0,55 \mu$.

FIG. 6.



In Fig. 6 hebben wij voor de platen 4—10 het verband tusschen de doorsnede der korrels en de hoeveelheid zilver in teekening gebracht. Als abscis is de doorsnede, als ordinaat de hoeveelheid zilver ¹⁾ in m.g. per 100 c.M². der plaat gekozen. In dezelfde figuur is ook het verband van de zwarting voor ultra-rood en de korreldoorsnede aangegeven.

Wij hebben de krommen van figuur 6 gebruikt om voor de platen 2 en 3, een schatting van de korrelgrootte — die

¹⁾ Overall is het gemiddelde genomen van de tabel I opgegeven waarden A en B.

gelijk wij hebben opgemerkt, niet direct te meten is — te krijgen. Wij onderstellen, dat voor de zwarting en zilverhoeveelheid nul, de korrel ook tot nul nadert. ¹⁾ Een schatting wordt dus verkregen door het punt, dat op de kleinste meetbare korrel betrekking heeft, met den oorsprong te verbinden. Met behulp van deze extrapolatie zijn uit de gemeten zwarting, resp. zilverhoeveelheid twee waarden van de korrelgrootte bepaald; voor plaat 2 0,03 en 0,05 μ , gemiddeld 0,04 μ , voor plaat 3 0,05 en 0,09 μ , gemiddeld 0,07 μ .

De platen 5—10 zijn gedurende verschillende tijden belicht, doch op dezelfde wijze ontwikkeld. Het is interessant op te merken, dat de korrelgrootte bij de gebruikte platen met de hoeveelheid zilver, resp. zwarting asymptotisch tot een eindwaarde schijnt te naderen (Fig. 6). Een nader onderzoek van dit punt zou wellicht van eenig belang kunnen zijn.

Men kan zich toch van dit feit op de volgende wijze rekenenschap geven. De platen verschillen *alleen* in den duur der belichting en tengevolge der langere belichting zullen in of op de oppervlakte der broomzilverkorrels meer punten ontstaan, van waaruit de reductie bij de ontwikkeling kan beginnen. De maximale grootte der zilverkorrels is die van de broomzilverkorrels in de emulsie. Het feit, dat eerst de korrel zoowel als de zilverhoeveelheid toeneemt, is dus te verklaren door de onderstelling, dat bij geringe belichtingsduur in de korrels slechts weinig zulke punten ontstaan, zoodat bij ontwikkeling de groei van de zilverkorrels, die door dit aantal bepaald wordt, langzaam geschiedt; bij grootere intensiteiten worden *meer en meer* al de korrels in den gebruikten ontwikkeltijd *in hun geheel* ontwikkeld. ²⁾

Indien men de zilverkorrels der photographische plaat als

¹⁾ Het verloop der kromme wijst hierop; de punten tusschen 0,1 en 0,4 liggen vrij nauwkeurig op een kromme van den derden graad (zie bladz. 34).

²⁾ Men vergelijkte het zoo juist verschenen artikel van F. C. Toy. Phil. Mag. Vol. 44. Aug. 1922, waarvan wij de resultaten niet meer hebben kunnen verwerken in dit proefschrift.

platte omwentelings-ellipsoiden beschouwt, met \bar{h} ¹⁾ tot straal en δ tot korte as, zal de zilverhoeveelheid m in milligrammen per 100 c.M². plaat gegeven worden door de formule:

$$m = \frac{4}{3} \pi \rho N \delta \bar{h}^2 \cdot 10^5, \quad (1)$$

waarin ρ de dichtheid van het zilver in de korrels en N het aantal korrels per c.M². plaat voorstelt. Voor bollen met straal \bar{h} gaat formule (1) over in:

$$m = \frac{4}{3} \pi \rho N \bar{h}^3 \cdot 10^5. \quad (2)$$

Ontleent men voor de platen 10—4 de zilverhoeveelheid m aan tabel I en berekent men de waarden van \bar{h}^2 en \bar{h}^3 uit tabel III, dan kan men de grootheden $\frac{m}{4} \bar{h}^2 \cdot 10^5$ en $\frac{m}{8} \bar{h}^3 \cdot 10^5$ opmaken. Men vindt voor $\frac{m}{4} \bar{h}^2 \cdot 10^5$ de getallen:

$$34, 26, 23, 19, 17, 13, 14 \quad (3)$$

en voor $\frac{m}{8} \bar{h}^3 \cdot 10^5$ de waarden:

$$39, 33, 34, 32, 36, 32, 57. \quad (4)$$

Deze laatste rij getallen geeft den indruk, dat voor de platen 10—4 de grootheid $\frac{m}{8} \bar{h}^3 \cdot 10^5$, dus ook $\frac{\pi}{6} \rho N$ — zie form. (2) — constant is. Inderdaad is de kromme zilver tegen gemiddelde korreldoorsnede van Fig. 6 te beschrijven door de betrekking

$$m = 34.3 \times 8 \bar{h}^3 \cdot 10^5, \quad (5)$$

waarin de evenredigheidsfactor 34.3 het gemiddelde is der eerste zes getallen van (4). Er is reden 57, — het laatste getal van (4), — dat afkomstig is van plaat 4, waarvan de korrels slechts zeer onscherp te bepalen waren, als uitbijter af te zonderen.

Onderstelt men dus, dat de zilverkorrels bollen zijn en dat de grootheid ρN constant is, dan zou daardoor de experimenteele zilver-kromme van Fig. 6 verklaard kunnen worden. Dit is echter niet de eenige verklaringsmogelijkheid. Indien men aanneemt, dat de zilverkorrels vlakke omwentelings-ellipsoiden zijn, wier korte as δ evenredig is met de straal \bar{h} , is het verloop van *beide* reeksen getallen (3) en (4) begrijpelijk.

¹⁾ Met een streep boven een grootheid duiden wij de middelwaarde aan.

Is immers δ evenredig met h , en ρN een constante, dan is $\frac{m}{4 \bar{h}^2 \delta \cdot 10^5} = \frac{\pi}{3} \rho N = \text{constant}$ (zie form. (1)), maar daar δ (\bar{h}), zal dan ook $\frac{m}{8 \bar{h}^3} \cdot 10^5$ constant moeten zijn, hetgeen overeenkomt met (4). De grootte $\frac{m}{4 \bar{h}^2} \cdot 10^5$ daarentegen zal zoo met δ moeten afnemen, dat $\frac{\pi}{3} \rho N \delta$ (zie form. (2)) of wel de getallen van (3) evenredig zijn met \bar{h} . Zet men de getallen van (3) uit tegen de korrelstraal \bar{h} , dan krijgt men werkelijk een rechte lijn, die door den oorsprong gaat.

Van de twee verklaringsmogelijkheden lijkt ons de laatste de meest waarschijnlijke. Zie hierover verder Hoofdst. IV, § 1 en § 3.

II. Platen (Speed 400) ontwikkeld met glycine.

De metingen dezer platen wijzen uit, dat deze korrels vrij wel constant zijn van grootte. Binnen de meetfouten is hare waarde 0.96μ bij een zwarting, gemeten voor groen, van 1.3 tot 0.15; voor kleinere zwartingen daalt de grootte tot 0.9μ .

Voor zwartingen grooter dan 1.3 zijn geen metingen mogelijk geweest, daar de korrels bij het uiteendrukken van de gelatine-laag in kleinere stukken worden uiteen gescheurd. De stukken, waarin zij uiteenvallen, zijn $0,56 \mu$, dat is van dezelfde grootte als die bij hydrochinon voor de zwarting grooter dan 1.6.¹⁾

In tabel II is de verhouding van zwarting en zilverhoeveelheid voor de drie gebruikte kleuren gegeven; men ziet dat deze verhouding met de zwarting afneemt, ondanks het feit, dat de korrelgrootte vrij constant blijft.

III. Bij het toetsen der theorie moeten wij niet alleen de gemiddelde korreldoorsnede kennen, doch ook de gemiddelden

¹⁾ Hieruit zou men kunnen besluiten, dat het verschil der werking van glycine en hydrochinon hierin bestaat, dat bij inwerking van glycine niet alleen de door het licht getroffen en ontwikkelbaar gemaakte korrel in zilver wordt omgezet, doch dat ook aangrenzende korrels door den ontwikkelaar worden aangegrepen. Glycine geeft, gelijk bekend is, ook minder sterker contrasten (sterker sluier).

der even machten gedeeld door het gemiddelde kwadraat, als functie van de gemiddelde waarde van de korrelstraal \bar{h} n.l. de grootheid $\frac{\bar{h}^{2n}}{\bar{h}^2} : \bar{h}^{2(n-1)}$, die wij om nader aan te geven reden (zie Hoofdst. IV, einde van § 2) *reductiefactor* zullen noemen. Deze grootheid is voor elk der platen voor de waarden van $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ opgemaakt en in tabel IV (achter Hoofdst. IV) opgegeven.

Wegens het kleine aantal der metingen is de waarde der gemiddelden minder betrouwbaar. Wij hebben frequentiekrommen uit onze waarnemingen afgeleid.

Deze maken den indruk scheef te zijn; hetgeen ook tot uiting komt, indien men op het waarnemingsmateriaal de Gaussische foutenwet tracht toe te passen. Berekent men de modulus van de foutenwet en bepaalt men met behulp hiervan de genoemde verhouding der hoogere gemiddelden tot het quadratisch gemiddelde, dan loopen deze voor de verschillende platen veel meer uiteen dan deze reductiefactoren, welke direct uit de waarnemingen bepaald worden. Ook stemmen voor eenzelfde plaat de uit de Gaussische foutenwet berekende gemiddelden niet overeen met de rechtstreeks uit de waarnemingen berekende gemiddelden.

HOOFDSTUK IV.

Discussie van de resultaten der metingen.

I. PLATEN (SPEED 100), ONTWIKKELD MET HYDROCHINON.

§ 1. Inleiding.

SHEPPARD en MEES ¹⁾, HURTER en DRIFFIELD ²⁾, en EDER ³⁾ hebben gevonden, dat de zwarting z evenredig is met de hoeveelheid zilver m per vlakke-eenheid op een gezwarte photographische plaat aanwezig.

Behalve van de hoeveelheid zilver hangt de zwarting ook af van de wijze, waarop dit zilver in de plaat verdeeld is, ⁴⁾ d. w. z. van de grootte, dichtheid en aard der zilverkorrels.

De inwerking der gezwarte photographische plaat op licht van verschillende golflengte zal bepaald worden door de afmetingen der korrels in hunne verhouding tot de golflengte.

Om de gedachte te fixeeren, zullen wij onderstellen, dat de zilverkorrels vlakke omwentelingsellipsoiden zijn met h tot straal en δ tot korte as (δ loodrecht op het vlak der photographische plaat). De dichtheid van het zilver in de korrel kan kleiner dan de dichtheid van compact zilver zijn, daar de korrels een sponsstructuur kunnen bezitten.

Indien men onderstelt, dat de korrels in een gezwarte plaat onafhankelijk van elkaar op het licht inwerken, zal de zwar-

¹⁾ Zeitschr. f. Wiss. Phot. Bd. 3, 1905, bl. 282—289.

²⁾ Jahrbuch f. Phot. und Reproduktionstechnik 1899, bladz. 219.

³⁾ EDER und VALENTA. Beiträge zur Photochemie und Spectraalanalyse II, bladz. 57—58.

⁴⁾ NUTTING. Phil. Mag. 1913. Vol. 26, bladz. 425, wees reeds hierop. Hij onderstelde echter bij zijn afleiding, dat het zilver in bolvormige korrels aanwezig is en dat de werking der gezwarte plaat met behulp van de geometrische optica beschreven kon worden.

ting bij gegeven golflengte, doorsnede en aard der korrels evenredig met de hoeveelheid zilver zijn.

Wij zullen wel bij de discussie onzer proeven de onderstelling, dat de zilverkorrels onafhankelijk van elkaar op het licht inwerken, invoeren. ¹⁾ In onze platen blijkt echter, in tegenstelling met de platen, die door SHEPPARD en MEES, HURTER en DRIFFIELD, en EDER uitgemeten zijn, $\frac{z}{m}$ van m af te hangen. Dit is gelijk nader hieronder blijken zal, toe te schrijven aan het feit, dat voor de verschillende zwartingen voor onze platen de korrels verschillend van straal waren.

De grootheid $\frac{z}{m}$ is dus een functie van λ , \bar{h} , δ , en ρ , die den aard van de korrels en het gebruikte licht karakteriseeren.

De hoeveelheid zilver m in milligrammen per 100 c.M². photographische plaat wordt gegeven door:

$$m = \frac{4}{3} \pi N \bar{h}^2 \delta \rho \cdot 10^5,$$

waarin N het aantal korrels per c.M². plaat voorstelt.

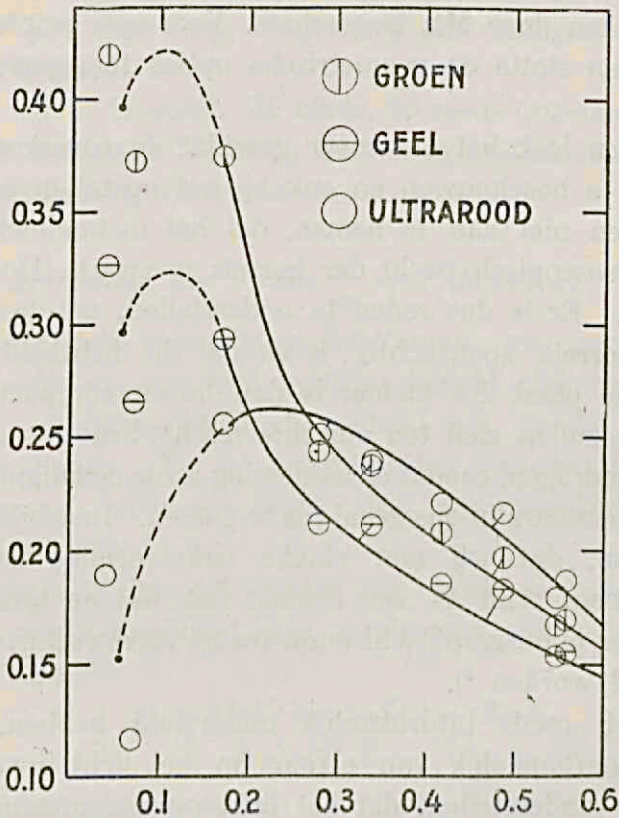
In figuur 7 is de verhouding $\frac{z}{m}$ voor de met hydrochinon ontwikkelde platen 2 — 10 als functie van \bar{h} uitgezet voor verschillende waarden van de golflengte λ .

Als abscis is de gemiddelde korreldoorsnede $2\bar{h}$ in μ uitgezet tegen de grootheid $\frac{z}{m}$ als ordinaat ²⁾, d. i. de verhouding van de zwarting resp. voor groen, geel en ultrarood tot de zilverhoeveelheid in milligrammen per 100 c.M². gezwarte photographische plaat aanwezig. Voor deze verhouding is steeds het gemiddelde der waarden A en B van tabel I genomen.

¹⁾ Bij de berekening wordt afgezien van herhaalde verstrooiing en schaduwwerking van onder elkaar gelegen korrels. Voor platen van groote zwarting of voor zeer doorontwikkelde platen geldt dus de onderstelling niet.

²⁾ De linker uiteinden dezer krommen zijn gestippeld, daar van plaat 2 en 3 de korreldoorsnede door *extrapolatie* uit Fig. 6 is gevonden. Het eindpunt dezer krommen deelt den afstand der bij plaat 2 en 3 behorende punten midden door.

Fig. 7.



Wij zullen in dit hoofdstuk langs theoretischen weg een functie $\frac{z}{m} = f(\bar{h}, \lambda, \delta, \rho)$ trachten te vinden. Daartoe zullen wij uitgaan van de *Kirchhoffsche buigingstheorie*, toegepast op *zwarte, cirkelvormige, volgens het toeval verdeelde schijfjes*.

Alvorens de noodige berekeningen uit te voeren, zullen wij het gekozen uitgangspunt nader toelichten.

Indien men de gevonden krommen door één theorie beschrijven wil, zal deze tot een verschillende benadering moeten worden doorgezet, al naar gelang de golflengte en grootte der deeltjes groot of klein zijn ten opzichte van elkaar. Het zou voor de hand liggen om voor deeltjes, klein ten opzichte van de golflengte, de theorie van MIE ¹⁾ (voor zilver) toe te

¹⁾ G. MIE, Ann. d. Phys. 25 (1908) bl. 377 enz.

passen en de benadering voor grootere deeltjes verder door te voeren dan door MIE is geschied. Voor zeer groote deeltjes zou dan ten slotte de geometrische optica toegepast kunnen worden.

Intusschen leek het ons meer geschikt de zilverkorrels niet als bollen te beschouwen en ook bij het opstellen der grensvoorwaarden niet aan te nemen, dat het metaaldeeltjes zijn.

Het microscopisch beeld der korrels is zwart. (Hoofdst. III bladz. 30). Er is dus reden te onderstellen, dat de structuur van de korrels sponsachtig is en dat de dichtheid van het zilver in de plaat dus kleiner is dan die van compact zilver ¹⁾. De korrels zullen zich ten opzichte van het licht dus als zwarte lichamen gedragen, zoodat er aanleiding is om de buigingstheorie volgens KIRCHHOFF in ons geval toe te passen. Daarbij zullen wij onderstellen, dat wij met vlakke cirkelvormige schijfjes te doen hebben. Het is een bekend feit, dat de broomzilverdeeltjes der photographische emulsies als vlakke schijven mogen beschouwd worden ²⁾.

Daar wij reeds uitdrukkelijk ondersteld hebben, dat de deeltjes onafhankelijk van elkaar op het licht inwerken, en wij verder onderstellen, dat het licht op een afstand van de

¹⁾ Stelt men zich een oogenblik voor, dat de korrels bollen zijn, en dat de geometrische optica geldt, dan is:

$$\alpha = 0.43 N \pi \bar{h}^2 \text{ en } m = \frac{4}{3} \pi N \bar{h}^3 \rho \cdot 10^5$$

$$\text{dus } \frac{\alpha}{m} = \frac{0.64 \bar{h}^2}{\bar{h}^3 \rho \cdot 10^5} = \frac{0.64}{1.48 \bar{h} \rho \cdot 10^5} = \frac{0.43}{\bar{h} \rho \cdot 10^5}$$

Onderstelt men nu, dat voor de grootste korrels reeds de geometrische optica geldt, dan volgt uit onze waarnemingen $\rho = 0.43$ d. i. $23 \times$ minder dan de dichtheid van compact zilver.

Indien de deeltjes ellipsoiden zijn, zoodanig dat $\delta = a \bar{h}$, dan is $\rho = \frac{0.43}{a}$, zoodat de korte as $\delta \frac{1}{23}$ van de straal \bar{h} moet zijn, wil ρ de normale waarde hebben.

²⁾ Men vergelijkte b.v. L. SILBERSTEIN (Phil. Mag. Vol. 44. Juli 1922, blz. 257): «The silver-halide grains of an emulsion spread over a plate or a film base may be considered (apart from the smallest grains) als small flat plates, of comparatively small thickness, which in a dry emulsion lie almost parallel to the base. The sizes a (areas) of these plates range from submicroscopic ones up to 18 or 20 square microns.»

plaat wordt waargenomen, die groot is ten opzichte van de dikte der gevoelige laag, mogen wij alle deeltjes in één vlak geplaatst denken.

Gelijk wij in Hoofdst. III bladz. 30 reeds opgemerkt hebben liggen de korrels, althans bij de met hydrochinon ontwikkelde platen, gelijkmatig verspreid.

§ 2. *Berekening der functie* $\frac{z}{m} = f(\bar{h}, \lambda, \delta, \rho)$.

Stel, dat een evenwijdige lichtbundel, met een golflengte λ , loodrecht op een met schijfjes bedekt vlak invalt. Stel, dat er N_1 schijfjes per vlakke-eenheid zijn, en dat zij allen in dat vlak liggen. Zij I_0 de intensiteit van den lichtbundel, na doorgang door een blank stuk der ontwikkelde photographische plaat.

Elk der schijfjes zal, onder een hoek X met de invalrichting, een hoeveelheid licht verstrooien, die gegeven wordt door de formule:

$$(1) \quad I_P = I_0 \frac{h^2 (1 + \cos X)_2}{4 \rho_k^2 \sin^2 X} J_1^2 \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \sin X \right),$$

waarin ρ_k de afstand is van de plaats P der waarneming tot aan het middelpunt van het beschouwde schijfje k met straal h en J_1 de 1^{ste} Besselsche functie is.

Daar het oppervlak van een ring in het vlak van waarneming $2\pi \rho_k^2 \sin X dX$ bedraagt, vindt men na integratie over X , indien men $\frac{2\pi h}{\lambda}$ door α vervangt:

$$(2) \quad I = I_0 \frac{\alpha^3 h \lambda}{16} (2.333 - 0.325 \alpha^2 + 0.0245 \alpha^4 - 0.115 \cdot 10^{-2} \alpha^6 + 0.367 \cdot 10^{-4} \alpha^8 - 0.842 \cdot 10^{-6} \alpha^{10} + 0.146 \cdot 10^{-7} \alpha^{12} - 0.198 \cdot 10^{-9} \alpha^{14} + \dots)$$

Voor N_1 onregelmatig verspreide schijfjes per 1 c.M². en een verlichte cirkel met straal a c.M., heeft men dus $\pi a^2 N_1$ schijfjes, dus een verstrooide hoeveelheid licht:

$$(3) \quad I = I_0 \frac{\alpha^3 h \lambda}{16} R \pi a^2 N_1,$$

waarin R de heele reeks van (2) voorstelt.

Wij passen de gegeven beschouwing toe op de photographische plaat en de thermozuil.¹⁾

Wij denken ons de gevoelige laag der photographische plaat verdeeld in zeer dunne lagen, alle evenwijdig aan het oppervlak der plaat. Zij N_1 , N_2 enz. het aantal korrels per c.M². in de 1^{ste}, 2^{de} enz. laag aanwezig. Ligt een korrel in twee lagen, dan tellen wij hem tot die laag, waarin zich het grootste deel van zijn massa bevindt. Wij zullen nu eerst de zwarting zoeken voor een dezer dunne lagen, zij dit z_1 . Men vindt daarna gemakkelijk de totale zwarting z door de werking van alle lagen bij elkaar op te tellen.

Wij nemen nu een lichtbundel met een straal van a c.M., die door zulk een dunne laag der photographische plaat gaat en vervolgens het oppervlak van de thermozuil, ook πa^2 c.M². groot, treft. Dit oppervlak is evenwijdig met dat der plaat en bevindt zich op een afstand d van de photographische plaat. De totale hoeveelheid licht, die de thermozuil treft, bedraagt dus:

$$(4) \quad \pi a^2 \left(I_0 - \frac{\alpha^3 h \lambda}{16} R N_1 I_0 \right).$$

Van het naar alle richtingen verstrooide licht, treft echter ook een gedeelte de thermozuil. Wij moeten dus dit gedeelte nog berekenen en bij (4) optellen.²⁾

1) De korrels van de photographische plaat zullen in werkelijkheid niet alle loodrecht op den invallenden lichtbundel liggen. Indien men dit in aanmerking neemt, verschuiven de hieronder gevonden theoretische krommen in den zin van deeltjes met kleinere straal \bar{h} .

De ervaring heeft echter geleerd, dat de overgrootte meerderheid der zilverdeeltjes werkelijk evenwijdig aan de glaslaag georiënteerd is.

Vergelijk noot 2 bladz. 40, citaat van L. SILBERSTEIN.

2) Ondanks den grooten afstand van de photographische plaat tot de thermozuil (6.5 c.M.), heeft bij onze metingen het verstrooide licht nog een kleine rol gespeeld. Dr. M. MINNAERT — dien ik zeer erkentelijk ben voor de groote belangstelling, welke hij steeds voor ons onderzoek getoond heeft — vond n.l., dat dezelfde zwarting gemiddeld in het toestel van VAN DER GON (zie noot 3, bladz. 10), waarin de invloed van het verstrooide licht bijna geheel is uitgesloten, — zooals men gewoon is

Om deze hoeveelheid licht te berekenen, moeten wij voor elk der korrels van de laag de hoeveelheden licht optellen, die uitgezonden worden in de richtingen X , welke liggen binnen een kegel, die de beschouwde korrel tot top en het oppervlak van de thermozuil tot grondvlak heeft, en vervolgens deze hoeveelheden licht voor alle korrels van het verlichte gedeelte der laag optellen.

Daar de grootheid, die wij thans berekenen, slechts een betrekkelijk geringe correctie (ten hoogste 6%) op de reeds in (4) berekende grootheid is, kunnen wij eenige vereenvoudigende verwaarloozingen invoeren. Wij kunnen, daar de beschouwde hoek X klein is, de cosinus door 1 en de sinus door $\frac{\sigma_k}{d}$ vervangen, waarin σ_k de afstand is van het middelpunt van het verstrooiende deeltje tot de projectie P' van de plaats P der waarneming op het vlak der schijfjes. Verder voeren wij nog in:

$$\rho_k = d + k \lambda + \varepsilon_k,$$

waarin $k = 0, 1, 2, \dots$ en $0 < \varepsilon_k < \lambda$ is.

Men kan de volgorde van de bewerkingen omkeeren d.w.z. eerst het licht, dat in een bepaald punt P van de thermozuil van af alle deeltjes komt, optellen, hetgeen oplevert:

$$I_P = h^2 I_0 \sum \frac{1}{\sigma_k^2} J_1^2 \left(\frac{2 \pi h \cdot \sigma_k}{\lambda \cdot d} \right),$$

mits men bedenkt, dat de dubbele producten der som ten opzichte van de quadratische termen verwaarloosd mogen worden, daar het teeken afwisselend is.

Deze som kan gemakkelijk berekend worden, indien men

te doen, vooral sinds de waarnemingen van CALLIER (Zeitschr. f. Wiss. Phot. Bd. 7, bladz. 257 enz., — gemiddeld 2% kleiner was dan in het onze.

Wij moeten daarom bij de afleiding der zwarting z met dit verschijnsel rekening houden. Doet men dit niet, dan vindt men uit form. (8) van bladz. 44, dat de berekende waarden van $\frac{z}{m}$ gemiddeld 3,5% groter worden.

Uit het voorgaande ziet men, dat de experimenteele resultaten niet sterk zijn beïnvloed door deze niet geheel uitgesloten verstrooiing.

haar door een integraal vervangt, waarbij slechts een kleine fout gemaakt wordt; (5) wordt dan:

$$(6) \quad I_P = 4 N_1 h^2 I_0 \int_0^a \int_0^{\sqrt{x^2 - a^2}} \frac{1}{\sigma^2} J_1^2 \left(\frac{2 \pi h}{\lambda} \cdot \frac{\sigma}{d} \right) dx dy,$$

waarin x en y betrekking hebben op de coördinaten van het middelpunt van elk der schijfjes. Bij onze waarnemingen is $\frac{2 \pi h}{\lambda} \cdot \frac{\sigma}{d}$ ten hoogste $1/2$, zoodat dus de derde term van de reeks

$J_1^2 \left(\frac{2 \pi h}{\lambda} \cdot \frac{\sigma}{d} \right)$ slechts $\frac{1}{600}$ is van den eersten. Wij zullen dus

de reeks $J_1^2 \left(\frac{2 \pi h}{\lambda} \cdot \frac{\sigma}{d} \right)$ slechts tot en met den tweeden term

ontwikkelen. Vervangt men σ^2 door: $(\xi - x)^2 + (\eta - y)^2$, waarin ξ en η de coördinaten zijn van de plaats P der waarneming, dan levert de integratie van (6) ons in de formule:

$$(7) \quad I_P = \frac{\pi^2 h^4}{\lambda^2 d^2} N_1 I_0 \left[\pi a^2 - \frac{\pi^2 h^2}{\lambda^2 d^2} \left\{ \pi a^2 (\zeta^2 + \eta^2) - \frac{8}{3} a (\xi + a^2 \eta) + 0.609 a + \frac{\pi}{3} a^4 \right\} \right],$$

de hoeveelheid licht, die op de plaats P der thermozuil door verstrooiing van alle schijfjes terecht komt. Door formule (7) te integreeren over het heele oppervlak πa^2 der thermozuil, vinden wij voor de lichthoeveelheid, die op de heele thermozuil door verstrooiing valt:

$$(8) \quad \pi a^2 N_1 I_0 \cdot \frac{\pi^2 h^4}{\lambda^2 d^2} \cdot \pi a^2 \left\{ 1 - \frac{\pi^2 h^2}{\lambda^2 d^2} \left(1.006 a^2 - 0.402 - \frac{0.374}{a^2} \right) \right\}$$

De totale hoeveelheid licht, die de thermozuil treft, wordt dus gegeven door:

$$(9) \quad \pi a^2 I_0 \left[1 - \frac{N_1 \alpha^3 h \lambda}{16} R + \pi a^2 N_1 \frac{\pi^2 h^4}{\lambda^2 d^2} \left\{ 1 - \frac{\pi^2 h^2}{\lambda^2 d^2} \left(1.006 a^2 - 0.402 - \frac{0.374}{a^2} \right) \right\} \right]$$

of

$$(10) \quad \pi a^2 I_0 (1 - K_1).$$

Daar de hoeveelheid licht, welke door een ongezwart deel der plaat gaat:

$$(11) \quad \pi a^2 I_0$$

bedraagt, wordt dus de zwarting:

$$(12) \quad z_1 = \log \frac{\pi a^2 I_0}{\pi a^2 I (1 - K_1)} = -0,43 \lg (1 - K_1),$$

waarin \log slaat op de Briggsche en \lg op de Nepersche logarithme. De berekende zwarting z_1 geldt voor een zeer dunne, dus zeer weinig verzwakkende laag. De relatieve verzwakking dier laag kan dus door:

$$(13) \quad z_1 = 0,43 K_1$$

worden voorgesteld.

Heeft men nu een aantal lagen, dan geldt voor elke laag dezelfde redeneering. Daar wij nu onderstellen (zie bladz. 38), dat de zilverkorrels onafhankelijk van elkaar op het licht inwerken, wordt de totale zwarting z gevonden door K_1 voor alle lagen op te tellen. Wij vinden dan hiervoor de uitdrukking:

$$(14) \quad z = 0,43 \sum K_1 = 0,43 N \psi(\bar{h}, \lambda),$$

waarin N thans het totale aantal korrels, per c.M². photographische plaat aanwezig, voorstelt.

Wij zullen de zilverkorrels beschouwen als omwentelings-ellipsoïden met korte as δ en straal h . De dichtheid van het zilver wordt door ρ voorgesteld. De zilverhoeveelheid m in milligrammen, per 100 c.M². photographische plaat aanwezig, wordt dan gegeven door de formule:

$$(15) \quad m = 10^5 N^{4/3} \pi h^2 \delta \rho,$$

zoodat $\frac{z}{m}$ gegeven wordt door:

$$(16) \quad \frac{z}{m} = \frac{0,43 N \psi(\bar{h}, \lambda)}{10^5 N^{4/3} \pi h^2 \delta \rho} = \frac{0,43 \psi(\bar{h}, \lambda)}{10^5 {}^{4/3} \pi h^2 \delta \rho}$$

Bij de voorafgaande beschouwingen is ondersteld, dat alle zilverdeeltjes gelijk van afmeting zijn. Het is goed, deze

onderstelling te laten vallen. Wij houden de onderstelling, dat de deeltjes onafhankelijk van elkaar op het licht inwerken, echter vast.

Wij kunnen ons nu de deeltjes in groepen van gelijke straal ingedeeld denken. De verstrooiing van deze groepen kan wegens de aangegeven onderstelling opgeteld worden, ten einde de totale verstrooiing te vinden. Gelijk men gemakkelijk inziet, zal dus de eenige wijziging, die de formule voor de zwarting z ondergaat, deze zijn, dat de straal h en zijne machten door de overeenkomstige gemiddelden vervangen worden. Het spreekt van zelf, dat in de uitdrukking van m de zilverhoeveelheid h^2 door \bar{h}^2 vervangen moet worden, waarin de streep op de gebruikelijke wijze de middelwaarde aanduidt.

De formule (16) wordt dus, indien men ze volledig uitschrijft en in plaats van α weer $\frac{2\pi h}{\lambda}$ zet:

$$(17) \frac{z}{m} = 0,43 \left[\frac{\pi^3}{2\lambda^2} \left\{ 2,333 \bar{h}^4 - 0,325 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \bar{h}^6 + 0,0245 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \bar{h}^8 \right. \right. \\ - 0,115 \cdot 10^{-2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^6 \bar{h}^{10} + 0,367 \cdot 10^{-4} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^8 \bar{h}^{12} \\ - 0,842 \cdot 10^{-6} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^{10} \bar{h}^{14} + 0,146 \cdot 10^{-7} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^{12} \bar{h}^{16} \\ \left. \left. - 0,198 \cdot 10^{-9} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^{14} \bar{h}^{18} + \dots \right\} \right. \\ \left. - \frac{\pi^3 a^2}{\lambda^2 d^2} \left\{ \bar{h}^4 - \frac{\pi^2 \bar{h}^6}{\lambda^2 d^2} \left(1,006 a^2 - 0,402 - \frac{0,374}{a^2} \right) \right\} \right] : \\ 10^5 \cdot \frac{4}{3} \pi \bar{h}^2 \delta \rho.$$

Om deze formule met de experimenteele krommen van Fig. 7 te kunnen vergelijken, drukken wij, met behulp van de reductiefactoren, in Hoofdstuk III, bladz. 36, gedefinieerd, $\frac{z}{m}$ in de gemiddelde korrelstraal \bar{h} uit. Wij stellen nu $\frac{2\pi \bar{h}}{\lambda} = \alpha$, noemen de reductiefactoren a, b, c , enz., voeren voor den afstand d van de photographische plaat tot de thermozuil de waarde 6,5 c.M. en voor de straal a van de lichtvlek en

thermozuil hare waarde 1 c.M. in. Hierdoor gaat de formule voor $\frac{z}{m}$ over in:

$$(18) \frac{z}{m} = \frac{1,59 \overline{h^2}}{10^5 \delta \rho \lambda^2} (2,286 a - 0,325 b \alpha^2 + 0,0245 c \alpha^4 \\ - 0,115 \cdot 10^{-2} d \alpha^6 + 0,367 \cdot 10^{-4} e \alpha^8 - 0,842 \cdot 10^{-6} f \alpha^{10} \\ + 0,146 \cdot 10^{-7} g \alpha^{12} - 0,198 \cdot 10^{-9} h \alpha^{14} + \dots).$$

Men moet bedenken, dat voor elke plaat andere reductiefactoren gekozen moeten worden (zie tabel IV, achter dit Hoofdstuk).

§ 3. *Vergelijking der gevonden functie met de waarnemingen.*

Om de formule (18) te toetsen, moeten wij behalve de reeds in tabel I gegeven waarden van $\frac{z}{m}$, ook nog λ , δ en ρ kennen.

De filters, die wij bij onze zwartingsmetingen gebruikten laten golflengte-gebieden door (zie Hoofdst. I, § 3), terwijl formule (18) voor monochromatisch licht geldt. Feitelijk zou dus in (18) een integratie naar de golflengte λ moeten plaats hebben.

Dit is echter niet noodig. Berekent men n.l. z of $\frac{z}{m}$ voor verschillende waarden van λ in de golflengte-gebieden, die de filters doorlaten, dan blijkt, dat in groen en geel de waarden van z of $\frac{z}{m}$ zoo weinig uiteenloopen, dat men zonder een fout van beteekenis te maken, in plaats van te integreeren naar λ , de waarde in het zwaartepunt van het golflengte-gebied kan gebruiken. Voor het ultrarood loopen, wel is waar, de golflengten verder uit elkaar, doch de verandering der beschouwde functie is in het gebied der grootere golflengte veel geringer, zoodat ook daar dezelfde benadering mag worden ingevoerd. Wij zullen dus aan λ resp. de waarde 0.53, 0.59 en 1.05 μ toekennen.

De theorie kan voor elk der platen 10—4 aan de metingen aangepast worden. Wij hebben immers:

$$(19) \quad \frac{z}{m} = \frac{1}{10^5 \delta \rho} \phi(\bar{h}, \lambda),$$

waarin $\phi(\bar{h}, \lambda)$ berekend kan worden ¹⁾ en $\frac{z}{m}$ door de waarneming gegeven is ²⁾. In deze formule kunnen wij nu $\delta \rho$ zoo kiezen, dat de experimenteele waarde van $\frac{z}{m}$ gevonden wordt. Indien de gegeven theorie juist is, zal dan voor dezelfde waarde van \bar{h} , de gekozen grootheid $\delta \rho$ voor de drie gebruikte golflengten hetzelfde moeten zijn. De 2^{de}, 3^{de} en 4^{de} kolom van onderstaande tabel geven de waarden van $10^5 \delta \rho$, die noodig zijn om voor de betreffende korreldoorsnede $2\bar{h}$ formule (19) aan de waarnemingen aan te passen.

In de 3^{de} en 4^{de} kolom ontbreken eenige waarden van $\delta \rho$, omdat de reeks $\phi(\bar{h}, \lambda)$ van formule (19) voor een korreldoorsnede $2\bar{h} > 0.42 \mu$ en een golflengte $\lambda = 0.59 \mu$ en $\lambda = 0.53 \mu$ niet meer voldoende snel convergeert. Wanneer men bedenkt, dat voor deze ontbrekende getallen korreldoorsnede en golflengte reeds even groot zijn, is dit gebrek aan voldoende convergentie verklaarbaar. Het wil dus zeggen, dat voor de genoemde gevallen in de theorie reeds een andere benadering gewenscht is.

¹⁾ In tabel V (achter dit Hoofdst.) vindt men de berekende waarden van $\phi(\bar{h}, \lambda)$.

²⁾ Voor $\frac{z}{m}$ wordt steeds het gemiddelde genomen van de in tabel I opgegeven waarden A en B.

$2\bar{h}$ in μ .	$\lambda = 1.05 \mu$.	$\lambda = 0.59 \mu$.	$\lambda = 0.53 \mu$.
0.55	0.95		
0.56	1.22		
0.49	0.83		
0.42	0.72		
0.34	0.60	1.34	1.40
0.28	0.51	1.11	1.17
0.21 ¹⁾	0.30	0.71	0.66
0.17	0.19	0.44	0.40
0.12 ¹⁾	0.12	0.23	0.21

¹⁾ $\frac{\bar{x}}{m}$ is ontleend aan Fig. 7. Als reductiefactoren zijn bij $2\bar{h} = 0.21 \mu$ de gemiddelde waarden gekozen van de voorafgaande en volgende korreldoorsnede; bij $2\bar{h} = 0.12 \mu$ zijn de reductiefactoren van de voorafgaande korreldoorsnede genomen.

Uit de tabel blijkt, dat de waarden van $\delta\rho$ voor $\lambda = 0.53$ en $\lambda = 0.59 \mu$ goed overeenstemmen met elkaar, terwijl zij voor $\lambda = 1.05 \mu$ van de twee genoemde golflengten afwijken.

Dit gebrek aan overeenstemming van geel en groen met ultrarood kan toegeschreven worden aan verschillende factoren.

In de eerste plaats kan de gebruikte buigingstheorie voor ultrarood een minder goede benadering zijn dan voor de twee beter overeenstemmende kleuren.

In de tweede plaats is van de specifieke doorlaatbaarheid en reflectie van het zilver afgezien, waardoor de theorie tot andere resultaten voeren moet.

Om het voorafgaande nader toe te lichten, is ook de formule (14) voor de zwarting getoetst, die den vorm:

$$(20) \quad z = c N \psi(\bar{h}, \lambda)$$

bezit, waarin echter thans de vorm van de reductiefactoren $\frac{h^{2n}}{\bar{h}^{2n}}$ is. Wij kunnen $c \psi(\bar{h}, \lambda)$ voor de gemeten korreldoorsnede en de gebruikte golflengten berekenen en de betreffende waarde van de zwarting z^1) aan tabel I ontleenen. Wij vinden dan uit formule (20) voor $N 10^{-10}$ de waarden van de 2^{de}, 3^{de} en 4^{de} kolom uit onderstaande tabel, terwijl de eerste kolom de korreldoorsnede $2\bar{h}$ vermeldt.

Om dezelfde reden als bij de vorige tabel (zie blz. 49) ontbreken ook hier in de 3^{de} en 4^{de} kolom eenige waarden van N .

¹⁾ Voor de zwarting z nemen wij steeds het gemiddelde van de waarden A en B uit tabel I.

$2\bar{h}$ in μ .	$\lambda = 1.05 \mu$.	$\lambda = 0.59 \mu$.	$\lambda = 0.53 \mu$.
0.55	0.34		
0.56	0.21		
0.49	0.27		
0.42	0.24		
0.34	0.27	0.15	0.15
0.28	0.24	0.11	0.12
0.21 ¹⁾	0.40	0.19	0.18
0.17	0.69	0.31	0.34
0.12 ¹⁾	1.3	0.67	0.71

¹⁾ Door $\frac{z}{m}$ te ontleenen aan Fig. 7 en m aan Fig. 6, vindt men z .

Als reductiefactoren zijn bij $2\bar{h} = 0.21 \mu$ de gemiddelde waarden gekozen van de voorafgaande en volgende korreldoorsnede; bij $2\bar{h} = 0.12 \mu$ zijn die van de voorafgaande korreldoorsnede genomen.

Deze tabel verschilt in haar wezen niet van de voorafgaande. De oorzaak van het gebrek aan overeenstemming van geel en groen met ultrarood moet dus, zooals wij boven reeds deden, vooral gezocht worden in de onderstellingen, welke wij bij de afleiding der zwarting hebben ingevoerd.

Ten einde ook langs anderen weg tot een schatting te komen voor de grootheid N , zullen wij een oogenblik aannemen, dat voor de zwarting de geometrische optica zou gelden. Voor z geldt dan de formule:

$$(21) \quad z = 0.43 \pi \bar{h}^2 N.$$

Deze onderstelling zal in onze waarnemingen het beste benaderd worden door zwartingen gevonden bij de kleinste golflengte $\lambda = 0.53 \mu$ en bij platen met de grootste korreldoorsnede $2\bar{h} = 0.56 \mu$ en $2\bar{h} = 0.55 \mu$. Past men formule (21) op deze waarnemingen toe, dan vindt men voor N de waarde $0.15 \cdot 10^{10}$, hetgeen dus geheel van dezelfde orde is als de waarden van N uit de voorafgaande tabel.

Alvorens dit hoofdstuk te eindigen, willen wij eenige opmerkingen maken naar aanleiding van de op bladz. 49 en 51 berekende tabellen.

Zet men de waarden van $\delta \rho$ der eerste tabel uit tegen de korrelstraal \bar{h} , dan kan men de aldus verkregen punten door een rechte lijn verbinden. Hieruit zou dus volgen, dat de grootheid $\delta \rho$ evenredig is met \bar{h} . Indien de op bladz. 34 aangenomen evenredigheid tusschen δ en \bar{h} juist is, zou dus de dichtheid van het zilver ρ constant zijn.

Neemt men aan, dat de korrels van onze platen bollen zijn, dan zou men iets over het gedrag van ρ in de verschillende platen te weten kunnen komen.

De formule voor de zilverhoeveelheid m luidt dan immers:

$$(20) \quad m = \frac{4}{3} \pi \bar{h}^3 N \rho 10^5.$$

Ontleent men m aan tabel I, berekent men \bar{h}^3 (\bar{h} in c.M.) uit tabel III en neemt men N uit de 2^{de} kolom van de tabel van bladz. 51 dan vindt men voor ρ de waarden:

0.22, 0.30, 0.25, 0.26, 0.25, 0.25, 0.19¹⁾, 0.16 en 0.13¹⁾).

Deze getallen schijnen er op te wijzen dat ρ , althans voor de platen 10—4, constant is.

Wanneer men al de gegevens, welke op blz. 34—35, en 48—53 voor de platen 10—4 zijn afgeleid, overziet, zou men geneigd zijn om aan te nemen, dat in deze platen waarschijnlijk N en ρ constant en δ evenredig met \bar{h} is.

Welke waarde men ook aan deze conclusie mogen hechten, dit blijkt in ieder geval uit onze beschouwingen, dat men bij een nieuw onderzoek behalve de zwarting z , zilverhoeveelheid m en korrelstraal \bar{h} , ook het aantal zilverkorrels per vlakteenheid N en hun korte as δ zou moeten bepalen.

¹⁾ m is ontleend aan Fig. 6; als reductiefactor is gekozen de gemiddelde waarde, welke $\frac{\bar{h}^3}{h^3}$ voor de platen 10—4 heeft.

II. PLATEN (SPEED 400), ONTWIKKELD MET GLYCINE.

Uit de experimenten volgt bij vergelijking van de met glycine en hydrochinon ontwikkelde platen:

1°. De platen 19—11, met glycine ontwikkeld, zijn sneller (Speed 400) en hebben dus grooter broomzilverkorrel dan de met hydrochinon ontwikkelde platen (Speed 100) 10—1.

2°. Voor zwartingen grooter dan 0,8 (voor groen) vertoonen de beide ontwikkelaars (zie Fig. 2, bladz. 15) geen sterke verschillen; voor zwartingen kleiner dan 0,8 (voor groen) wordt de zwarting bij hydrochinon veel kleiner dan bij glycine, terwijl het golflengte-effect voor hydrochinon veel sterker is dan voor glycine.

3°. De zilverkorrel schijnt bij glycine groot en constant, doch blijkt bij de platen met groote zwarting na uiteenpersen gelijk te worden aan die van hydrochinon (zie bladz. 35); hierin ligt dus een reden om als hypothese aan te nemen, dat dit algemeen geldt, te meer, daar bij glycine de korrels min of meer vertakte ketens vormen (Hoofdst. III, § 1).

4°. Uit de tabellen I en II voor $\frac{z}{m}$ volgt, dat bij gelijke zilverhoeveelheid de zwarting voor hydrochinon grooter is dan voor glycine. Dit verschil in zwarting z is nul bij de grootste zwartingen en groeit, naarmate z kleiner wordt.

Men kan zich hiervan als volgt rekenschap geven. Beschouw deeltjes met dezelfde straal \bar{h} , doch verschillende korte as δ , dan kan bij gelijke zilverhoeveelheid m in de glycine platen het aantal deeltjes per vlakke-eenheid N'_{gl} kleiner zijn dan N'_h , daar δ_{gl} grooter ondersteld kan worden dan δ_h ($\delta_h =$ de korte as δ voor hydrochinon).

Daar nu $z = c N \psi(\bar{h}, \lambda)$ en daar \bar{h} en λ voor glycine en hydrochinon gelijk is ondersteld, zal de zwarting voor glycine

z_{gl} kleiner zijn dan die voor hydrochinon z_h bij dezelfde zilverhoeveelheid m .

Nu zal intusschen de agglomeratie, die bij met glycine ontwikkelde platen tot grootere schijnbare korrels aanleiding geeft, voor kleinere zwarting een ander golflengte-effect veroorzaken. Als n.l. de zwarting kleiner wordt zal zich bij de met glycine ontwikkelde platen het zilverdeeltje ten opzichte van dezelfde golflengte meer als een losliggend groot partikel gedragen. De samenwerking der deeltjes wordt geheel anders. Zoodra de zwarting kleiner wordt zal het effect der lichtdiffusie in de laag voor de met hydrochinon ontwikkelde platen nog relatief groot zijn en voor glycineplaten wegvallen.

5°. Zet men de grootheid $\frac{z}{m}$ tegen m uit, dan blijkt ook voor glycine $\frac{z}{m}$ nog van de zilverhoeveelheid m af te hangen, ofschoon de korrel schijnbaar constant van straal is.

6°. Uit een en ander volgt, dat voor de platen, met glycine ontwikkeld, de theorie niet getoetst kan worden, daar de aard en grootte der korrels en de korrelrangschikking onbekend zijn.

TABELLEN.

TABEL I. (Hydrochinon).

Plaat-nummer.	Korrel-doorsnede in μ .	Verhouding van zwarting voor ultrarood en m.g. Ag per 100 c.M ² .	Verhouding van zwarting voor geel en m.g. Ag per 100 c.M ² .	Verhouding van zwarting voor groen en m.g. Ag per 100 c.M ² .
10 A	0.55 uitgeperst	$\frac{2.424}{13.2} = 0.184$	$\frac{2.060}{13.2} = 0.156$	$\frac{2.215}{13.2} = 0.168$
10 B		$\frac{2.482}{14.15} = 0.175$	$\frac{2.144}{14.15} = 0.152$	$\frac{2.381}{14.15} = 0.168$
9 A	0.56 uitgeperst	$\frac{1.787}{9.56} = 0.187$	$\frac{1.483}{9.56} = 0.155$	$\frac{1.636}{9.56} = 0.170$
9 B		1.726	1.483	1.602 ¹⁾
8 A	0.49	$\frac{1.391}{6.60} = 0.211$	$\frac{1.178}{6.32} = 0.178$	$\frac{1.270}{6.60} = 0.192$
8 B		$\frac{1.409}{6.32} = 0.223$	$\frac{1.191}{6.32} = 0.188$	$\frac{1.282}{6.32} = 0.203$
7 A	0.42	$\frac{0.908}{4.31} = 0.211$	$\frac{0.777}{4.31} = 0.180$	$\frac{0.869}{4.31} = 0.202$
7 B		$\frac{0.943}{4.09} = 0.231$	$\frac{0.781}{4.09} = 0.191$	$\frac{0.880}{4.09} = 0.215$
6 A	0.34	$\frac{0.559}{2.51} = 0.223$	$\frac{0.491}{2.51} = 0.196$	$\frac{0.547}{2.51} = 0.218$
6 B		$\frac{0.554}{2.17} = 0.255$	$\frac{0.492}{2.17} = 0.227$	$\frac{0.556}{2.17} = 0.256$
5 A	0.28	$\frac{0.361}{1.70} = 0.212$	$\frac{0.307}{1.70} = 0.181$	$\frac{0.350}{1.70} = 0.206$
5 B		$\frac{0.332}{1.14} = 0.291$	$\frac{0.278}{1.14} = 0.244$	$\frac{0.323}{1.14} = 0.283$

1) Zilverbepaling mislukt.

TABEL I. (Hydrochinon).

Plaat-nummer.	Korrel-doorsnede in μ .	Verhouding van zwarting voor ultrarood en m.g. Ag per 100 c.M ² .	Verhouding van zwarting voor geel en m.g. Ag per 100 c.M ² .	Verhouding van zwarting voor groen en m.g. Ag per 100 c.M ² .
4 A	0.17	$\frac{0.128}{0.532} = 0.241$	$\frac{0.148}{0.532} = 0.279$	$\frac{0.188}{0.532} = 0.354$
4 B		$\frac{0.126}{0.465} = 0.271$	$\frac{0.143}{0.465} = 0.308$	$\frac{0.183}{0.465} = 0.394$
3 A	0.07	$\frac{0.0208}{0.205} = 0.101$	$\frac{0.0485}{0.205} = 0.237$	$\frac{0.0703}{0.205} = 0.343$
3 B		$\frac{0.0248}{0.186} = 0.133$	$\frac{0.0547}{0.186} = 0.294$	$\frac{0.0745}{0.186} = 0.401$
2 A	0.04	$\frac{0.0159}{0.0824} = 0.193$	$\frac{0.0277}{0.0824} = 0.336$	$\frac{0.0364}{0.0824} = 0.442$
2 B		$\frac{0.0182}{0.0980} = 0.186$	$\frac{0.0307}{0.0980} = 0.313$	$\frac{0.0390}{0.0980} = 0.398$

TABEL I. (Hydrochinon).

Plaat-nummer.	Zwarting voor ultrarood.	Zwarting voor zichtbare spectrum.	Zwarting voor geel.	Zwarting voor groen.	Zwarting voor heele spectrum.
1 α	0.0013	0.0110	0.0088	0.0129	0.0025
1 β	0.0042	0.0206	0.0158	0.0206	0.0066 ^s
1 γ	0.0111	0.0361	0.0267	0.0367	0.0130
1 δ	0.0204	0.0542	0.0427	0.0567	0.0238

TABEL II. (Glycine).

Plaat-nummer.	Verhouding van zwarting voor ultra-rood en m.g. Ag per 100 c.M ² .	Verhouding van zwarting voor geel en m.g. Ag per 100 c.M ² .	Verhouding van zwarting voor groen en m.g. Ag per 100 c.M ² .
19 A	$\frac{2.647}{14.6} = 0.181$	$\frac{2.204}{14.6} = 0.151$	$\frac{2.363}{14.6} = 0.162$
19 B	$\frac{2.316}{14.25} = 0.163$	$\frac{2.183}{14.25} = 0.153$	$\frac{2.308}{24.25} = 0.162$
18 A	$\frac{2.059}{11.2} = 0.184$	$\frac{1.756}{11.2} = 0.157$	$\frac{1.879}{11.2} = 0.168$
18 B	$\frac{2.080}{11.65} = 0.170$	$\frac{1.776}{11.65} = 0.152$	$\frac{1.929}{11.65} = 0.166$
17 A	$\frac{1.428}{10.05} = 0.142$	$\frac{1.225}{10.05} = 0.122$	$\frac{1.280}{10.05} = 0.127$
17 B	$\frac{1.408}{9.50} = 0.149$	$\frac{1.208}{9.50} = 0.127$	$\frac{1.279}{9.50} = 0.135$
16 A	$\frac{0.859}{6.86} = 0.125$	$\frac{0.731}{6.86} = 0.107$	$\frac{0.750}{6.86} = 0.100$
16 B	0.874	0.750	0.767 ¹⁾
15 A	$\frac{0.229}{2.29} = 0.100$	$\frac{0.195}{2.29} = 0.085$	$\frac{0.193}{2.29} = 0.084$
15 B	$\frac{0.234}{2.05} = 0.114$	$\frac{0.203}{2.05} = 0.099$	$\frac{0.199}{2.05} = 0.097$
14	$\frac{0.1163}{0.936} = 0.124$	$\frac{0.106}{0.936} = 0.113$	$\frac{0.102}{0.936} = 0.109$
13	$\frac{0.090}{0.855} = 0.105$	$\frac{0.078}{0.855} = 0.091$	$\frac{0.076}{0.855} = 0.089$
12	$\frac{0.0218}{0.330} = 0.066$	$\frac{0.0224}{0.330} = 0.068$	$\frac{0.0212}{0.330} = 0.064$
11	$\frac{0.0203}{0.343} = 0.059$	$\frac{0.0196}{0.343} = 0.057$	$\frac{0.0187}{0.343} = 0.055$

¹⁾ Zilverbepaling mislukt.

TABEL III.

Gemeten korreldoorsneden. (Hydrochinon).

Plaat 10. (uitgeperst).

B. ¹⁾ 0.6, 0.5, 1.2, 0.4, 1.2, 0.2, 0.6, 0.2, 1.1, 0.8, 1.0, 0.2,
0.8, 0.2, 0.6, 0.3, 0.6, 0.1, 0.2, 0.2.D. ¹⁾ 0.7, 0.7, 0.6, 0.8, 0.5, 0.4, 0.4, 0.4, 0.4, 0.3, 0.9, 1.3,
0.5, 0.3, 0.5, 0.6, 0.6, 0.7, 0.4, 0.4.

Plaat 9. (uitgeperst).

B. 0.9, 1.0, 0.2, 0.4, 0.5, 1.2, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 0.3, 0.3,
0.5, 1.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.3, 0.5.D. 0.6, 0.9, 0.6, 0.8, 0.8, 0.5, 0.4, 0.9, 0.5, 0.4, 0.5, 0.6, 0.6,
0.5, 0.4, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 0.5.

Plaat 8.

B. 0.6, 0.5, 0.5, 1.2, 0.5, 0.3, 0.4, 0.6, 0.6, 0.4, 0.6, 0.5, 1.0,
0.4, 0.6, 0.8, 0.8, 0.3, 0.2, 0.3.D. 0.6, 0.3, 0.2, 0.4, 0.4, 0.5, 0.5, 0.5, 0.4, 0.4, 0.4, 0.5, 0.4,
0.4, 0.5, 0.6, 0.3, 0.4, 0.5, 0.5.

Plaat 7.

B. 0.2, 0.5, 0.3, 0.9, 0.4, 0.7, 0.7, 0.6, 0.2, 0.1, 0.2, 1.1, 0.8,
0.3, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.4, 0.4.D. 0.3, 0.3, 0.5, 0.3, 0.4, 0.4, 0.4, 0.3, 0.25, 0.25, 0.6, 0.4,
0.6, 0.4, 0.5, 0.4, 0.3, 0.4, 0.3, 0.25.

Plaat 6.

B. 0.3, 0.8, 0.3, 0.2, 0.3, 0.5, 0.5, 0.3, 0.8, 0.3, 0.1, 0.4, 0.1,
0.2, 0.3, 0.2, 0.6, 0.2, 0.4, 0.3.D. 0.4, 0.15, 0.2, 0.3, 0.3, 0.3, 0.4, 0.4, 0.3, 0.35, 0.25, 0.2,
0.4, 0.4, 0.5, 0.25, 0.4, 0.25, 0.25, 0.4.

¹⁾ De met B geteekende reeksen zijn door Dr. H. C. BURGER, de met D geteekende door mij opgenomen. Het gemiddelde van ieder der 2 reeksen van 20 waarnemingen verschilt, met uitzondering van plaat 4, onderling gemiddeld 10 %. Als eindresultaat is voor iedere plaat steeds het gemiddelde der 40 waarnemingen genomen.

Plaat 5.

- B. 0.2, 0.2, 0.3, 0.4, 0.4, 0.5, 0.1, 0.8, 0.2, 0.2, 0.3, 0.5,
0.5, 0.1, 0.2, 0.4, 0.15, 0.5, 0.1, 0.1.
- D. 0.1, 0.15, 0.2, 0.2, 0.4, 0.5, 0.5, 0.35, 0.2, 0.1, 0.1, 0.25,
0.4, 0.2, 0.2, 0.2, 0.4, 0.4, 0.2, 0.1.

Plaat 4.

- B. 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.05, 0.05, 0.2, 0.1, 0.1, 0.1, 0.3, 0.05,
0.05, 0.1, 0.1, 0.2, 0.05, 0.05, 0.05, 0.1.
- D. 0.3, 0.3, 0.2, 0.2, 0.15, 0.2, 0.15, 0.3, 0.3, 0.3, 0.2, 0.2,
0.3, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.3, 0.2, 0.25.

 TABEL IV.

Reductiefactoren. (Bladz. 36.)

Plaat 10. (Uitgeperst).

2.75, 10.5, 44.8, 225, 1105, 5670, 29100, 151000.

Plaat 9. (Uitgeperst).

2.14, 5.99, 20.2, 74, 292, 1180, 5020, 21750.

Plaat 8.

2.16, 8.00, 37.5, 201, 1125, 6520, 38100, 225000.

Plaat 7.

2.65, 11.3, 61.6, 392, 2380, 16100, 105800, 708000.

Plaat 6.

2.45, 8.91, 44.0, 228, 1230, 6900, 38000, 209000.

Plaat 5.

3.08, 14.55, 95.6, 697, 5400, 40000, 323000, 2600000.

Plaat 4.

2.25, 5.6, 17.6, 51, 152, 590, 1780, 5560.

TABEL V.

 $\phi(\bar{h}, \lambda)$ van formule (19) Bladz. 48.

Plaatnummer.	\bar{h} in μ .	$\lambda = 1.05 \mu$.	$\lambda = 0.59 \mu$.	$\lambda = 0.53 \mu$.
10	0.275	0.175		
9	0.28	0.221		
8	0.245	0.171		
7	0.21	0.171		
6	0.17	0.147	0.262	0.332
5	0.14	0.131	0.247	0.295
— ¹⁾	0.105	0.080	0.179	0.203
4	0.085	0.049	0.129	0.151
— ²⁾	0.06	0.027	0.073	0.088

¹⁾ Als reductiefactoren zijn genomen de gemiddelden van die van plaat 5 en 4.

²⁾ Als reductiefactoren zijn die van plaat 4 gekozen.

SAMENVATTING.

1°. Er is eene methode aangegeven om zwartingen der photographische plaat tot een zwarting van 0.001 te meten voor verschillende goflengten met eene nauwkeurigheid van 0.7% voor de zwartingen van 2.0 tot 0.1 en 3.0% voor de zwartingen van 0.1 tot 0.001.

Gevonden wordt, dat de zwarting der photographische plaat in sterke mate afhangt van de kleur van het instralende licht en dat men dus de plaat bij gebruik als verzwakker eerst moet ijken voor de verschillende kleuren.

2°. De extinctiemeter van MOLL is gebruikt voor de zilveranalyse der photographische plaat. De methode is toegepast van 0.52×10^{-3} tot 158×10^{-3} gram zilver per Liter. De nauwkeurigheid bedraagt gemiddeld 2% voor oplossingen met een gehalte van 158×10^{-3} tot 24.3×10^{-3} gram Ag per Liter en 6% bij een gehalte van 24.3×10^{-3} tot 3.6×10^{-3} gram Ag per Liter.¹⁾ Voor oplossingen met een gehalte kleiner dan 3.6×10^{-3} gram Ag per Liter wordt de fout veel grooter.

3°. De gemiddelde korreldoorsnede der onderzochte platen is bepaald.

4°. De theorie der buiging is op de photographische plaat toegepast. Het is mogelijk kwalitatief de afhankelijkheid van de zwarting der plaat als functie van goflengte, korreldoorsnede en zilverhoeveelheid weer te geven.

¹⁾ De gemiddelde fout der methode wordt grooter door het feit, dat men ze op de photographische plaat toepast. Voor een gewone Ag NO₃ oplossing is de gemiddelde fout 1%, resp. 2% voor concentraties van 158×10^{-3} tot 25×10^{-3} , resp. 25×10^{-3} tot 5×10^{-3} gram Ag per Liter.

STELLINGEN.

I.

De microphotometer van MOLL is te verkiezen boven dien van KOCH.

W. J. H. MOLL. Verslagen Kon. Akad. v. Wet. Dl. 28, blz. 1601—1006.

P. P. KOCH. Ann. der Phys. Bd. 39, 1912, blz. 705—751.

II.

De bewering van TAMMANN (Metallographie, 2e Auflage, 1921, blz. 121—122), dat de metaalkristallen in verschillende richtingen verschillend electricch geleidingsvermogen hebben, is niet voldoende gemotiveerd.

III.

Voor het Stark-effect bij de lijnen-spectra ontbreekt thans nog een vast criterium, dat aangeeft, in welke mate de elementen aan dat effect onderhevig zijn.

W. STEUBING. Vortrag auf der 100^{en} Naturforscher-Versammlung zu Leipzig, 1922.

IV.

Het ware zeer wenschelijk, de gewone spectro-heliographische lijn-opnamen, meer dan tot nu toe geschiedt, aan te vullen door discontinue lijn-opnamen over de geheele oppervlakte der zonneschijf.

V.

De theorie van de ionisatie der eenatomige gassen bij hooge temperatuur, die door MAGH NAD SAHA voor de zonne-atmosfeer ontwikkeld, en door PANNEKOEK op de sterre-atmosferen is uitgebreid, is onjuist.

MAGH NAD SAHA. Phil. Mag. 1920, vol. 40, blz. 472.

A. PANNEKOEK. Bulletin of the astronomical Institutes of the Netherlands. 1922, Juli 7, n. 19.

VI.

De infinitesimaalrekening biedt geen steun aan de Als-ob-theorie van H. VAHINGER.

H. VAHINGER. Die Philosophie des Als-ob. 5e en 6e Aufl. o.a. Hoofdst. XII, XXVI, XXXII, Zweiter Teil, § 22 en 23.

VII.

De uiteenzetting van de beteekenis van experimenteele wetten, hypothesen en theorie, zooals die in vele leerboeken van natuur- en scheikunde wordt gegeven, is niet scherp genoeg.

