



Onderzoek over eenige absorptiespectra

<https://hdl.handle.net/1874/256513>

ONDERZOEK
OVER EENIGE
ABSORPTIESPECTRA.

ANDERSON

RESPECTFULLY

WARRANT

ONDERZOEK

ANNO 1714

ONDERZOEK
OVER EENIGE
ABSORPTIESPECTRA.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde,

AAN

DE HOOGESCHOOL TE UTRECHT,

NA MACTHIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. J. I. DOEDES,

Gewoon Hoogleeraar in de Faculteit der Godgeleerdheid.

MET TOESTEMMING VAN DEN ACADEMISCHEN SENAAAT

EN

VOLGENS BESLUIT DER WIS- EN NATUURKUNDIGE FACULTEIT,

TE VERDEDIGEN

Op Maandag 30 Juni 1873, des namiddags ten 3 ure.

DOOR

Johannes Marinus Hiebendaal,

geboren te 's Hertogenbosch.



GORINCHEM.

H. HORNEER.

1873.

NEW YORK

ABSTRACTS

OF THE

PROCEEDINGS

OF THE

AMERICAN

ASSOCIATION

FOR THE

ADVANCEMENT

OF SCIENCE

AND ART



AAN MIJNE OUDERS.

ВІДПОВІДЬ НА

Het zij mij vergund, een woord van dank te spreken tot U allen, Hoogleeraren in de faculteit der Wis- en Natuurkunde, en U te betuigen, dat het onderwijs, 't welk ik gedurende mijn verblijf aan de Academie van U genoot, steeds op hoogen prijs zal geschat worden.

In 't bijzonder jegens U, Hooggeachte Promotor Dr. P. J. VAN KERCKHOFF gevoel ik mij ten zeerste verplicht.

De hulp mij door U zoo goedgunstig verleend bij mijne studiën, Uwe leiding bij de vervaardiging van mijn proefschrift, gelijk in 't algemeen de belangstelling die ik van Uwe zijde mocht ondervinden, blijven mij eene aangename herinnering.

Neem ook Gij, Hooggeleerde Dr. E. MULDER mijn oprechten dank aan voor de welwillendheid mij steeds betoond.

En Gij, mijne Academievrienden, wier beeld zoo menigmaal voor mijn geest verschijnt en de herinnering aan zoo vele genotvolle oogenblikken herlevendigt, laat ook mij in uw aandenken voortleven.

INLEIDING.

De donkere dwarsstrepen die het zonnenspectrum doorsnijden werden het eerst ontdekt door WOLLASTON, en eenige jaren daarna, onafhankelijk van hem, ook door FRAUNHOFER waargenomen.

Dat zij niet naar den eersten ontdekker maar naar den tweeden onder den naam van Fraunhofersche strepen bekend zijn, is hieraan toe te schrijven dat, deze laatste hare plaats in het spectrum naauwkeurig bepaald en de meest in het oog vallende met alphabetische letters aangeduid heeft.

Het licht door vaste lichamen en vloeistoffen uitgezonden, wanneer deze tot eene hooge temperatuur verhit zijn, prismatisch ontleed wordende, geeft een spectrum waarin deze strepen gemist worden. Anders verhouden zich de gassen in gloeienden toestand; terwijl het onafgebroken spectrum verdwijnt, vertoonen zich op bepaalde plaatsen van onveranderlijke ligging gekleurde lichtstrepen; deze voor elke enkelvoudige stof karakteristieke

strepen zijn door vele waarnemers, met name KIRCHHOFF en BUNSEN, nader onderzocht. Het onderzoek der spectra van deze gloeiende gassen en dampen is bekend onder den naam van spectraalanalyse.

Het onafgebroken spectrum b. v. van de zwevende kooldeeltjes eener vlam, van gloeiend platinadraad enz., wordt aanmerkelijk gewijzigd wanneer tusschen de lichtbron en het prisma gekleurde of zelfs sommige ongekleurde vaste, vloeibare of gasvormige stoffen geplaatst worden. Deze wijziging bestaat meestal dáárin dat de grenzen van het spectrum tot elkander naderen; soms ontstaan er tevens op bepaalde plaatsen donkere smalle strepen, of ook wel bredere, die men banden noemt.

De tusschengeplaatste stof heeft dus een gedeelte van het licht dat op haar viel geabsorbeerd, en het zijn de aldus verkregen spectra die men met den naam van absorptiespectra bestempelt.

Even als bij de gewone spectraalanalyse de natuur der gloeiende gassen ontdekt kan worden, zoo laat zich ook verwachten dat deze absorptieverschijnselen een middel kunnen zijn om den aard der tusschengeplaatste stoffen aan te geven.

Met het oog hierop zijn dan ook sedert geruimen tijd onderzoekingen in het werk gesteld, in den laatsten tijd vooral voor bloed en chlorophyl.

Dat het onderzoek van deze stoffen met ijver ondernomen is, is grootendeels toe te schrijven aan het belang dat hierin voor de physiologie is gelegen. Omtrent anor-

ganische ligchamen zijn er minder onderzoekingen gedaan, evenwel zijn zij niet geheel en al verwaarloosd; de geschiedenis leert dat reeds terstond na de ontdekking der Fraunhofersche strepen in het spectrum omtrent het absorptievermogen van vaste ligchamen, vloeistoffen en gassen of dampen, mededeelingen gedaan zijn.

Het is bekend dat velerlei omstandigheden, als concentratie, temperatuur en oplossingsmiddel, van grooten invloed zijn op de kleur van opgeloste stoffen, en het laat zich verwachten dat hiermede ook verschillen in het spectrum dezer oplossingen gepaard gaan.

Het kwam mij daarom niet onbelangrijk voor de spectra van oplossingen en de veranderingen, die hierin door onderscheidene invloeden kunnen ontstaan, voor eene reeks van ligchamen na te gaan.

Ik heb mij beperkt tot oplossingen van anorganische verbindingen en de veranderingen onderzocht die in de spectra dezer oplossingen ontstaan door:

verschil van het oplossingsmiddel,

„ „ de concentratie,

„ „ „ dikte der laag,

„ „ „ temperatuur,

en door de stoffen die mede in oplossing zijn.

Eene beschrijving mijner waarnemingen heb ik verzameld in het tweede hoofdstuk van dit proefschrift, en heb mij, waar onderzoekingen van anderen voorhanden waren, eene vergelijking hiermede veroorloofd.

Daar waar alleen eene verandering der grenzen van

het spectrum plaats had, heb ik het niet noodig geoordeeld de beschrijving door afbeeldingen te verduidelijken; de drie bijgevoegde platen bevatten de spectra die zich meer door het optreden van banden of strepen onderscheiden, en door de onderzochte invloeden aanmerkelijke wijzigingen ondergaan.

Het eerste hoofdstuk bevat een kort historisch overzicht: ik heb mij ook daar beperkt tot hetgeen meer direct op het onderwerp betrekking had, en tevens hier en daar de oorspronkelijke mededeelingen aangegeven.

De gevolgen die ik gemeend heb uit mijne waarnemingen te mogen trekken, zijn neêrgelegd in het derde hoofdstuk. Gaarne had ik het onderzoek tot een grooter aantal, zoowel organische als anorganische stoffen uitgestrekt, maar gebrek aan tijd heeft mij verhinderd er eene zoodanige uitbreiding aan te geven.

HOOFDSTUK I.

HISTORISCH OVERZIGT.

De eersten die zich met het onderzoek naar de absorptie van licht door gekleurde stoffen hebben bezig gehouden, zijn DAVID BREWSTER en JOHN HERSCHTEL.

BREWSTER zocht door gekleurde media monochromatisch licht te verkrijgen, en in eene verhandeling (1) waarin hij eene monochromatische lamp beschrijft, deelt hij ook iets mede:

- 1^o. over de wijze waarop gekleurde media de verschillende deelen van het spectrum absorberen.
- 2^o. over den invloed die de temperatuur heeft op dit absorptievermogen.

Uit deze verhandeling blijkt, dat reeds Dr. YOUNG (2) in 1803 opgemerkt had dat het licht, hetwelk door een blaauw glas gegaan was, twee roode ruimten liet zien wanneer het door een prisma ontleed werd. BREWSTER vond ook bij eene soort blaauw glas, dat het rood door eene donkere lijn in twee deelen gescheiden werd; bij andere blaauwe glazen ontstond eene andere verhouding in de absorptie: het blaauw en violet was ook te zien. Door

(1) Transactions of the royal Society of Edinburgh. Vol. IX. 1821.

(2) Philosophical Transactions of the Royal Society of London.

vermeerdering van de dikte van het glas verdwenen deze beide laatste en bleef alleen rood over.

Groen gekleurde glazen tastten de beide uiteinden van het spectrum aan, en door vermeerdering der dikte verminderde steeds het blaauw en rood.

Gele glazen absorbeerden alles behalve het rood en geel. Roode glazen deden bij voldoende dikte alles behalve het rood verdwijnen.

Aangaande den invloed der temperatuur nam hij waar, dat voor sommige gekleurde glazen, bij verhooging der temperatuur, de absorptie vermeerderde, terwijl voor andere eene vermindering optrad; wanneer de gewone temperatuur weer verkregen was, kwam de vroegere absorptie ook weer te voorschijn.

Waardoor deze glazen gekleurd waren vinden wij echter nergens aangegeven.

J. F. W. HERSCHEL deelt in hetzelfde deel der *Philosophical Transactions*, naar aanleiding dezer verhandeling van BREWSTER, zijne waarnemingen over dit onderwerp mede.

Hij gebruikte verschillend gekleurde vensterglazen, als ook plantaardige aftreksels, portwijn, ijzerchloride, goudchloride enz., en hij merkt op dat deze allen het violeiteinde van het spectrum buitengewoon absorberen.

Van groene oplossingen van koper, nickel enz., zegt hij dat zij de beide uiteinden van het spectrum wegnemen, het rood met meerder energie indien de tint naar het blaauw overhelt, maar het violet indien de tint naar het geel helt; blaauwe oplossingen van koper laten bij voldoende dikte der laag alleen het violet gedeelte door.

Deze onderzoekingen werden door BREWSTER voortgezet met het doel om hierin eene algemeene methode voor chemische analyse te vinden. De plaats van absorptie

werd aangegeven door de Fraunhofersche lijnen, en hij was op deze manier in staat, zegt hij, om verschillende stoffen te herkennen.

Daar sommige lichamen het spectrum op 2, 3, 4 en zelfs 5 plaatsen aantasten, vond BREWSTER het waarschijnlijk dat het aantal en de intensiteit dezer absorptiestrepen of banden afhangt van het aantal en de natuur der elementen die aan de samenstelling van het ligchaam deelnemen, of hetwelk ongeveer hetzelfde is, dat het de som is van de afzonderlijke werking dier elementen. Een eerste onderzoek oordeelde hij derhalve noodig naar de werking van de elementaire stoffen op het zonnenspectrum; hij bepaalde zich niet tot gekleurde maar nam ook ongekleurde tot onderzoek.

Hij beschrijft (1) de spectra van zwaveldamp, jodiumdamp en van ondersalpetrig zuur. Wanneer het licht door eene laag van de laatste damp gaat, vertoonen zich in het spectrum een groot aantal strepen, in vloeibaren toestand werd een geheel ander spectrum verkregen. Hij zegt in deze verhandeling het volgende:

The points of maximum absorption exhibited a distinct coincidence with some of the principal dark lines in the solar spectrum, and thus indicated that these lines, marked, as it were, weak points of the spectrum, on which the elements of material bodies, whether they existed in the solar atmosphere or in coloured solids and fluids, exercised a particular influence. These actions however, were so indefinite, that, with the exception of the oxalate of chromium and potash, a salt of most remarkable properties, they never appeared in the form of lines or distinct bands. The light which was left shaded into the dark spaces, and therefore, notwith-

(1) Transactions of the Royal Society of Edinburgh. Vol. XII.

standing the general coincidence which I had observed, the phenomena of ordinary absorption could not be identified with those of the definite actions by which the solar lines are produced.

In eene andere verhandeling „On the Colours of natural bodies” (1) vinden wij zijne verhandeling over chlorophylloppingen.

In de Philosophical Transactions of the Royal Society of London 1835, bespreekt BREWSTER de merkwaardige eigenschap van oxalas chromicus et potassae, om eene absorptie uit te oefenen op eene bepaalde roode straal, die in het niterste rood van het spectrum gelegen is. Terwijl hij gekleurde lichamen onderzocht werd dit door hem nog niet waargenomen. Dunne lagen van dit zout in oplossing absorberen reeds de oranje en gele stralen, bij het dikker worden der laag breidt zich deze absorptie naar het violet uit, terwijl ook het violet geabsorbeerd wordt; ten slotte houdt hij een licht in het groen en blaauw over, en ontstaat daarbij de genoemde streep in het rood.

Zijne onderzoekingen omtrent de absorptiespectra gaven BREWSTER aanleiding hierin bezwaren te zien tegen de undulatic-theorie (2). Overeenkomende met de undulatie-theorie, zegt hij, bestaat het licht uit de trillingen van eene buitengewoon ijle elastische stof genaamd aether, die alle ruimte doordringt, en die in het binnenste van alle refractive media aanwezig is, maar met verminderde elasticiteit, zoodat de aether het minst elastisch is in de meest brekende stoffen. Evenals bij het geluid de hoogte van den toon bepaald wordt door de talrijkheid der luchtimpulsies, zoo wordt bij het licht de kleur bepaald

(1) Transactions of the Royal Society of Edinburgh. Vol. XII.

(2) Philosophical Magazine 1833.

door de talrijkheid der aetherimpulsies. Wanneer het licht gaat door een dun plaatje orpiment, is dit licht groenachtig geel, en door het prisma ontleed zien wij dat de violette stralen ontbreken. Hieruit volgt dat de aether in dit dunne plaatje bevat wel door rood, geel en groen licht in trilling kan gebragt worden, terwijl zij absoluut onbewegelijk is voor de trillingen van violet licht. Andere gevallen zijn er waarin de aether alleen trilt voor groen, nog andere waarin dit alleen het geval is voor andere kleuren.

Als een ander voorbeeld haalt hij aan het absorptiespectrum van oxalas chromicus et potassae: in het rood is hier eene donkere streep aanwezig. In het spectrum van ondersalpeterzuur nam hij niet minder dan twee duizend strepen waar, terwijl hetzelfde ligchaam in vloeibaren toestand al die twee duizend deelen doorlaat die het gas terughoudt. De aether in de vloeistof vibreert dus in alle stralen, terwijl de aether in het gas, waarin wij zouden meenen hem in een meer vrijen staat te ontmoeten, niet de eigenschap heeft om de trillingen van deze twee duizend deelen van het witte licht door te laten.

Op deze gronden meent hij dat de absorptieverschijnselen strijden tegen de undulatie-theorie.

In een antwoord op deze verhandeling zegt Prof. AIRY (1): I do not think that absorption is to be considered a necessary part of the theory. It is a sort of extraneous interruption which either leaves the ordinary laws in full vigour, or wholly destroys, not the laws, but that which is the subject of the laws.

Reflexion, refraction, interference, double refraction, polarization, go on with absorption just as if there were

(1) Philosophical Magazine 1833.

no such thing in nature. The supposition of undulation by transversal vibration, the principle of superposition of small vibrations, the assumption that the velocity is different in different media, are necessary in every investigation; the suppositions (whatever they are), that are to account for absorption are necessary only now and then. The former suppositions, in the vast majority of instances, do not require the latter; the latter when wanted must be combined with the former. The considerations seem to point out clearly that absorption requires a supplementary theory; and our only care with optical theories at present must be, that our present assumptions may admit of such a supplement at some future time.

De onderzoekingen van BREWSTER (1) werden door MILLER en DANIEL (Cambridge) uitgebreid ook op andere gekleurde dampen, zooals chloor, jodium en bromium. Tusschen de spectra van jodium en bromium ontdekten zij een zeker parallelisme: het spectrum werd over eene groote uitgebreidheid doorsneden door een aantal lijnen, die op gelijken afstand lagen, en in aantal en ligging in deze twee stoffen overeenkwamen. Deze gelijkheid in de absorptiespectra van lichamen die elkaâr in eigenschappen zoo nabijkwamen, gaf aan MILLER (Londen) aanleiding een aantal andere gekleurde lichamen te onderzoeken. Eene dergelijke overeenkomst, die hij ook bij andere lichamen van gelijke zamenstelling of overeenkomstige eigenschappen meende te ontdekken, vertoonde zich bij zijn onderzoek niet; hij vond ook dat het meeren-deel der gassen en dampen geene strepen in het spectrum vertoonden.

In geen geval van ongekleurde gassen, waaronder

(1) The London and Edinburgh Philosophical Magazine, Vol. XXVII.

elementaire en zamengestelde, nam hij een optreden van lijnen waar.

Het aanwezig zijn van meer kleur was eene aanleiding voor het optreden van banden.

De waarschijnlijke plaatsing der lijnen kan niet afgeleid worden van de kleur van het gas. Bij het groene perchloride van mangaan zijn de strepen het meest overvloedig in het groen, terwijl zij bij de roode dampen van salpetrigzuur in aantal naar het blaauw van het spectrum toenemen.

Enkelvoudige lichamen zoowel als zamengestelde kunnen strepen te voorschijn brengen, en twee enkelvoudige lichamen die ieder afzonderlijk geene strepen bezitten, kunnen in hunne verbindingen deze doen ontstaan. Omgekeerd kunnen de strepen der enkelvoudige lichamen in hunne verbindingen verdwijnen.

Soms kunnen dezelfde lijnen veroorzaakt worden door verschillende oxydatietrappen derzelfde stof, zooals bij de oxyden van chloor het geval is.

De strepen kunnen in aantal en sterkte vermeerderd worden door de dikte der laag te vermeerderen, of door iedere andere oorzaak die de intensiteit der kleur vermeerdert.

Met eene naauwkeurige plaatsbepaling van de grenzen dezer strepen hield MILLER zich niet op.

GLADSTONE bespreekt in zijne verhandeling „On the Use of the Prism in qualitative analysis” (1) de ondergeschikte rol die tot nog toe de kleur der lichamen bij scheikundige analyses bekleed hebben. Hij wijst er op dat de kleuren die met het ongewapende oog niet onderscheiden worden, door middel van het prisma ontleed, groote verschillen vertoonen, en meent dat de chromatische verschijnselen met voordcel in de analyse

(1) The quarterly Journal of the Chemical Society. Vol. X. 79.

gebruikt kunnen worden; deze methode heeft volgens hem een voordeel boven de bestaande, door dat niets verloren gaat of door toevoeging van reagentia verandert of vernietigd wordt, hetwelk van groot belang is bij organische stoffen of kostbare mineralen. Om vergelijkbare resultaten te verkrijgen wenscht hij dat rekening gehouden worde van de sterkte der oplossing en de dikte der lagen; bij zijne onderzoekingen gebruikte hij als lichtbron het zonlicht, zoodat de Fraunhofersche lijnen te gelijk als vaste punten dienen om de plaats van absorptie aan te geven. Hij komt tot het besluit dat lichamen met eene zelfde basis of een zelfde zuur hetzelfde effect op de lichtstralen hebben. De stoffen door hem aan het onderzoek onderworpen zijn :

Chroomzouten.

Cobaltzouten.

Kopferzouten.

IJzerzouten (oxyduul en oxyd).

Chroomzure zouten.

Lakmoes.

Een Nickelzout.

„ Uraanoxyduul zout.

Groen molybdeenchlorid.

Eene bespreking van de spectra door hem verkregen zal in het derde hoofdstuk volgen.

WEISS (1) ging de veranderingen na in de ligging der absorptiestrepen van ondersalpeterzuur door verandering der digtheid, en vond dat door eene vermeerdering hiervan de afstand tusschen de lijnen verminderde; hetzelfde had plaats voor chlorophyll bij grootere concentratie der oplossing in aether; deze veranderingen zijn echter niet voor alle absorptiestrepen dezelfde. De

(1) Phil. Mag. S. 4 vol. XXII.

oorzaak moet volgens hem gezocht worden in eene eenzijdige absorptie die sommige streepen ondergaan naar het violeteinde, wanneer de digtheid toeneemt; dergelijke veranderingen nam hij ook waar in de Fraunhofersche lijnen bij zonsondergang.

Niettegenstaande BREWSTER (1) door 354 lijnen de plaats van absorptie in het spectrum voor een aantal stoffen naauwkeurig trachtte te bepalen, heerscht er in zijne beschrijving eene groote mate van onduidelijkheid. Hij meent hier en daar nieuwe tinten te zien optreden, doch geeft volstrekt geene concentratie aan.

Belangrijk is de „Inversion of the absorption bands in the spectrum of Didymium” door BUNSEN (2). Hij verhitte eene kleine hoeveelheid didymiumoxyd met microcosmic salt, en verkreeg bij bekoeling een amethystkleurig glas, hetwelk de karakteristieke absorptiestrepen der didymiumzouten vertoonde. Als lichtbron gebruikte hij een gloeienden platina draad; de band nabij de Fraunhofersche lijn D was zeer duidelijk. Indien deze parel door eene niet lichtgevende vlam verhit wordt, verbreidt zich deze band zoolang de roodgloei-hitte nog niet verkregen is. Is men eindelijk tot deze temperatuur gekomen, dan vermindert de duisternis van dezen band meer en meer en verdwijnt ten slotte geheel, zich op dezelfde plaats door verschuiving der lichtbron eene breede heldere lijn op een donkeren grond vertoont. Eene dergelijke omkeering nam hij ook voor de andere lijnen waar. Prof. BAHR te Upsala maakte de opmerking dat de zouten der metalen die het yttrium vergezellen, erbium en terbium, absorptiespectra geven, die gemist worden in oplossing van zuivere yttriumverbindingen. Onder deze is er eene van groote intensiteit,

(1) Phil. Mag. S. 4 vol. XXIV.

(2) Phil. Mag. S. 4 vol. XXVIII.

die op dezelfde manier in een helderen band omgezet werd (1).

FEUSSNER ging de verandering in absorptie door temperatuursverandering na (2).

Indigo geeft een band in het rood, het maximum van lichtsterkte ligt in het blaauw, het violeteinde wordt wederom gabsorbeerd. Wanneer deze oplossing gemengd wordt met sulphas cupri, dan verdwijnt terstond de band in het rood, wanneer ten minste geen vrij zuur (zwavelzuur) aanwezig is, want doet men er een druppel zwavelzuur bij dan komt het eerste spectrum weêr voor den dag.

Door toevoeging van bichromas potassae zijn de veranderingen niet zoo groot, alleen breidt zich het groen uit, dus de band wordt aan het violeteinde smaller. Hij onderzoekt de volgende stoffen met betrekking tot de veranderingen bij temperatuurs-verhooging:

IJzerchloride.

Koperchloride.

Zwavelzuur kopperoxyde.

Zwavelzuur kopperoxyd ammoniak.

Dubbel chromzure potasch.

Salpeterzuur nickeloxyduul.

Kobaltchloruur.

Platinachloride.

In al deze gevallen vermindering van absorptie; bij de chloriden meer dan bij de overige zouten. Koperchloride liet bij koking geen licht door.

Merkwaardig is het dat het gedeelte van het spectrum hetwelk het langst zichtbaar blijft bij temperatuurs-verhooging, niet coïncideert met dat hetwelk het laatst verdwijnt, wanneer de dikte der laag vermeerdert, zoodat het punt

(1) LEBIGS Annalen. Aug. 1864.

(2) Phil. Mag. S. 4. vol. XXIX.

van maximum der intensiteit van het spectrum op eene andere plaats valt in de verwarmde stof, als welke ingenomen wordt bij gewone temperatuur.

Het kobaltchloruur gedraagt zich aldus:

Bij gewone temperatuur en geschikte concentratie laat deze oplossing twee lichtbanden zien, waarvan de eene zeer intens is en het geheele rood en geel en een gedeelte groen omvat; de andere, betrekkelijk zwak, is gelegen in het violet. Door verhitting vermindert dit licht in het violet in intensiteit, en 2 absorptie-band, waarvan te voren niets te zien was, verschijnen in het rood. Zij vermeederen snel in breedte, vooral de minst breekbare van de twee, bij verdere verhooging van temperatuur, zoodat, wanneer het kookpunt bereikt is, zij den geheelen helderen band waarin zij verschenen, bedekt hebben, met uitzondering van een klein gedeelte in het uiterste rood.

Om deze verschijnselen te verklaren, zegt hij, is men geneigd aan te nemen dat verhooging van temperatuur eene chemische omzetting veroorzaakt, dat bijv. eenige atomen water gefixeerd of afgegeven worden. Indien dit niet het geval is, dan zouden de veranderingen in absorptie nooit zoo plotseling plaats hebben, maar meer regelmatig.

Deze verschijnselen zijn overigens geheel analoog met die, waargenomen door BREWSTER (1) en anderen met betrekking tot het absorptievermogen van zekere gassen; bij verhooging van temperatuur vermeederen de absorptie-band in aantal en breedte.

MELDE (2) deed eenige onderzoekingen om de vraag op te lossen of de absorptiestrepen, die eene gekleurde

(1) Phil. Mag. S. 3. vol. VIII.

(2) Pogg. Ann. Bd. 124.

vloeistof voor zich op zekere plaatsen geeft, en die bij alle verdunningen met het oorspronkelijke oplossingsmiddel deze ligging van hun eerste optreden tot hunne verdwijning behouden, ook dan op hunne oorspronkelijke plaats blijven, wanneer men de vloeistof met eene of meerdere gekleurde vloeistoffen mengt, zonder dat van eene chemische omzetting sprake kan zijn.

Hij bezigde hiertoe eene ammoniakale carnijnoplossing, eene oplossing van zwavelzuur, koperoxyd, ammoniak en dubbel chroomzure kali. Ieder van deze drie vloeistoffen eerst bij verschillende verdunningsgraden, dan een mengsel van twee en ten slotte een mengsel van drie.

Hij kwam tot het resultaat dat bij mengsels van gekleurde vloeistoffen de absorptiestrepen, die eene stof geeft, niet op dezelfde plaats blijven, maar óf naar den eenen óf naar den anderen kant verschoven kunnen worden.

Bij het onderzoek der absorptiespectra van didymium, erbium en terbium vond DELAFONTAINE dat bij vermeerdering der concentratie meerdere strepen te voorschijn treden. Deze drie verbindingen hebben overigens twee strepen gemeen.

MELDE (1) onderzocht ook nog anilinblauw, fuchsin en pikrinzuur met betrekking tot de veranderingen bij menging en temperatuursverhooging. Het oplossingsmiddel was alcohol. Hij maakte de vloeistoffen zoodanig dat 0,05 gr. der vaste stoffen op 120 CC. alcohol opgelost werden, hierna werden de verdunningen aangebragt. Als lichtbron gebruikte hij de zon, door te zien naar een geolied papier. Het verhitten geschiedde in beker glazen.

Hij doet veel moeite om de resultaten in teekens uit te drukken, de duidelijkheid der beschrijving wint er echter niet bij. Hij waarschuwt verder voor toevoeging van

(1) Pogg. Ann. Bd. 126.

water bij de alcoholische oplossing als verdunningsmiddel, daar hierdoor de absorptie veranderen kan, als ook voor troebel maken met onzuiver water, daar hierdoor verschuiving ontstaan kan.

Troebele media veroorzaken eene absorptie van het violeteinde, welke absorptie door vermeerdering der troebeling toeneemt, zoodat ten slotte het geheele rood verdwijnt.

Hij verdeelt de absorberende stoffen in klassen naar het aantal strepen die zij in het spectrum vertoonen, en vindt even als in zijne vorige verhandeling dat de banden aanmerkelijk gewijzigd kunnen worden.

Ten opzigte van temperatuursverhooging onderzocht hij carmijn, fuchsin, anilinblauw, chroomzure potasch, pikrinzuur en ijzerchlorid. De drie eerste geven geene verandering, zelfs bij koking der vloeistof; bij de drie laatste vermeerderde de absorptie van het blauw naar het rood einde.

Door proeven maakte hij uit dat verdubbeling van laag indentisch is met verdubbeling van concentratie.

In het algemeen:

Gaat men van eene bepaalde dikte der vloeistoflaag en van eene bepaalde verdunning uit, dan is het ten opzigte van het verloop der absorptieverschijnselen hetzelfde of men in eene bepaalde verhouding de verdunning vergroot, of in dezelfde verhouding, bij onveranderde concentratie, de dikte der laag vermindert.

In de Ann. der. Chem. und Pharm. vol. CXXXVII publiceerden BUNSEN en BAHR een stuk „Upon the Compounds of Erbium and Yttrium”, waarin zij aantoonde dat geringe verschillen waargenomen werden in de absorptiespectra van sulphas didymicus, al naar het licht ging door een krystal of door eene oplossing van het zout. Sinds dezen tijd vond BUNSEN (1) dat erbium en didy-

(1) Phil. Mag. S. 4. vol. XXXII.

mium veranderingen in hun spectrum ondergingen, wanneer gepolariseerd licht gebruikt werd, en al naar de gewone of de buitengewone straal door het krystal ging. Hij vond ook dat met meer volkomen spectroscopen wezenlijke verschillen in de spectra der verschillende verbindingen van didymium optraden.

Dat er dikwijls eene groote laag doortrokken moet worden vóór er absorptie in het spectrum zichtbaar wordt, bewijzen de proeven van JANSSEN (1) „on the spectrum of aqueous vapour”. Hij toont aan dat waterdamp donkere lijnen en banden in het spectrum te weeg brengt, indien een lichtstraal door eene voldoende dikke laag gaat.

Bij een spectraalanalytisch onderzoek van vette oliën door Dr. J. MÜLLER (2), vond deze dat dezelfde absorptiestrepen aan meerdere vette oliën gemeen waren; bij nader onderzoek bleek het dat de absorptiestrepen van olijfolie met die van eene oplossing van chlorphyll zamen vielen, en dat zij dus afkomstig zijn van het gehalte hiervan, een bewijs hoe scherp sommige absorptiereacties op kunnen treden.

Van belang is nog eene verhandeling van REYNOLDS „Notes on certain absorption spectra” (3). Hij onderzoekt het spectrum van alizarin, verkregen volgens Prof. ANDERSON door dehydratatie van opiaanzuur; de stof kan, volgens hem, chemisch niet onderscheiden worden van alizarin verkregen uit meekrap; bij vergelijking der spectra onder dezelfde voorwaarde vertoonen zij echter verschillen. Door oplossing van rufigalluszuur in zwavelzuur en andere oplossingsmiddelen, ontstonden andere kleuren en ook andere spectra. Indien de

(1) Phil Mag. 4 vol. XXXII.

(2) DINGLER. Polytechn. Journal. 198.

(3) Chemical News. vol. XVIII.

zwavelzure oplossing voldoende verhit wordt, verdwijnen de absorptiebanden, doch komen bij verkoeling weêr te voorschijn.

Hij bereidde op verschillende wijzen murexid en verkreeg hierbij toch dezelfde spectra. Campêche hout in waterige en in alcoholische oplossing en bij toevoeging van verschillende stoffen, gaf verschillende spectra. Met nog andere aftreksels van houtsoorten verkreeg hij soortgelijke resultaten.

Door onderzoek der spectra van chlorophyll en biliverdin, welk laatste ligchaam door BERZELIUS (1) voor identisch gehouden werd met chlorophyll, meent STOKES tot het resultaat te komen dat zij wezenlijk verschillend zijn, daar zij verschillende spectra geven. Dit onderzoek en dat van REYNOLDTS doen zien hoe men den spectroscop aan kan wenden tot herkenning van verschillende stoffen; dat men bij deze conclusies echter voorzigtig moet zijn, blijkt uit het verschil in spectra dat door verschil van oplossingsmiddel en andere invloeden verkregen wordt.

Hoe de spectroscop aangewend wordt tot onderzoek van vervalschingen van vloeistoffen, kan duidelijk worden uit eene verhandeling van SORBY (2) „Anwendung des Spectroscops zu technischen Untersuchungen und zur Entdeckung von Fälschungen”; hij onderzocht hier wijn, bier, boter, aloë enz.

De schoone onderzoekingen van STOKES, HOPPE en anderen over het spectrum van bloed en de veranderingen die verschillende bijvoegsels hierin te weeg kunnen brengen, zouden om hare uitvoerigheid hier slechts gebrekkig weêr gegeven kunnen worden: ik verwijs slechts naar VIRCHOW'S

(1) Phil. Mag. S. 4. XXVIII.

(2) Polyt. Journ. v. DINGLER 198. 1870.

Archiv, vol. XXIII en Phil. Mag. 4. XXVII. Het is zonder twijfel dat een voortgezet onderzoek voor de physiologie van groote waarde is.

Niet minder geldt dit voor de uitkomsten in den laatsten tijd verkregen door onderzoek der spectra van chlorophyll.

Die van RAUWENHOFF, HAGENBACH en GERLAND in de laatste jaargangen der POGG. Ann. vermeld, hebben over den invloed van het licht op chlorophyll en hare beteekenis voor de plant veel licht verspreid.

Ten slotte moet nog vermeld worden een onlangs verschenen werk van Dr. KARL VIERORDT „Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse”. Door PREIJER (1) was reeds eene poging gedaan om door middel van het absorptiespectrum de quantiteit bloed te bepalen die ergens in eene vloeistof aanwezig is; zijne methode berust niet op meting der lichtsterkte van het absorptiespectrum, maar door te zien bij welke verdunning eene bepaalde kleur in het spectrum te voorschijn treedt; wanneer men te voren de quantiteit bloed bepaald heeft die in eene dergelijke oplossing bevat is, dan kan hieruit tot de hoeveelheid bloed, in de oorspronkelijke vloeistof aanwezig, besloten worden. De methode van VIERORDT berust hierop, dat men de eene helft der spleet van het spectraaltoestel bedekt met het doorschijnende medium, welks lichtabsorberende kracht bepaald moet worden; de andere helft wordt vrij gelaten, zoodat twee spectra ter vergelijking boven elkaar liggen; twee in het oculair der kijker op de plaats der kruisdraden zich bevindende

(1) Ann. der chemie 1866 B. 140 bl. 187.

ondoorzichtige schuivers veroorloven eene volkomene afsluiting van het overige spectrum van het te onderzoeken gedeelte. De lichtsterkte van het zuivere spectrum moet nu verzwakt worden tot die van het absorptie spectrum, hetwelk hij bewerkt door het voorzetten van zwart gemaakte glazen, waarvan de lichtabsorberende kracht bekend is, en door de vernauwing der spleet. Daar ons oog buitengewoon geschikt is om de gelijkheid in intensiteit van twee kleuren te beoordeelen, is deze methode zeer gevoelig; het is dus slechts noodig na te gaan welke absorptie eene vloeistof van een zeker gehalte bloed te weeg brengt; door vergelijking met dergelijke tafels komt men dan snel tot de quantitative analyse der vloeistof. VIERORDT past in genoemd schrift deze methode toe op eenige organische vloeistoffen en onder de anorganische op:

zure chroomzure kali,
neutrale chroomzure kali,
chromaluin,
zwavelz. koperoxyd-ammoniak, en
overmangaanzure potasch.

HOOFDSTUK II.

BESCHRIJVING DER ABSORPTIESPECTRA.

Bij het onderzoek heb ik gebruik gemaakt van een spectroscop uit de fabriek van BROWNING te Londen. Zij bestaat uit een prisma waarvan de brekende hoek $59^{\circ} 49'$ is. Het licht geleverd door eene petroleumvlam drong door eene spleet, die door middel van eene schroef vernaauw den verwijd kon worden, waarin eene buis, in welke eene lens waarvan het brandpunt lag op de plaats der spleet, de lichtstralen parallel op het prisma deed vallen; vóór de spleet kon een prisma geschoven worden zoodat van eene andere petroleumvlam van dezelfde lichtsterkte door totale reflexie op het prisma een spectrum onder het eerste ontstond, en alzoo eene vergelijking met het absorptiespectrum mogelijk was.

Bij de meeste mijner proeven heb ik de wijdte der spleet $\frac{1}{3}$ mm genomen; alleen daar waar eene groote lichtverzwakking ontstond door de tusschengeplaatste vloeistof, werd deze spleetwijdte vergroot.

Het spectrum werd waargenomen door een kijker met eene vergrooting van 6, in het oculair waarvan zich een kruisdraad bevond; zij was bewegelijk op eene horizontale schijf, waarop eene graadverdeling aangebracht was; door middel van een nonius, aan de kijker bevestigd, werden

hierop de graden en minuten afgelezen, nadat door eene schroef de kijker op de schijf was vastgeklemd geworden.

Een zwarte doek, over den geheelen spectroscop geslagen, belette dat diffuus licht op het prisma viel.

Met dezen toestel ontstond door de petroleumvlam een spectrum, hetwelk zich uitstreckte op de verdeling der horizontale schijf van af $53^{\circ} 40'$ (het uiterste rood) tot aan 61° (het uiterste violet), wanneer de breedte der spleet $\frac{1}{8}^{\text{mm}}$ was; de hoogte van het spectrum was ongeveer 1^{cm} . De grenzen van het zonnenspectrum waren bij deze zelfde spleetbreedte $53^{\circ} 12'$ en $62^{\circ} 1'$. De Fraunhofersche strepen B, C, D, door mij in het zonnenspectrum direct bepaald, kwamen overeen met de verdeling $54^{\circ} 10'$, $54^{\circ} 28'$ en $55^{\circ} 10'$; buiten deze bepaalde ik nog de eerste kaliumlijn in het rood op $53^{\circ} 32'$, de lithiumstreep in het rood op $54^{\circ} 20'$, en de streep D in het zonnenspectrum werd geverifieerd door de natriumlijn.

De oplossingen werden geplaatst in een glazen bakje met evenwijdige vlakken op korten afstand van de spleet, de dikte der laag in de rigting der lichtstraal bedroeg 17^{mm} , de breedte loodrecht hierop 29^{mm} ; de dikte der vloeistoflaag kon verminderd worden door twee glazen platen die ieder 7^{mm} dik waren, zoodat de dikte der laag gereduceerd kon worden tot 10^{mm} en 3^{mm} .

Bij het onderzoek der spectra bij verhoogde temperatuur bediende ik mij van een ander glazen bakje, dat door een geslepen stop goed gesloten kon worden, zoodat eene te spoedige verdamping van alcoholische, aetherische enz. oplossingen verhinderd werd.

De dikte der vloeistoflaag in dit bakje was 13^{mm} , het werd geplaatst in een luchtbad waarin twee openingen tot doorlating der lichtstralen.

Bij de proeven werd de temperatuur van het lucht-

bad afgelezen, zoodat waar van temperatuursverhooging sprake is, steeds die van het luchtbad en geenszins die der vloeistof bedoeld wordt. Het was eerst mijn plan deze temperaturen door afzonderlijke proeven te vergelijken met die welke de vloeistof op dat oogenblik bezat; voor sommige oplossingen was dit echter niet te doen, daar ik er eene te kleine hoeveelheid van beschikbaar had. Daar hier toch alleen de verhouding bij temperatuurs-verhooging onderzocht werd, en geenszins die bij eene bepaalde temperatuur, dunkt mij dat dit verzuim niet schaadt.

1. *Absorptiespectrum van IJzerchloride.*

a. *Oplossing in water.*

(Plaat I. fig. 1.)

Tot het onderzoek werden gebruikt:

1^e. het watervrije $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$.

2^e. het waterhoudende $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$.

3^e. " " $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$.

Van deze 3 verbindingen werd het moleculairgewicht, in grammen uitgedrukt, opgelost in 1 Lit. water. De kleuren dezer oplossingen kwamen met elkâar overeen.

De minst breekbare stralen werden bij de verschillende dikten der laag volkomen doorgelaten; de absorptie begon in het groen, en wel op verschillende plaats al naar de concentratie, hetgeen uit de tabel blijkt; bij iedere dikte der laag verliep de absorptie regelmatig naar het violeteinde van het spectrum; in het blaauw ongeveer ontstond eene violette tint, die bij dikkere lagen goed te onderscheiden

was. De volgende tabel geeft de veranderingen in absorptie voor 3 verschillende lagen der vloeistof aan, als ook de verandering door temperatuursverhooging. Het begin van absorptie was het minst scherp te bepalen. De spleetwijdte hierbij $\frac{1}{8}$ mm.

	Temp.	Dikte laag.	Grens roodeinde.	Begin absorptie.	Begin violettetint.	Grens violeteinde.
$\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$	20°	17 ^{mm}	53° 25'	56° —	56° 20'	56° 38'
		10 ^{mm}	53° 23'	56° 5'	56° 39'	56° 51'
		3 ^{mm}	53° 23'	56° 38'	57° 4'	57° 30'
	5°	17 ^{mm}	53° 40'	56° 40'
	40°	13 ^{mm}	53° 23'	56° 40'
	60°	13 ^{mm}	53° 25'	56° 30'
	80°	13 ^{mm}	53° 25'	56° 10'
100°	13 ^{mm}	53° 25'	55° 55'	
$\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ + 6H ₂ O	20°	17 ^{mm}	53° 20'	56° —	56° 32'	56° 48'
		10 ^{mm}	53° 20'	56° 21'	56° 45'	57° 3'
		3 ^{mm}	53° 20'	56° 57'	57° 20'	57° 41'
$\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ + 12H ₂ O	20°	17 ^{mm}	53° 20'	56° 16'	56° 35'	56° 58'
		10 ^{mm}	53° 20'	56° 33'	56° 52'	57° 8'
		3 ^{mm}	53° 23'	56° 51'	57° 18'	57° 42'

In de spectra dezer verbindingen kwamen dus geene banden voor, alleen verplaatsing van het violeteinde. Om de vraag te beantwoorden of dit bij groote concentratie wel het geval zou zijn, maakte ik eene oplossing van $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$, bij gewone temperatuur verzadigd; het spectrum van deze oplossing vertoonde echter slechts in sterkere mate de eigenschappen van het beschrevene, zonder optreden van banden.

De temperatuursverhooging bewerkte hier alleen eene meerdere verplaatsing van het violeteinde. Om te weten of het kristalwater van $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ werkelijk slechts als verdunningswater werkte,

dan wel of deze verbindingen met kristalwater als zoodanig in de oplossing bleven voortbestaan, maakte ik oplossingen der drie verbindingen $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$, $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$, in elke van welke dezelfde hoeveelheid ijzer aanwezig was.

De volgende tabel geeft de grenzen aan van de spectra dezer oplossingen:

	Temp.	Dikte laag.	Grens roodeinde.	Begin absorptie.	Begin violettetint.	Grens violeteinde.
$\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$	20°	17 ^{mm}	53° 25'	56° —	56° 20'	56° 28'
$\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$	20°	17 ^{mm}	53° 20'	56° —	56° 28'	56° 41'
$\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$	20°	17 ^{mm}	53° 10'	56° 8'	56° 30'	56° 42'

Deze getallen stemmen dus vrij wel overeen.

b. Oplossing in Alkool.

(Plaat I. fig. 2).

Van ieder der 3 verbindingen werd het moleculair gewigt, in grammen uitgedrukt, opgelost in 1 liter alkool. In dit spectrum treden 3 banden te voorschijn: de eerste in het rood is scherp geteekend, de tweede en derde band minder; bij dikke lagen was hunne scheiding waar te nemen, bij dunnere lagen versmolten zij meer, terwijl dit dan nog bij de tweede meer het geval was dan bij de derde band; na den derden band vertoont zich het geel onverzwakt, en naarmate de laag dikker was begon de absorptie, die regelmatig tot aan het eind verliep. Van eene violette tint zooals bij de waterige oplossing was hier niets te bespeuren. Bij de achter-eenvolgende vermindering van de dikte der lagen bleven de 1^e, 2^e en 3^e band constant, zooals uit de tabel blijkt:

	Temp.	Dikte laag.	Begin rood.	1 ^e band.	2 ^e band.	3 ^e band.	Begin absorptie aan het violetteinde.	Begin der violette tint.	Einde van het spectrum.	
$\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$	15°	29mm	53° 41'	54° 6'—54° 18'	54° 46'—54° 59'	55° 5'—55° 18'	55° 35'	niet waar te nemen	56° —	
		17mm	53° 26'	54° 3'—54° 18'	54° 47'— —55° 18'	55° 45'	56° 4'	56° 21'	
		10mm	53° 20'	55° —54° 16'	niet te bepalen			55° 58'	56° 17'	56° 33'
		3mm	53° 20'	56° 20'	56° 56'	57° 5'	
$\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ + 6H ₂ O.	15°	29mm	53° 42'	54° 5'—54° 20'	54° 45'—55°	55° 5'—55° 20'	55° 34'	56° —	
		17mm	53° 28'	54° 3'—54° 20'	54° 44'— —55° 20'	55° 49'	56° 6'	56° 20'	
		10mm	53° 20'	54° —54° 17'	56° —	56° 20'	56° 33'	
		3mm	53° 20'	56° 15'	57° 56'	57° 10'	
$\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ + 12H ₂ O.	15°	29mm								
		17mm	53° 20'				55° 45'	56° 7'	56° 21'	
		10mm	53° 20'	Bij 29mm komen de banden te voorschijn ongeveer van gelijke intensiteit als voor $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ en				56° —	56° 24'	56° 42'
		3mm	53° 20'	veer van gelijke intensiteit als voor $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ en $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ + 6H ₂ O bij 3mm.				56° 28'	57° —	57° 20'

Van $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ + 12H₂O werd het moleculair gewigt in grammen opgelost in $\frac{1}{2}$ lit. alcohol; hier kwamen de banden te voorschijn.

16°	17mm	53° 33'	54° —55° 20'	54° 45'—55°	55° 5'—55° 20'	55° 32'	56° —
-----	------	---------	--------------	-------------	----------------	---------	-----------	-------

Uit deze tabel valt terstond in het oog een verschil tusschen de 3 banden en de absorptie aan het violetteinde: terwijl deze evenals bij de oplossing in water bij dunnere lagen steeds verminderde, blijven de plaatsen der 3 banden voor iedere laag constant, alleen vermeerderd hunne lichtintensiteit. In de tabel zijn alleen de grenzen opgegeven der banden, de absorptie klom van beide zijden uit regelmatig tot in het midden. Voor den eersten band was hier volkomen absorptie, voor den 2^{en} en 3^{en} band voor minder dikke lagen steeds minder. De scherpte van den tweeden en derden band verminderde zóó sterk, dat voor sommige dikten der laag de grenzen niet meer bepaald konden worden. Voor 10^{mm} dikte der laag waren zij bij $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ en $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ alleen zichtbaar bij het heên en weder bewegen des kijkers, voor eene laag van 3^{mm} waren zij verdwenen.

Het schijnt dat hier de invloed van het kristalwater ook zichtbaar is, bij de verbinding met $6\text{H}_2\text{O}$ nog niet zoo goed te bespeuren, maar bij die met $12\text{H}_2\text{O}$ waren de banden niet meer te zien reeds bij dikte der laag van 17^{mm}; alleen bij 29^{mm} waren zij flauw waar te nemen.

De oplossing die ik daarop onderzocht van tweemaal meer gehalte $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$, vertoonde weêr de banden op dezelfde plaats als de andere verbindingen. De alcoholische oplossing van $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ (Mol. gew. in gr. op 1 lit.) bij 100°, spleetwijdte $\frac{1}{8}$ ^{mm} en dikte der laag 13^{mm}, gaf tot grens van het rood 53° 50'

	"	"	violet 56° —
bij 15° was gevonden grens	}	van het rood	53° 20'
		"	" " violet 56° 38'

Door temperatuursverhooging was dus hier meerdere absorptie aan het violetteinde, de banden bleven op de-

zelfde plaats, het rood was over het geheel duisterder, dus de banden daardoor minder zichtbaar, alleen het geel bleef helder.

De volgende tabel toont voor de oplossing van $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ mol. gew. in gr. op $\frac{1}{2}$ lit. alkohol, de verandering van het spectrum bij verandering van temperatuur vollediger aan. Spleetwijdte $\frac{1}{8}$ mm.

Temp.	Dikte laag.	Grens roodeinde.	Grens violeteinde.	
5°	13 ^{mm}	53° 48'	56° —	1 ^e band.
20°	Zie vorige tabel.			54° — 54° 20'
40°	13 ^{mm}	53° 40'	56° —	2 ^e band.
60°	"	53° 45'	55° 48'	54° 45' — 54° 55'
80°	"	53° 45'	55° 40'	3 ^e band.
100°	"	53° 40'	55° 35'	55° — 55° 15'

Bij 5° vertoonden zich de strepen met eene sterkte ongeveer overeenkomende met die voor 10^{mm}, tusschen den 1^{en} en 2^{en} band in het rood het meeste licht, zoo ook het geel nog al sterk.

Bij 40° de banden scherper dan bij 20°, vooral het rood tusschen den 1^{en} en 2^{en} band intens, alsook het geel tusschen einde 3^{en} band en begin absorptie in 't groen. De plaats der banden echter dezelfde.

Bij 60° het spectrum zeer verzwakt, het geel grootendeels geabsorbeerd, ook het rood tusschen 1^{en} en 2^{en} band veel minder sterk dan bij 40°. De bepaling van de plaats der 3 banden voor deze temperatuur doet zien dat deze niet veranderd is; vergelijkte die bij 15° in de vorige tabel.

Bij 80° is het spectrum weêr duisterder dan bij 60°; alleen het rood tusschen 1^{en} en 2^{en} band scherp; het geel werd zoodanig geabsorbeerd dat het eind van absorptie van den 3^{en} band moeilijk meer te onderscheiden was.

Bij 100° het geel nog meer geabsorbeerd dan bij 80°; van af het begin van den tweeden band tot aan het einde van het spectrum was bijna één band, waarin de maxima van absorptie van den 2^{en} en 3^{en} band lagen; het rood tusschen den 1^{en} en 2^{en} band werd bij deze verhooging van temperatuur zoo niet in het geheel niet, dan toch zeer weinig verzwakt.

c. Invloed der stoffen die tegelijk in oplossing zijn.

- I. De oplossing van $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ (mol. gew. in gr. op 1 lit. water) werd bij gewone temperatuur verzadigd met $\text{NH}_4 \text{Cl}$: de vloeistof nam hierdoor eene meer donkere kleur aan. Het spectrum werd waargenomen bij gewone temperatuur, spleetwijdte $\frac{5}{8}^{\text{mm}}$ en dikte der laag 17^{mm} , de absorptie begon in het groen en verliep regelmatig.

Grenzen van het spectrum der oplossing, verzadigd met $\text{NH}_4 \text{Cl}$.	Grenzen van het spectrum $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ zonder $\text{NH}_4 \text{Cl}$.
Grens roodeinde 53° 25'	Grens roodeinde 53° 20'
" violeteinde 56° 20'	" violeteinde 56° 48'

Verschil in de grens van het violet 28',
 dus hier vermeerdering van absorptie aan het violeteinde.

- II. De oplossing van $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ in alcohol (mol. gew. in gr. op 1 lit.) bij gewone temperatuur, verzadigd met Ca Cl_2 , de oplossing hierdoor donkerder gekleurd. In het spectrum waren de 3 banden duidelijk, alleen het einde van den 2^{en} en het begin van den 3^{en} niet scherp, het geel zeer intens, alsook het rood tusschen den 1^{en} en 2^{en} band. Dit is mij bij de Ca Cl_2 vrije

oplossing niet zoo voorgekomen; dikte der laag 17^{mm}
spleetwijdte $\frac{1}{3}^{\text{mm}}$.

Grenzen van het spec-
trum met Ca Cl_2 in op-
lossing.

Grens roodeinde $53^{\circ} 40'$
" violeteinde $56^{\circ} 5'$
1^e band $54^{\circ} \quad 54^{\circ} 18'$
2^e " $54^{\circ} 44' \quad 54^{\circ} 55'$
3^e " $55^{\circ} \quad 55^{\circ} 18'$

Grenzen van het spec-
trum zonder Ca Cl_2 in
oplossing.

Grens roodeinde $53^{\circ} 28'$
" violeteinde $56^{\circ} 20'$
1^e band $54^{\circ} 3' \quad 54^{\circ} 20'$
2^e " $54^{\circ} 44' \quad \text{---}$
3^e " $\text{---} \quad \text{---} \quad 55^{\circ} 20'$

In de plaats der banden ontstond dus geene verandering,
het violeteinde werd $23'$ meer verplaatst.

III. De oplossing van $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 12\text{H}_2 \text{O}$ in alcohol
(met gew. in gr. op $\frac{1}{2}$ lit.) bij gewone temp.,
verzadigd met $\text{NH}_4 \text{Cl}$, dikte laag 17^{mm} , spleet-
wijdte $\frac{1}{3}^{\text{mm}}$. Het geel in het spectrum was bijna
geheel verdwenen, met Ca Cl_2 in oplossing was
het geel juist intens; het scheen dat achter den
3^{en} band de absorptie reeds begon; de banden
zwak, alsook het rood tusschen den 1^{en} en 2^{en} band
niet zoo helder als voor de oplossing met Ca Cl_2 .

Grenzen van het spec-
trum met $\text{NH}_4 \text{Cl}$ in op-
lossing.

Grens roodeinde $53^{\circ} 40'$
" violeteinde $55^{\circ} 52'$
1^e band $54^{\circ} \text{---} \quad 54^{\circ} 18'$
2^e " $54^{\circ} 45' \text{---} \text{---}$
3^e " $\text{---} \text{---} \quad 55^{\circ} 16'$

Grenzen van het spec-
trum zonder $\text{NH}_4 \text{Cl}$ in
oplossing.

Grens roodeinde $53^{\circ} 33'$
" violeteinde 56°---
1^e band $54^{\circ} \text{---} \quad 54^{\circ} 20'$
2^e " $54^{\circ} 45' \text{---} \text{---}$
3^e " $\text{---} \text{---} \quad 55^{\circ} 20'$

In de plaats der banden dus geene verandering, alleen
de duisternis op de banden minder; in de grens van
het violeteinde een klein verschil $8'$

3. *Absorptiespectrum van IJzerchloruur.*

Het chloruur werd verkregen door oplossen van ijzervijlsel in zoutzuur bij voldoende overmaat van ijzer; de oplossing, warm gefiltreerd, gaf krystallen die bij 30° snel gedroogd werden.

Van deze krystallen werd het mol. gew., in grammen uitgedrukt, opgelost in $\frac{1}{2}$ lit. water. Na filtratie (er was eene kleine troebeling ontstaan) gaf deze oplossing voor eene dikte der laag van 13^{mm}, bij verschillende temperaturen onderzocht, de volgende absorpties.

Temp.	Grens roodeinde.	Grens violeteinde.
20°	53° 48'	60° 25'
40°	53° 40'	60° 20'
60°	53° 40'	59° 40'
80°	53° 40'	59° 10'
100°	53° 40'	59° —

Eene vergelijking van dit spectrum met dat der petroleumvlam doet zien dat weinig absorptie plaats heeft, alleen in het violet; de bepaling van de grens aldaar viel moeilijk door het weinige licht in die streek, de absorptie begon reeds in het blaauw, dit was vooral het geval bij de temperaturen 20° en 40°, bij 60°, 80° en 100° was de grens van absorptie scherper.

Deze tabel laat ook weér zien dat de absorptie bij hogere temperatuur toeneemt.

Meer geconcentreerde oplossingen die ik onderzocht gaven slechts weinig meer absorptie.

De oplossing in alcohol vertoonde geen verschil met het spectrum der waterige oplossing.

De grenzen dezer alcoholische oplossing heb ik vruchteloos getracht te bepalen; de oplossing werd terstond troebel.

3. *Absorptiespectrum van IJzerbromide.*a. *Oplossing in water.*

2 gr. ijzerbromide werden opgelost in 10 CC. water; de oplossing vertoonde eene lichtgele kleur; in het spectrum treden geen banden op, de absorptie begint in het groen en verloopt van daar af regelmatig; bij dikte der laag 17^{mm} temp. 20° en spleetwijdte $\frac{1}{8}$ ^{mm}

grens roodeinde 53° 40'

" violeteinde 57° 24'

bij dikte der laag van 10^{mm} grens roodeinde 53° 40'

" violeteinde 58° 33'

b. *Oplossing in alcohol.*

2 gr. ijzerbromide opgelost in 10CC. alcohol; de kleur dezer oplossing was, bij doervallend licht, rood. Bij spleetwijdte $\frac{1}{8}$ ^{mm} temp. 20° en dikte der laag 17^{mm} ontstond een spectrum, waarin alleen het rood overgebleven was; op de grens van rood en oranje vertoonde zich een band, achter deze band direct absorptie.

Grens roodeinde 53° 40'

Band { 55° —
55° 10'

Grens violeteinde 55° 20'.

Bij dikte der laag van 10^{mm} breidt het spectrum zich naar het violeteinde uit; behalve de band in het rood blijkt het dat over het geel en oranje ook een meer breede band verspreid is. Hierachter vertoonen zich sporen van het overige gedeelte van het spectrum, de grenzen aldaar konden echter niet bepaald worden. Tusschen den 1^{en} band en dien over het geel en oranje ook absorptie.

Roodcinde $53^{\circ}40'$

Band $\left\{ \begin{array}{l} 55^{\circ} \\ 55^{\circ}10' \end{array} \right\}$ zwak

Begin der 2^e band $55^{\circ}20'$.

Bij dikte der laag van 3^{mm} wordt de kleur der oplossing meer oranje, de band nog even zichtbaar.

Een gedeelte van het groen goed zichtbaar.

Einde van het spectrum $56^{\circ}17'$.

3CC. dezer oplossing verdund met alcohol tot 17CC.; de kleur der oplossing zeer licht geel; in het spectrum, dat bij een dikte der laag van 17^{mm} waargenomen werd, was van den band niets meer te zien; het oranje, geel en groen duidelijk, zelfs een gedeelte van het blaauw zichtbaar. Violeteinde $57^{\circ}50'$.

c. Oplossing in aether.

2 gr. ijzerbromide opgelost in 10CC. aether; de kleur der oplossing was geel; bij een dikte der laag van 13^{mm} vertoonde zich op de grens van rood en oranje weer een zwakke band, waarvan het midden lag op $55^{\circ}5'$, dus op dezelfde plaats als voor de alcoholische oplossing; van het groen was een gedeelte duidelijk, het violeteinde van het spectrum $56^{\circ}40'$.

4. *Absorptiespectrum van zwavelzuur ijzeroxyd.*

Door oplossen van 5 gr. in 10CC. water ontstond een oplossing van donkerroode kleur; de lichtintensiteit in het spectrum dezer oplossing zeer verzwakt; de absorptie scheen in het middelste rood 0, het geel zwak, het groen, hoewel lichtzwak, toch goed zichtbaar, het blaauw volstrekt niet. Een violette tint zooals bij ijzerchloride niet waar te nemen.

De volgende tabel geeft de grenzen van het spectrum aan bij verschillende temperaturen en dikte der laag; spleetwijdte $\frac{1}{8}$ mm.

Temp.	Dikte laag.	Grens roodeinde.	Grens violeteinde.
4°	17 ^{mm}	53° 40'	58° —
16°	29 ^{mm}	53° 45'	57° 30'
	17 ^{mm}	53° 40'	58° 19'
	10 ^{mm}	53° 35'	58° 40'
	3 ^{mm}	53° 26'	59° 30'
55°	17 ^{mm}	53° 40'	57° 42'
80°	"	53° 40'	56° 42'
100°	"	53° 40'	56° 20'
105°	"	53° 40'	56° 10'

bij 3^{mm} dikte der vloeistoflaag werd het blaauw goed zichtbaar; bij de hoogere temperaturen werd het spectrum duister.

Eene latere bepaling gaf:

Temp.	Dikte laag.	Grens roodeinde.	Grens violeteinde.
20°	13 ^{mm}	53° 40'	58° —
40°	"	53° 40'	57° 40'
60°	"	53° 40'	57° 27'
80°	"	53° 40'	57° —
100°	"	53° 40'	56° 40'

Deze beide tabellen geven hier en daar een klein verschil; het is mogelijk dat bij de eerste tabel de spleetwijdte iets grooter geweest is.

Door verhooging van temperatuur hier dus weér meerdere verplaatsing van het violeteinde.

Een andere oplossing van zwavelzuur ijzeroxid van dubbele concentratie, dus 5 gr. op 5CC. water, had een meer donkere kleur, bij dikte der laag 29^{mm} goed door-

schijnend, voor deze dikte der laag bij 20° en spleetwijdte $\frac{1}{8}^{\text{mm}}$, slechts een licht in het rood, het geel verdwenen, aldaar een vuil groene tint.

Grens roodeinde 54° —

“ violet “ $55^\circ 25'$

dikte der laag 17^{mm}

Grens roodeinde $53^\circ 46'$

“ violet “ $57^\circ 18'$

Voor dikte der laag 17^{mm} begon de absorptie in het geel, het groen een groot eind zichtbaar, maar lichtzwak.

Deze oplossing van zwavelzuur ijzeroxyd was bij eene dikte der laag van 3^{mm} slechts weinig gekleurd. 300 verdund tot 1700 vertoonde eene oranjekleur; in dit laatste geval ontstond dan ook veel meer absorptie.

De oplossing van zwavelzuur ijzeroxyd van 5 gr. op 1000 water bij gewone temperatuur verzadigd met $\text{NH}_4 \text{Cl}$. dikte der laag 17^{mm} , spleetwijdte $\frac{1}{8}^{\text{mm}}$.

Grenzen van het spectrum met	Grenzen van het spectrum zonder
$\text{NH}_4 \text{Cl}$. in oplossing.	$\text{NH}_4 \text{Cl}$. in oplossing.
grens roodeinde $53^\circ 40'$	grens roodeinde $53^\circ 40'$
“ violet “ $56^\circ 25'$	“ violet “ $58^\circ 19'$

De absorptie begint direct in het groen, van daar af regelmatig naar het violeteinde toenemende; door het opgelost zijn van $\text{NH}_4 \text{Cl}$. dus, zooals uit de getallen blijkt, het violeteinde zeer verplaatst: $1^\circ 54'$.

5. *Absorptiespectrum van ijzerammoniakaluin.*

Een oplossing van 5 gr. ijzerammoniakaluin in 1000 water had een roode kleur; het spectrum dezer oplossing, bij dikte der laag 13^{mm} , spleetwijdte $\frac{1}{8}^{\text{mm}}$ en temperatuur

20° vertoonde geen banden, alleen het violeteinde verplaatst:

grens roodeinde 53° 40'

„ violet „ 59° —

Bij 160° begint de absorptie direct in het groen, slechts zeer weinig hiervan zichtbaar, de grens rood niet verandert, de grens violet 56° 50'.

Na eenigen tijd op deze temperatuur gestaan te hebben grens violeteinde 56° 10'.

De temperatuursverhooging vergrootte hier dus zeer de verplaatsing van het violeteinde.

6. *Absorptiespectrum van zwavelzuur ijzeroxydruil.*

De oplossing van deze verbinding vertoont weinig kleur; eene oplossing van het mol. gew. in gr. op 1 lit. water gaf een spectrum, dat zoo weinig verschil vertoonde met het spectrum der petroleumvlam, dat ik terstond overging tot eene oplossing verzadigd bij gewone temperatuur. De kleur was lichtgroen. De volgende tabel geeft de mate van absorptie aan. Spleetwijdte $\frac{1}{8}$ mm.

Temp.	Dikte laag.	Grens roodeinde.	Grens violeteinde.
20°	17 ^{mm}	53° 42'	60° 50'
20°	13 ^{mm}	53° 37'	61° —
40°	13 ^{mm}	53° 44'	61° —
60°	13 ^{mm}	53° 40'	60° 50'
80°	13 ^{mm}	53° 40'	60° 40'
100°	13 ^{mm}	53° 40'	60° 30'

Bij 80° en 100° was de absorptie in het blaauw zeer goed zichtbaar, het laatste groen ook reeds gedeeltelijk geabsorbeerd.

Zooals uit de cijfers te zien is, is de absorptie van zwavelzuur ijzeroxyduul gering; bij hoogere temperaturen treedt die aan het violeteinde meer te voorschijn, het roodeinde hierbij niet verplaatst.

7. *Absorptiespectrum van salpeterzuur ijzeroxyd.*

De kleurlooze oplossing van dit zout vertoonde in het spectrum volstrekt geen absorptie; na eenigen tijd verhit te zijn neemt de oplossing eene lichtgroene tint aan en wordt het violeteinde ook een weinig verplaatst.

Deze oplossing van salpeterzuur ijzeroxyd, bij gewone temperatuur verzadigd met KCl, nam een gele kleur aan; in het spectrum vertoonde zich nu, bij dikte der laag 13^{mm} eene absorptie die begon in het groen: 56° 53'. Zij werd het sterkst op 57° 45' en hierachter verspreidde zich nog een eind ver eenig licht over het spectrum uit; de grens van het spectrum aan het violeteinde kon moeilijk bepaald worden. Na eenige verhitting van deze oplossing verdween dit licht en was de grens voor het violeteinde op 57° 10'.

Dezelfde oplossing bij gewone temperatuur verzadigd met Ba Cl₂, nam eveneens een gele kleur aan, het spectrum vertoont een absorptie die begint op 57° —

en de grens violeteinde „ 57° 43'

na korte verhitting komt de grens van het violeteinde te staan op 57° 12'.

De gele kleur, door oplossen van KCl en Ba Cl₂ ontstaan wordt veroorzaakt door de vorming van Fe₂ Cl₆. Wanneer dit nu in alcoholische oplossing verkregen kon worden, zouden zich hierin ook de banden moeten vertoonen, die ook voorkomen in de alcoholische oplossing van Fe₂ Cl₆, wanneer ten minste de verdunning door het aanwezige water bij de gemengde zouten niet te groot is.

Ik nam derhalve een verzadigde oplossing van keukenzout in alcohol en voegde hierbij iets van de opl. van salpeterzuur ijzeroxyd, totdat de gele kleur niet donkerder werd; in het spectrum was bij dikte der vloeistoflaag 13^{mm} alleen het violeteinde geabsorbeerd, terwijl geen banden zichtbaar waren.

grens violeteinde 58°.

Bij eene andere verzadigde oplossing van Ca Cl₂ in alcohol de oplossing van salpeterzuur ijzeroxyd gevoegd, kwamen eveneens geen banden te voorschijn, de grens violeteinde 57° 26'.

Met een meer geconcentreerde oplossing van salpeterzuur ijzeroxyd, gevoegd bij eene verzadigde oplossing van Ca Cl₂ in alcohol, ontstonden bij dikte der laag 13^{mm} nog geen banden in het spectrum, de grens van het violeteinde was hierbij 57°.

8. *Absorptiespectrum van salpeterzuur ijzeroxyduul.*

Deze oplossing van salpeterzuur ijzeroxyduul was verkregen naar het voorschrift van GRAHAM-OTTO door zwa-
velijzer in salpeterzuur op te lossen. De kleur der oplossing groenachtig. In het spectrum ontstond een band in het geel, bovendien werd de grens van het violet verplaatst.
Spleetwijdte $\frac{1}{8}$ mm.

Temp.	Dikte laag.	Grens roodeinde.	Grens violeteinde.	Band in 't geel.
4°	17 ^{mm}	53° 43'	57° 50'	55° — 55° 55'
20°	13 ^{mm}	53° 40'	57° 24'	55° — 55° 55'
40°	13 —	53° 40'	57° 10'	55° — 55° 55'
60°	"	"	57° —	band steeds scherper.
80°	"	"	54° 45' — 55° 40'

De band in het geel was bij 4° niet scherp, ongeveer zooals de cijfers in bovenstaande tabel; het eerste groen was niet geabsorbeerd, de absorptie begon op $56^\circ 25'$, van daar af direct een violette tint tot aan de grens van het violet. Bij de hoogere temperaturen werd de lichtsterkte van het spectrum verzwakt, waarschijnlijk door ontleding der vloeistof. Bij 80° was het spectrum zeer verzwakt, bij vergrooting der spleetwijdte met nog $\frac{1}{8}$ mm verscheen de band tusschen $55^\circ 40'$ en $55^\circ 45'$.

Bij 100° het spectrum nog veel meer verduisterd, de band scherp, alleen in het rood goed licht.

De kleur der oplossing was na deze verwarming rood geworden, dus de vloeistof meer of min ontleed.

I. Deze oplossing van salpeterzuur ijzeroxyduul bij gewone temperatuur verzadigd met $\text{NH}_4 \text{Cl}$.; kleur der oplossing groengeel.

Bij spleetwijdte $\frac{1}{8}$ mm, dikte der laag 17 mm en temperatuur 20° (onder welke omstandigheden ook de volgende oplossingen onderzocht werden) was de band, die in het spectrum der oplossing zonder $\text{NH}_4 \text{Cl}$. zoo duidelijk hoewel niet scherp begrensd optrad, geheel verdwenen; het spectrum was dus op die plaats hersteld. Uit de grens van het violeteinde, vergeleken met die der zuivere oplossing, blijkt dat deze meer naar het roodeinde verplaatst was; de absorptie begon reeds in het groen.

Grenzen van het spectrum	}	Roodeinde $53^\circ 40'$
		Violeteinde $57^\circ 10'$.

II. De oplossing van salpeterzuur ijzeroxyduul bij gewone temperatuur verzadigd met Ca Cl_2 .; kleur der oplossing groengeel. De band in het geel verdwenen.

Grenzen van het spectrum	}	Roodeinde $53^\circ 40'$
		Violeteinde $57^\circ 5'$.

III. De oplossing van salpeterzuur ijzeroxyduul bij

gewone temperatuur verzadigd eerst met Ca Cl_2 ; daarna met $\text{NH}_4 \text{Cl}$, kleur naar 't bruine overhellende, in dunne lagen groen; het scheen dat van $\text{NH}_4 \text{Cl}$, na de verzadiging met Ca Cl_2 nog al opgenomen was. De band verdwenen, het geel duidelijk aanwezig, de lichtsterkte over het geheele spectrum echter verzwakt.

Grenzen van het spectrum $\left\{ \begin{array}{l} \text{Roodeinde } 53^\circ 40' \\ \text{Violeteinde } 56^\circ 20'. \end{array} \right.$

IV. De oplossing van salpeterzuur ijzeroxyduul bij gewone temperatuur verzadigd eerst met $\text{NH}_4 \text{Cl}$, daarna met Ca Cl_2 ; het scheen dat van $\text{NH}_4 \text{Cl}$, weinig meer opgenomen werd; de kleur der oplossing in 't bruine, in dunne laag groen.

Het spectrum veel lichtsterker als van III, de kleur der oplossing dan ook lichter; de band in het geel verdwenen.

Grenzen van het spectrum $\left\{ \begin{array}{l} \text{Roodeinde } 53^\circ 40' \\ \text{Violeteinde } 57^\circ \text{—} \end{array} \right.$

V. Dezelfde oplossing bij gewone temperatuur verzadigd eerst met Ca Cl_2 , daarna met $\text{NH}_4 \text{Cl}$ en eindelijk met Na NO_3 .

Het spectrum was zeer verzwakt, het groen duidelijk, het geel verdwenen.

Grenzen van het spectrum $\left\{ \begin{array}{l} \text{Roodeinde } 53^\circ 40' \\ \text{Violeteinde } 56^\circ 35'. \end{array} \right.$

Vergelijken wij de spectra van deze ijzerverbindingen, dan zien wij, hoewel de kleuren aanmerkelijk verschillen, dat zij allen hierin overeenkomen, dat de minst breekbare stralen van het spectrum volkomen doorgelaten worden.

GLADSTONE (Journal of the Chemical Society 1858, vol. X), onderzocht een reeks van ijzerverbindingen en kwam tot het resultaat dat allen het violeteinde absorbeeren; hij geeft in zijn verhandeling niet aan of ook van ijzer-

chloride alcoholische oplossingen door hem onderzocht werden; hij geeft ook niet aan dat eenige verbinding, die hij onderhanden had, banden vertoonde, zooals door mij bij salpeterzuur ijzeroxyduul en in de alcoholische oplossing van ijzerchloride waargenomen werden. De concentraties van de oplossingen die hij gebruikte vinden wij in zijne verhandeling ook niet vermeld.

9. *Absorptiespectra van mangaanoxyduulzouten.*

De door mij gebruikte mangaanoxyduulverbindingen bezaten allen een zwakke rosakleur; ik onderzocht verscheidene zouten zooals:

Zwavelzuur mangaanoxyduul,
 Salpeterzuur "
 Mangaanchloruur,
 Zwavelzuur mangaanoxyduul en zwavelzure potasch,
 " " " " ammonia,
 Mangaanchloruur en chloorammonium.

De oplossingen dezer zouten in water, en waar het mogelijk was in alcohol, vertoonden bij verschillende concentratie geene verandering in het spectrum; ook niet bij verhoogde temperatuur.

10. *Absorptiespectrum van zwavelzuur mangaanoxyd.*

Een oplossing van 2,5 gr. dezer verbinding in 5CC. water vertoonde een roode kleur; bij eene dikte der laag van 13^{mm}, spleetwijdte $\frac{1}{18}$ mm en temperatuur 20°, was het blaauw, indigo en violet uit het spectrum verdwenen; over dit gedeelte verspreidde zich een graauw licht; de absorptie begon reeds in het groen, de grenzen van het spectrum waren niet veranderd; door verhooging van temperatuur werd geen verandering teweeggebracht.

Deze oplossing bij gewone temperatuur verzadigd met NH₄ Cl., maakt de roode kleur der oplossing plaats voor eene bruine; hierdoor wordt de absorptie verminderd, het groen zeer helder, ook het blaauw te zien, over het verdere gedeelte van het spectrum naar het violeteinde nog een graauw licht;

grens van het violeteinde 58° 58'

door de oplossing van NH₄ Cl. werd dus eene verplaatsing der violette grens teweeggebracht.

Dezelfde oplossing van zwavelzuur mangaanoxyd bij gewone temperatuur, verzadigd met Mg SO₄; de kleur der oplossing lichter, hoewel rood gebleven; in het spectrum vertoonen zich alle kleuren met goede intensiteit, terwijl de grenzen van het spectrum niet verplaatst waren.

De absorptie die zich dus bij de zuivere oplossing van zwavelzuur mangaanoxyd over het blaauw, indigo en violet verspreidde, was dus door het mede in oplossing zijn van Mg SO₄ weggenomen.

11. *Absorptiespectrum van phosphorzuur mangaanoxyd.*

Plaat I, fig. 3.

1,8 gr. phosphorzuur mangaanoxyd opgelost in 5CC.

water vertoonde een zelfde kleur als die van chamaeleon minerale, bij doorvallend licht paars; vóór de verdunning viel slechts weinig licht door, zoodat volstrekt geen spectrum te aanschouwen was.

10CC dezer oplossing verdund met 10CC water gaf een spectrum waarin alleen zichtbaar het rood, op de plaats van het oranje en geel een band, achter deze verspreidde zich over het groen en verdere gedeelte van het spectrum een graauw licht, hetwelk naar het violet minder intens werd.

Deze laatste oplossing nog eens verdund met 10CC water. De grens van het rood onveranderd $53^{\circ} 40'$, de band in 't geel strekte zich uit tusschen $55^{\circ} 10'$ en $56^{\circ} 4'$, de dikte der laag hierbij 13^{mm} , spleetwijdte $\frac{1}{8}^{\text{mm}}$.

Na verhitting der oplossing werd het spectrum duisterder, het begin rood $53^{\circ} 50'$, begin van den band $55^{\circ} 4'$, de andere grens van den band moeilijk te bepalen, het graauwe licht over het groen, blaauw enz. verdwenen, aldaar totale absorptie.

Bij 150° begin rood $54^{\circ} 20'$,
begin der band . . $55^{\circ} —$.

Na eenigen tijd op deze temperatuur verhit te zijn, werd de vloeistof ontleed.

Deze laatste oplossing, nogmaals verdund met 20CC water, vertoonde het spectrum een band die begint in het geel, zich uitstrekt over groen en blaauw, terwijl het violeteinde duidelijk zichtbaar is, over dezen band evenwel een graauw licht.

Bij dikte der laag 13^{mm} , spleetwijdte $\frac{1}{8}^{\text{mm}}$ en temperatuur 20° .

Grens roodeinde $53^{\circ} 40'$,

band $\left\{ \begin{array}{l} 55^{\circ} 26', \\ 59^{\circ} —, \end{array} \right.$

Einde spectrum $61^{\circ} —$.

De band echter niet scherp begrensd.

Bij verdere verdunning verspreidde zich over dezen band meer en meer licht en komen de kleuren te voorschijn.

12. *Absorptiespectrum van overmangaanzure potasch.*

De oplossing van 0,23 gr. overmangaanzure potasch in 50CC. water, liet bij een dikte der vloeistoflaag van 17^{mm} volstrekt geen licht door. Spleetwijdte $\frac{1}{8}$ ^{mm}.

Evenmin bij dikte der laag van 10^{mm}; bij 3^{mm} een spectrum waarin een breede band die zich uitstreckte tusschen de grenzen 55° 23' en 59° 14'; het rood aan de eene en het violet aan de andere zijde zeer lichtzwak; het punt 55° 23' kon met voldoende scherpheid bepaald worden, iets te voren begon reeds de absorptie; 55° 23' geeft de plaats van volkomen absorptie aan; 59° 14' minder scherp te bepalen.

De grenzen van het spectrum zonder overmangaanzure potasch werden bepaald op 53° 40' en 61°; met de oplossing een klein verschil, waarschijnlijk aan het uiterste rood en violet volstrekt geen absorptie en het niet overeenstemmen met de grenzen der petroleumvlam toe te schrijven aan de verminderde lichtintensiteit.

3CC dezer oplossing verdund met 10CC water; van deze oplossing ontstond bij een laag van 17^{mm} dikte hetzelfde spectrum, de lichtintensiteit nog iets zwakker, als voor de vorige oplossing bij 3^{mm}; het licht aan het violeteinde nog zoo zwak, dat een bepaling der grenzen aldaar onmogelijk was; dus bij gewone temperatuur en spleetwijdte $\frac{1}{8}$ ^{mm},

dikte der laag 17 ^{mm}	}	grens roodeinde	53° 40'
		begin van den band in 't rood	55° 20'

dikte der laag 10^{mm} } grens roodeinde $53^{\circ} 40'$
 } begin van den band in 't rood $55^{\circ} 25'$
 het violet en het andere einde van den band nog te zwak
 om te bepalen,

dikte der laag 3^{mm} , grenzen van het spectrum } $53^{\circ} 40'$
 } 61°---
 het rood lichtsterk, het begin der band $55^{\circ} 25'$; de
 band loste zich op in meerdere, de eerste werd zichtbaar,
 het einde van absorptie van den eersten grooten band $58^{\circ} 20'$.

3CC van deze laatste oplossing weêr verdund met
 10CC water, bij een dikte der laag 17^{mm} geen afzonder-
 lijke banden zichtbaar; bij 10^{mm} loste de breede band zich
 op in 5 smallere, waarvan de beide laatsten het zwakst,
 bij 3^{mm} dikte der laag worden de banden zeer verzwakt,
 niet scherp meer.

Voor 13^{mm} de eerste en laatste band afzonderlijk zichtbaar,
 de 3 middelste echter zamengesmolten.

Van de oplossing 0,23 gr. op 50CC. , 2CC. verdund met
 30CC. water, en van deze laatste 10CC. verdund met 10CC.

Deze oplossing gaf het volgende spectrum: dikte der
 laag 13^{mm} , spleetwijdte $\frac{1}{8}^{\text{mm}}$.

	Temp. 20°	40°	80°
1 ^e band	{ $55^{\circ} 30'$ $55^{\circ} 45'$	{ $55^{\circ} 30'$ $55^{\circ} 45'$	{ $55^{\circ} 30'$ $55^{\circ} 45'$
2 ^e "	{ 56°--- $56^{\circ} 14'$	{ 56°--- $56^{\circ} 15'$	{ 56°--- $56^{\circ} 15'$
3 ^e "	{ $56^{\circ} 25'$ $56^{\circ} 45'$	{ $56^{\circ} 25'$ $56^{\circ} 45'$	{ $56^{\circ} 25'$ $56^{\circ} 45'$
4 ^e "	{ 57°--- $57^{\circ} 20'$	{ 57°--- $57^{\circ} 20'$	{ 57°--- $57^{\circ} 20'$
5 ^e "	{ $57^{\circ} 33'$ $57^{\circ} 48'$	{ $57^{\circ} 34'$ $57^{\circ} 50'$	{ $57^{\circ} 33'$ $57^{\circ} 50'$
grens roodeinde $54^{\circ} 40'$, grens violeteinde 61°--- .			

Het spectrum in het rood goed lichtsterk. Een gedeelte van het geel geabsorbeerd door den eersten band; de eerste band niet donker, de tweede en derde meer; de vierde en vijfde, vooral de laatste, moeilijk te bepalen; verhooging van temperatuur bragt hier in de plaats der banden geen verandering teweeg, alleen werd de lichtsterkte over de banden iets vermeerderd.

Deze oplossing verzadigd met salpeterzure potasch; de kleur hierdoor eenigzins verzwakt, zoo ook de absorptie over de banden, deze laatste echter op dezelfde plaats.

De oplossing verzadigd bij gewone temperatuur met $\text{NH}_4 \text{Cl}$; de kleur veranderd in licht rood, de banden nauwelijks zichtbaar, echter op dezelfde plaats.

Met Zn SO_4 en Ca Cl_2 in oplossing verandert de kleur in lichtgeel, de banden verdwenen, alleen het violeteinde een weinig verplaatst.

Dit absorptiespectrum van overmangaanzure potasch stemt geheel overeen met dat door VIERORDT in zijn genoemd werk beschreven.

Eene oplossing van overmangaanzure potasch waargenomen in een dikte der laag van 3^{mm} , daarna 3CC. der oplossing verdund tot 17CC, het spectrum van deze laatste oplossing vertoonde geen verschil met de eerste.

13. *Absorptiespectrum van chroomzuur.*

10 gr. Cr O_3 opgelost in 100CC water.

Deze oplossing geeft een spectrum waarin de groene, blauwe enz. stralen geabsorbeerd zijn.

Bij grootere concentratie wel meer absorptie aan het violeteinde, doch geen optreden van banden.

De kleur der oplossing bij dikkere lagen rood, bij dunnere geelachtig oranje.

Spleetwijdte $\frac{1}{8}$ mm temp. 20°,

dikte der laag	17 ^{mm}	}	grens roodeinde	53° 40'	
			" violet "	56° 12'	
" " "	10 ^{mm}	}	grens roodeinde	53° 40'	
			" violet "	56° 15'	
" " "	3 ^{mm}	}	grens roodeinde	53° 40'	
			" violet "	56° 20'	
dikte der laag	13 ^{mm}	temp.	20°	grens violeeteinde	55° 17'
" " " "	"	"	70°	" "	56° 15'
" " " "	"	"	100°	" "	56° 15'

Dus verdunning noch temperatuursverhooging brengen in het spectrum van chroomzuur veel veranderingen te weeg. Het roodeinde was steeds op dezelfde plaats.

Deze oplossing van chroomzuur bij gewone temperatuur verzadigd met:

1 ^e	NH ₄ Cl	bij diktelaag	13 ^{mm}	grens violeeteinde	56° 3'
2 ^e	Ca Cl ₂	"	"	"	56° 3'
3 ^e	Na ₂ SO ₄	"	"	"	56° 3'

Het roodeinde steeds 53° 40'.

De kleur der oplossing, door het tegelijk in oplossing zijn dezer 3 verbindingen, volstrekt niet veranderd.

14. *Absorptiespectrum van chroomzure potasch.*

9,63 gr. opgelost in 50 CC. water, bevat dus evenveel Cr. als de oplossing van chroomzuur.

Deze oplossing geeft een spectrum, waarin de absorptie begint in het groen en snel in totale absorptie overgaat.

Spleetwijdte $\frac{1}{8}$ mm temp. 20°,

dikte der laag	17 mm	}	grens roodeinde	53° 40'
			"	violet "
"	"	}	grens roodeinde	53° 40'
"	10 "		"	violet "
"	"	}	grens roodeinde	53° 40'
"	3 "		"	violet "

Temperatuursverhooging vermeerderde hier de absorptie slechts in geringe mate.

Deze oplossing van chroomzure potasch bij gewone temperatuur verzadigd met:

1 ^e NH ₄ Cl	bij dikte laag 13 mm,	grens violeteinde	57° 25'
2 ^e Ca Cl ₂	" " " " "	"	57° 25'
3 ^e Na ₂ SO ₄	" " " " "	"	57° 25'

roodeinde steeds op dezelfde plaats.

De kleur der oplossing werd door de bijgevoegde stoffen niet veranderd, die dan ook geen invloed op de absorptie in het spectrum hadden.

15. Absorptiespectrum van dubbelchroomzure potasch.

7,27 gr. dubbelchroomzure potasch, opgelost in 50 CC water, bevat dezelfde hoeveelheid Cr. als 9,63 gr. chroomzure potasch en 10 gr. chroomzuur; kleur der oplossing rood.

Spleetwijdte $\frac{1}{8}$ mm temp. 20°

bij dikte der laag 17 mm begint de absorptie in het groen en gaat snel in totale absorptie over; het rood, oranje en geel volstrekt niet geabsorbeerd:
grens roodeinde 53° 40'
" violet " 56° 25'

bij dikte der laag	10 ^{mm}	}	grens roodeinde	53° 40'
			" violet "	56° 35'
" " " "	3 "	}	grens roodeinde	53° 40'
			" violet "	56° 55'.

16. *Absorptiespectrum van dubbelchromzuur
chloorkalium.*

7,2 gram opgelost in 50 CC. zoutzuur bevat dezelfde hoeveelheid Cr. als 9,63 chromzure potasch; kleur der oplossing iets donkerder dan die van dubbelchromzure potasch.

Spleetwijdte $\frac{1}{8}$ ^{mm}, temp. 20°

dikte der laag 17^{mm}, hetzelfde spectrum als van dubbelchromzure potasch,

grens roodeinde 53° 40'

" violet " 56° 10'

" " " 10 " } grens roodeinde 53° 40'

" " " 56° 15'

" " " 3 " } grens roodeinde 53° 40'

" " " 56° 35'.

17. *Absorptiespectrum van kalichroomaluin.*

3 gr. dezer verbinding opgelost in 25 CC water; de kleur der oplossing violet met rooden en blaauwen gloed, door eene laag van 13^{mm} naar den hemel gezien eene blaauwe kleur, naar sterker verlichte voorwerpen rood, paarsachtig. Bij dikte der laag van 13^{mm}, spleetwijdte $\frac{1}{8}$ ^{mm}, temp. 20°, vertoont het spectrum een helder rood, in het midden waarvan eene donkere streep; naar den kant van het uiterste rood scheen het dat van af deze streep meer licht geabsorbeerd was dan aan den anderen

kant. In het geel, oranje en groen vertoonde zich een breede band, achter dezen band nog een breed eind groen, lichtsterkte zwak, van het blaauw weinig te zien, zoo ook violet niet duidelijk,

grens roodeinde $53^{\circ} 40'$

streep in 't rood $54^{\circ} 27'$

band. $\left. \begin{array}{l} 55^{\circ} 20' \\ 56^{\circ} 20' \end{array} \right\}$

grens violeteinde $59^{\circ} 12'$

bij 60° grens violeteinde $59^{\circ} -$

overigens geene verandering.

Bij 80° begint het rood sterk te verminderen, ook de streep in het rood wordt zwakker, de totale duisternis van den band begint op $54^{\circ} 45'$, terwijl deze bij 20° op $55^{\circ} 28'$ was; het groen vertoont zich helderder, de absorptie aldaar vermindert; de grenzen van den geheelen band trekken zich dus zamen; na eenigen tijd, terwijl de temperatuur steeg, het rood gereduceerd tot eene smalle duistere streep, langzamerhand neemt de oplossing de groene kleur aan, tegelijkertijd wordt het groen in het spectrum minder intens en het einde van den band in 't groen valt op $56^{\circ} 20'$.

Na eenigen tijd het violet verdwenen, de streep in 't rood eveneens; van het rood is nog slechts eene schemering over:

temp. 20° , diktelaag 17^{mm} , $\left\{ \begin{array}{l} \text{grens roodeinde } 53^{\circ} 40' \\ \text{streep in 't rood } 54^{\circ} 27' \end{array} \right.$
 spleetwijdte $\frac{1}{8}^{\text{mm}}$.
 Zie Plaat I, fig. 4. $\left\{ \begin{array}{l} \text{band } \left\{ \begin{array}{l} 54^{\circ} 40' \text{ totale absorptie} \\ 56^{\circ} 24' \text{ der band } 55^{\circ} - \end{array} \right. \\ \text{grens violeteinde } 59^{\circ} - \end{array} \right.$

Dikte der laag 10^{mm} , het spectrum veel helderder, het blaauw wordt duidelijk zichtbaar, geene totale absorptie in den band.

streep $54^{\circ} 27'$,

band $\left\{ \begin{array}{l} 54^{\circ} 45' \text{ deze grenzen niet scherp, de absorptie} \\ 57^{\circ} \text{ —} \hspace{10em} \text{eindigt zeer langzaam.} \end{array} \right.$

Dikte der laag 3^{mm} , de streep verdwenen, op de plaats van den band nog slechts weinig absorptie, geel en oranje niet geheel geabsorbeerd; groen, vooral het meer breekbare, duidelijk, zoo ook blaauw, indigo en violet.

grenzen van het spectrum $\left\{ \begin{array}{l} \text{rood } 53^{\circ} 40' \\ \text{violet } 60^{\circ} 30'. \end{array} \right.$

De oplossing, tot kokens verhit, was bij doorvallend licht helder groen.

Bij 20° , spleetwijdte $\frac{1}{8}^{\text{mm}}$ en dikte der laag 17^{mm} , ver-
toonde het spectrum slechts een licht in het rood en in
't groen, dus één band. (Zie Plaat I, fig. 5).

Grens roodeinde $53^{\circ} 40'$

Band $\left\{ \begin{array}{l} 54^{\circ} 20' \\ 56^{\circ} 35' \end{array} \right.$

Grens violeteinde $58^{\circ} 10'$.

Dikte der laag 10^{mm} . (Plaat I, fig. 6). Het licht in
het rood en groen vermeerderd; in het rood vertoont zich
de streep ongeveer op dezelfde plaats als bij de violette
oplossing:

grens roodeinde $53^{\circ} 40'$

streep in 't rood $\left\{ \begin{array}{l} 54^{\circ} 16' \\ 54^{\circ} 21' \end{array} \right.$

band $\left\{ \begin{array}{l} 54^{\circ} 45' \\ 56^{\circ} 10' \end{array} \right.$

grens violeteinde $58^{\circ} 35'$.

Dikte der laag 3^{mm} . (Plaat I, fig. 7). De kleuren in
het spectrum helder. De streep in 't rood niet meer

zichtbaar. Het oranje, geel en begin van het groen was geabsorbeerd, de band beter zichtbaar dan voor dezelfde dikte der laag bij de violette oplossing. Het laatste groen goed zichtbaar, alsook het blaauw, indigo en een gedeelte violet.

Grens roodeinde $53^{\circ} 40'$

band } $55^{\circ} -$
 } $56^{\circ} 20'$

grens violeteinde $60^{\circ} 12'$.

De violette en groene oplossing verschillen dus in zoo verre, dat de streep in 't rood verplaatst is; de breede band strekt zich ook minder ver in het groen uit bij de groene oplossing.

De violette oplossing van kalichroomaluin bij gewone temperatuur verzadigd met:

1°. $\text{NH}_4 \text{Cl}$, bij diktelaag 13^{mm} , spleetwijdte $\frac{1}{3}^{\text{mm}}$ en temperatuur 20° , is het begin van het rood onveranderd; in het rood op $54^{\circ} 27'$ eene streep (zwak), het oranje, geel en begin van het groen bedekt door een band die zich uitstreckte ongeveer tusschen: $54^{\circ} 50'$ en $56^{\circ} 40'$; deze grenzen echter niet juist aan te geven, daar de absorptie gering was; het daarop volgend groen niet bijzonder helder en een gedeelte blaauw goed zichtbaar,

grens van het violeteinde $59^{\circ} 40'$.

2°. Mg SO_4 . In het spectrum veel meer absorptie dan voor de oplossing met $\text{NH}_4 \text{Cl}$. De streep in het rood scherp begrensd; echter scheen deze verplaatst op $54^{\circ} 20'$; de band die het oranje, geel en groen bedekt ook veel donkerder, op het meest geabsorbeerde gedeelte toch nog geene totale absorptie; grenzen van den band ($54^{\circ} 40'$ en $56^{\circ} 30'$) niet scherp; van het blaauw veel minder te zien dan met $\text{NH}_4 \text{Cl}$ in oplossing,

grens violeteinde $59^{\circ} 5'$.

3e. Na Cl. De streep in het rood gelegen op $54^{\circ} 20'$, de grenzen van den band dezelfde als voor $Mg SO_4$ in oplossing; de absorptie over den band nog iets meer; het groen minder intens, ook de grens van het violeteinde nog wat naar het roodeinde verplaatst,

grens violeteinde $58^{\circ} 50'$.

18. *Absorptiespectrum van ammoniak chroomaluin.*

De oplossing van 2,9 gr. ammoniak chroomaluin bevat evenveel Cr. in 25CC als de oplossing van kalichroomaluin.

De kleur dezer oplossing ook dezelfde als die van kalichroomaluin.

Splcctwijdte $\frac{1}{8}^{mm}$, temperatuur 20° .

Hetzelfde spectrum als kalichroomaluin.

Dikte der laag 17^{mm} :

grens roodeinde.	$53^{\circ} 40'$	
streep in 't rood.	$54^{\circ} 27'$	
band.	} $55^{\circ} 3'$	begin absorptie
totale absorptie		} $56^{\circ} 27'$
grens violeteinde	$59^{\circ} 20'$	

het blaauw goed zichtbaar.

Dikte der laag 10^{mm} . De streep zwakker, dezelfde veranderingen als voor kalichroomaluin, het spectrum verkrijgt meer licht, de band vloeit meer zacht uit,

grens violeteinde $59^{\circ} 40'$.

Dikte der laag 3^{mm} . De streep verdwenen; in het geel en oranje slechts weinig absorptie, de kleuren goed te zien,

grens violeteinde 61° —.

Deze oplossing gekookt, kleur groen, ook na bekoeling; zij geeft hetzelfde spectrum als het overeenkomstige kalium spectrum.

Dikte der laag 17^{mm} :

grens roodeinde	$53^{\circ} 40'$
band	$54^{\circ} 20'$
	$56^{\circ} 10'$
grens violeteinde	$58^{\circ} 10'$

Bij 10^{mm} en 3^{mm} dikte der laag ook weêr overeenkomstige veranderingen; bij 10^{mm} ook eene streep op dezelfde plaats als bij de kaliverbinding, het midden ongeveer $54^{\circ} 20'$.

19. *Absorptiespectrum van azijnzuur chromoxyd.*

a. Oplossing in water.

Eene oplossing van 0,6 gr. op 10CC. water had eene donkergroene kleur; bij spleetwijdte $\frac{1}{4}^{\text{mm}}$, temp. 20° en dikte der laag 17^{mm} bleef van het spectrum slechts weinig licht over in het rood en in het groen; in dit rood bovendien nog eene scherp begrensde absorptiestreep. Zie Plaat I, fig. 8.

Grens roodeinde	$53^{\circ} 40'$
streep in 't rood	$54^{\circ} -$
	$54^{\circ} 3'$
band	$54^{\circ} 18'$
	$58^{\circ} 8'$

De plaats waar de band in het groen ophield was moeilijk te bepalen, $58^{\circ} 8'$ geeft haar dan ook slechts ongeveer aan; want de kruisdraad was niet eens te onderscheiden;

achter dezen band een groen licht, niet zoo breed als het lichte gedeelte in het rood; door het weinige licht aldaar werd de grens van het spectrum aan het violeteinde niet bepaald.

Dikte der laag 10^{mm} . (Plaat I, fig. 9). Eene tweede streep in het rood wordt zichtbaar (eene ware streep) op $55^{\circ} 21'$.

De eerste streep op dezelfde plaats, alleen de grenzen minder scherp.

$$\begin{array}{l} \text{Band} \dots\dots\dots \left\{ \begin{array}{l} 54^{\circ} 20' \\ 56^{\circ} 36' \end{array} \right. \\ \text{grens violeteinde} \quad 57^{\circ} 30' \end{array}$$

Dikte der laag 3^{mm} . (Plaat I, fig. 10). Terwijl het doorvallend licht voor de dikkere lagen rood was, is 't voor deze groen. Twee banden vertoonen zich in het rood en een veel breedere in het geel en een gedeelte groen,

$$\text{grens roodeinde} \quad 53^{\circ} 40'$$

$$\text{1e band} \dots\dots \left\{ \begin{array}{l} 54^{\circ} - \\ 54^{\circ} 12' \end{array} \right.$$

op de grens 54° de meeste absorptie; van daar af verminderende tot $54^{\circ} 12'$.

$$\text{2e band} \dots\dots \left\{ \begin{array}{l} 54^{\circ} 24' \\ 54^{\circ} 38' \end{array} \right.$$

even als in den 1^{en} band de meeste absorptie op $54^{\circ} 24'$; van daar af verminderende.

$$\text{3e band} \dots\dots \left\{ \begin{array}{l} 54^{\circ} 45' \\ 56^{\circ} 27' \end{array} \right.,$$

de grenzen van dezen laatsten band vloeijen langzaam uit. Van af $56^{\circ} 27'$ tot $57^{\circ} 20'$ een helder groen, dat niet geabsorbeerd was; van hier af weër absorptie, die regelmatig tot aan het eind verliep; het blaauw evenwel duidelijk te zien,

$$\text{grens violeteinde} \quad 58^{\circ} 37'.$$

3CC. azijnzuur chromoxyde verdund met water tot 17CC.; het spectrum dezer oplossing vertoonde, vergeleken met dat der oorspronkelijke oplossing, bij dikte der laag 3^{mm} , minder absorptie.

Dezelfde oplossing van azijnzuur chromoxyd, in dikte-laag 13^{mm} , liet slechts eene lichte streep in het rood en in het groen zien, het groen zeer zwak, alle grenzen scherp,

grens roodeinde	$53^{\circ} 40'$
streep.	{ $53^{\circ} 52'$ $53^{\circ} 58'$
band	{ $54^{\circ} 12'$ $56^{\circ} 43'$
grens violeteinde	$57^{\circ} 10'$

Na eene verhitting tot op 150° verspreidde zich over de laatste helft van den band een groen licht, de grenzen van den band, alsook het violeteinde, hadden geene verandering ondergaan. Na langdurige verhitting neemt de duisternis in het rood meer en meer toe; het groen daarentegen wordt helderder.

De oplossing van azijnzuur chromoxyd bij gewone temperatuur, verzadigd met Ca Cl_2 , zie Plaat II fig. 1; het spectrum waargenomen bij dikte der laag 13^{mm} , spleet-wijdte $\frac{1}{8}^{\text{mm}}$ en temp. 20° , loste zich op in meerdere banden, gelijkende op het spectrum der zuivere oplossing bij 3^{mm} dikte der laag; de banden echter zwakker. De 1^e en 2^e band veel zwakker dan die bij 3^{mm} der zuivere oplossing; zij vertoonen de sterkste absorptie naar het roodeinde en vloeijen dan langzaam uit; van den 3^{en} band zijn de grenzen niet scherp, de meeste absorptie in het midden, echter geene totale absorptie, het groen zeer helder en een gedeelte blaauw zichtbaar,

grens roodeinde $53^{\circ} 40'$

1^e band. . . . $\left\{ \begin{array}{l} 53^{\circ} 56' \\ 54^{\circ} 6' \end{array} \right.$

2^e band. . . . $\left\{ \begin{array}{l} 54^{\circ} 18' \\ 54^{\circ} 30' \end{array} \right.$

3^e band. . . . $\left\{ \begin{array}{l} 54^{\circ} 40' \\ 56^{\circ} 15' \end{array} \right.$

grens violeteinde $58^{\circ} 20'$.

De oplossing verzadigd met $\text{NH}_4 \text{Cl}$, de kleur niet zooveel verzwakt als met Ca Cl_2 in oplossing; evenwel veel minder als de oorspronkelijke oplossing; zoodat het spectrum dan ook veel helderder was; het spectrum niet opgelost in 3 banden, de streep in 't rood had zijn stand behouden, de tweede band liep van af $54^{\circ} 12'$ — $56^{\circ} 20'$, dus aan het groene einde teruggetrokken; in het begin van den tweeden band was nog eene zwarte streep te zien, de grens echter niet te bepalen.

Grens violeteinde $57^{\circ} 24'$.

De oplossing verzadigd met Mg SO_4 ; in het spectrum weêr 3 banden zichtbaar, begin van den 1^{en} band in het rood $54^{\circ} 13'$; hij vloeit zeer langzaam uit;

2^e band. . . . $\left\{ \begin{array}{l} 54^{\circ} 18' \\ 54^{\circ} 23' \end{array} \right.$

3^e band. . . . $\left\{ \begin{array}{l} 54^{\circ} 38' \\ 56^{\circ} 15' \end{array} \right.$

grens violeteinde $57^{\circ} 35'$

het rood tussehen den 2^{en} en 3^{en} band zeer duister, de 3^e band loopt in het groen langzaam uit; van het begin van 't rood tot aan den eersten band een duister rood.

b. Oplossing in alcohol.

0,6 gr. azijnzuur chromoxyd opgelost in 10CC alcohol; in het spectrum was, bij eene spleetwijdte van $\frac{1}{3} \text{mm}$,

dikte der laag 13^{mm} en temp. 20°, slechts een zeer zwak licht in het rood en in 't groen, ongeveer even breed; in het rood bovendien nog eene donkere streep.

Deze oplossing verdund met 10CC alcohol, kleur helder lichtgroen, evenwel slechts weinig licht in het spectrum op de plaats van het rood en groen; in het rood de streep duidelijker. De spleetwijdte met $\frac{1}{2}$ ^{mm} vermeerderd, wordt het spectrum helderder, de absorptie over den band verminderd; van het begin van den band scheidt zich een tweede af.

Grens roodeinde . .	53° 40'		
streep in 't rood	} 53° 53'		
		53° 58'	
1 ^e band	} 54° 13' begin absorptie		
		54° 18' totale "	
		54° 25'	
2 ^e band	} 54° 35'		
		56° 8'	
grens violeteinde . .	57° 30'		

Verhooging van temperatuur tot 130° van weinig invloed op het spectrum, op den 1^{en} en 2^{en} band de absorptie iets verminderd; band echter op dezelfde plaats. Het violeteinde was ook iets verplaatst nl. op 70° 20'.

20. *Absorptiespectrum van zwavelzuur chromoxyd.*

2 gr. chromoxydhydraat bij 100° gedroogd en opgelost in zwavelzuur, verhit tot kokens en verdund met water tot 25CC; de kleur dezer oplossing donkergroen, in de petroleumvlam gezien verscheen deze rood.

Spleetwijdte $\frac{1}{8}$ mm, temperatuur 20°.

Dikte der laag 17 mm. Van het spectrum slechts weinig overgebleven, alleen een smal licht in het rood en groen, beide niet intens; in het groen meer licht dan in het rood, de grens van den band in het groen loopt zachter uit dan die in het rood. Voor zoover de lichtsterkte het toeliet te bepalen:

grens roodeinde	53° 40'
band	54° 15'
	57° 3'
grens violeteinde	58° —

Dikte der laag 10 mm. De lichtplaatsen in het rood en groen breidden zich uit, in 't groen meer licht dan in 't rood. In het rood een zwakke smalle band; de grens van den 2^{en} band in 't rood liep veel minder zacht uit dan die in 't groen: hetzelfde met het einde van het spectrum het geval. Een gedeelte blaauw onder violette tint zichtbaar. Over den tweeden band komt reeds eenig licht. (Zie hierbij Plaat II fig. 2).

Grens roodeinde	53° 40'
1 ^e band	54° 20'
(streep)	54° 24'
	54° 40'
2 ^e band	56° 20'
grens violeteinde	58° 37'.

Dikte der laag 3 mm. Over 't geheel de lichtsterkte in het spectrum zeer vermeerderd; van den 1^{en} band in 't rood alleen het midden bepaald; hij was te zeer verzwakt om de grenzen aan te geven; de tweede band ook niet geabsorbeerd; de grenzen vloeijen zeer zacht uit, zoowel in 't rood als in 't groen; het groen zeer helder, het blaauw helder, zelfs een gedeelte violet zichtbaar,

grens roodeinde	53° 40'
1 ^e band	54° 22'
2 ^e band	{ 55° —
	{ 56° —
grens violeteinde	59° 28'.

Dezelfde oplossing van zwavelzuur chromoxyd, bij een dikte der laag 13^{mm} en spleetwijdte $\frac{1}{2}$ ^{mm}, verhit; de totale duisternis, die zich over den band verspreidt, verdwijnt meer en meer; de meeste absorptie had echter nog plaats aan het roodeinde van den band. Door deze verhooging van temperatuur werd het violeteinde ook verplaatst. (Zie Plaat II fig. 3).

De oplossing bij gewone temperatuur verzadigd met NH₄ Cl; de kleur der oplossing werd veel lichter; in het spectrum was het licht dan ook meer uitgebreid; in het rood vertoonde zich een zwakke 1^e band; de tweede band begon in het rood vrij scherp en liep in het groen meer langzaam uit; het groen was helder; ook een gedeelte blaauw zichtbaar. (Zie Plaat II fig. 4).

Grens roodeinde	53° 40'
1 ^e band	{ 54° 5'
	{ 54° 18'
2 ^e band	{ 54° 25'
	{ 55° 58'
grens violeteinde	58° 40'.

De oplossing verzadigd met Mg SO₄; er ontstond hetzelfde spectrum als wanneer NH₄ Cl in oplossing is; evenwel het groen en rood niet zoo intens; de kleur der oplossing was dan ook iets donkerder, de 1^e en 2^e band op dezelfde plaats, het violeteinde 58° —; een klein gedeelte blaauw was zichtbaar.

De oplossing verzadigd met Ca Cl₂; de kleur der oplossing ongeveer als met Mg SO₄ in oplossing; in het

spectrum was de absorptie over het oranje, geel en groen zeer verminderd, zóó zelfs dat de grenzen van den tweeden band niet aan te geven waren; het duisterste gedeelte van den 1^{en} band op $54^{\circ} 5'$, echter onzeker; het groen was zeer helder en het einde van het spectrum lag op 58° .

Het Ca Cl_2 schijnt dus de absorptie over den band het meest te doen verminderen.

21. *Absorptiespectrum van chroomchlorid.*

a. Oplossing in water.

2 gr. chroomoxydhydraat opgelost in zoutzuur, tot kokens verhit en verdund tot 25 CC.; de kleur iets lichter groen dan die van de oplossing in zwavelzuur. Het spectrum vertoonde een licht in 't rood en in 't groen, maar minder intens dan de oplossing van zwavelzuur chroomoxyd.

Spleetwijdte $\frac{1}{8}$ mm temp. 20° .

Dikte der laag 17^{mm} . (Plaat II fig. 7.) De grens van den band in 't groen niet scherp.

Grens roodeinde	$53^{\circ} 40'$
band	$\left. \begin{array}{l} 54^{\circ} 10' \\ 56^{\circ} 30' \end{array} \right\}$
grens violeteinde	$57^{\circ} 45'$

Dikte der laag 10^{mm} (Plaat II fig. 6). De lichtsterkte in 't groen en rood niet zooveel vermeerderd als voor dezelfde vermindering van dikte der laag bij de oplossing van zwavelzuur chroomoxyd.

Het was twijfelachtig of de streep in het rood bestond; $54^{\circ} 17'$ hier aangegeven, wijkt ook af van het midden der streep in het spectrum van zwavelzuur chroomoxyd; de tweede band nog geheel geabsorbeerd; de absorptie eindigt in het groen langzaam,

grens roodeinde	53° 40'
1 ^e band.	54° 17' (twijfelachtig).
2 ^e band.	} 54° 40'
grens violeteinde	58° —.

Dikte der laag 3^{mm} (Plaat II, fig. 7). De lichtsterkte over het geheele spectrum zeer vermeerderd; de 1^e band in het rood niet te zien. Over den tweeden band veel minder absorptie dan voor dezelfde dikte der laag bij de oplossing van zwavelzuur chromoxyd.

grens roodeinde	53° 40'
band	} 55°
grens violeteinde	59° 40'.

Verhooging van temperatuur had hier lang niet die uitwerking als bij het sulphaat; het spectrum bleef over het geheel duister; echter scheen de duisternis over den band iets te verminderen.

De oplossing bij gewone temperatuur verzadigd met NH_4Cl ; de band en het violeteinde op dezelfde plaats; het rood veel helderder, zoo ook het groen; in het rood stond het weêr te betwijfelen of er een band aanwezig was; de absorptie over den band zeer verminderd; nergens totale absorptie.

De oplossing bij gewone temperatuur verzadigd met CaCl_2 ; de kleur der oplossing werd veel lichter, ook de helderheid van het spectrum grooter; in het rood geen twijfelachtige band; over den band weinig absorptie, veel minder vergeleken met de oplossing zonder CaCl_2 ; het groen helder; van het blaauw zeer weinig te zien.

De oplossing bij gewone temperatuur verzadigd met MgSO_4 ; het spectrum vertoont zeer weinig verschil met dat zonder MgSO_4 ; de helderheid slechts weinig vermeerderd.

b. Oplossing in alkohol.

Spleetwijdte $\frac{1}{8}$ mm, diktelaag 13 mm. (Plaat II, fig. 8.)

2 gr. chromoxydhydraat opgelost in zoutzuur, tot droogwordens verdampt en opgelost in 50CC alkohol; de kleur der oplossing lichtgroen; in het spectrum slechts een groen licht, dus groot verschil met de waterige oplossing; van af 55° — 55° 40' eene roode tint,

grens roodeinde 55° —

" violet " 57° 15'.

Verhooging van temperatuur bragt in dit spectrum noch in de helderheid noch in de grenzen eenige verandering te weeg.

22. *Absorptiespectrum van salpeterzuur chromoxyd.*

a. Oplossing in water.

2 gr. chromoxydhydraat opgelost in salpeterzuur en verdund tot 25CC; deze oplossing werd bij verhitting groen; na 2 dagen staans in dikke lagen nog groenachtig, in dunnere lagen violet.

Spleetwijdte $\frac{1}{8}$ mm, temperatuur 20°.

Dikte der laag 17 mm. Eene lichtstreep in 't rood en in 't groen; in 't groen meer licht dan in 't rood; in dit spectrum slechts één band, die de meeste absorptie in het roode einde vertoont en in het groen langzaam uitloopt.

Grens roodeinde 53° 40'

band. { 54° 37'

grens violeteinde 58° —.

Dikte der laag 10^{mm} (Zie Plaat II, fig. 9). De beide lichtstrepen worden grooter, geene streep in het rood.

Grens roodeinde	$53^{\circ}40'$	
band	{	$55^{\circ}—$
		$56^{\circ}25'$
grens violeteinde		$58^{\circ}42'$

Dikte der laag 3^{mm} . De lichtsterkte in het spectrum zeer vermeerderd, de grenzen van den band vloeijen langzaam uit, het blaauw zeer goed zichtbaar.

Grens roodeinde	$53^{\circ}40'$	
band	{	$55^{\circ}5'$
		$56^{\circ}20'$
grens violeteinde		$60^{\circ}10'$

Deze oplossing verhit in eene laag van 13^{mm} ; het rood in het spectrum verduistert eerst, het groen blijft zijne lichtsterkte behouden, bij hoogere temperatuur werd het rood helderder, en de band tusschen rood en groen werd aan het groene eind over een groot deel verlicht, zoodat een meer donkere band in de eerste kwam te liggen op de plaats van het geel; de verhitting werd voortgezet tot 80° , na deze verandering in het licht van den band ontstonden geene andere afwijkingen van het spectrum bij gewone temperatuur.

De oplossing verzadigd met NH_4Cl bij gewone temperatuur, spleetwijdte $\frac{1}{8}^{\text{mm}}$, dikte der laag 13^{mm} . In het spectrum (Zie Plaat II, fig. 10) wordt de lichtsterkte zeer vermeerderd; in het rood eene streep zichtbaar op $54^{\circ}20'$, van hier af tot aan het uiterste rood nog al absorptie, aan den anderen kant een helder rood; de absorptie van den band begint ongeveer $54^{\circ}40'$ en eindigt $56^{\circ}40'$, in het midden nog wel volkomen absorptie, evenwel vloeit de band veel zachter uit dan zonder NH_4Cl in oplossing, een gedeelte blaauw wordt zichtbaar.

De oplossing bij gewone temperatuur verzadigd met Mg SO_4 ; de kleur der oplossing lichter, het spectrum niet zoo lichtsterk als met $\text{NH}_4 \text{Cl}$ in oplossing, de streep in het rood flauw waar te nemen op $54^\circ 20'$, band ongeveer tusschen $54^\circ 30'$ en $56^\circ 30'$, een gedeelte blaauw zichtbaar, violeteinde 58° —.

De oplossing bij gewone temperatuur verzadigd met Ca Cl_2 ; in het spectrum is de streep in 't rood niet waar te nemen, het rood ook veel duisterder dan met $\text{NH}_4 \text{Cl}$ en Mg SO_4 ; de absorptie over den band veel grooter, zoo ook het groen minder helder en van het blaauw niets te bespeuren,

band	}	$54^\circ 37'$
	}	$56^\circ 25'$
grens violeteinde		$57^\circ 45'$

b. Oplossing in alcohol.

0,8 gr. chromoxydhydraat opgelost in salpeterzuur, tot droogwordens verdampt en opgelost in 10CC alcohol; de kleur dezer oplossing was donkergroen en liet geen licht door bij eene dikte der laag van 13^{mm} ; deze oplossing verdund met 10CC alcohol, ontstond een spectrum waarin slechts een licht in 't rood en in 't groen, ook was een gedeelte blaauw zichtbaar; in het rood eene flauwe streep; het helderste rood tusschen $54^\circ 20'$ en $54^\circ 30'$, de band bedekt het oranje, geel en een gedeelte groen, het groen en het gedeelte blaauw dat zichtbaar was, zeer helder,

grens roodeinde	$53^\circ 40'$
streep in 't rood . . .	$54^\circ 20'$ (zwak)
band {	begin absorptie $54^\circ 30'$
	totale { 55° —
	absorptie { $56^\circ 3'$
	einde absorptie $56^\circ 26'$
grens violeteinde	$58^\circ 30'$

Bij verhooging der temperatuur tot 130° verdween de streep in het rood langzamerhand, terwijl de band in het groen zich terugtrok; de grens van het spectrum in het violeteinde onderging geene groote verandering.

De absorptiespectra der chroomzure zouten, door GLADSTONE en VIERORDT beschreven, komen met de hier vermelde overeen. Bij genoemde schrijvers vinden wij niets vermeld aangaande de karakteristieke absorptie in het rood bij de verschillende chroomzouten; dit verwondert ons te meer daar reeds BREWSTER (Historisch overzicht, blz. 9), voor oxalas chromicus et potassae in het rood eene soortgelijke absorptie vond, die, zooals hier uit de beschrijving blijkt, bij alle chroomzouten in meerdere of mindere mate optreedt.

23. *Absorptiespectrum van zwavelzuur nickeloxyduul.*

3 gr. opgelost in 25CC water, kleur der oplossing heldergroen, spleetwijdte $\frac{1}{8}$ mm, temperatuur 20°.

Dikte der laag 17mm. In het spectrum is het uiterste rood geabsorbeerd, van hier af regelmatig afnemende tot in het groen, het violeteinde ook een gedeelte verplaatst:

grens roodeinde 54° 20'

" violet " 60° 20',

dikte der laag 10mm:

grens roodeinde 53° 55'

" violet " 60° 40',

dikte der laag 3mm:

grens roodeinde 53° 45'

" violet " 61° —.

Temperatuursverhooging bragt in dit spectrum volstrekt geene verandering te weeg, ook niet in de grenzen.

Evenmin was eenige verandering te zien na verzadiging der oplossing met Na Cl , Mg SO_4 , Zn SO_4 .

Eene verzadigde oplossing rood, oranje en geel bijna geheel geabsorbeerd, ook het indigo en violet, alleen groen en blaauw niet geabsorbeerd,

17^{mm} rood 55° 10'
violet 59° 20'.

24. *Absorptiespectrum van salpeterzuur nickeloxyduul.*

1,29 gr. salpeterzuur nickeloxyduul opgelost in 10CC water, de kleur der oplossing is lichter dan die van het sulphaat. Spleetwijdte $\frac{1}{8}$ ^{mm}, temperatuur 20°.

Dikte der laag 17^{mm} (Zie Plaat III, fig. 1). Hetzelfde spectrum als voor zwavelzuur nickeloxyduul, geene banden:

grens roodeinde 54° 10'
" violet " 60° 20',

dikte der laag 10^{mm}:

grens roodeinde 53° 58'
" violet " 60° 30',

dikte der laag 3^{mm}:

grens roodeinde 53° 45'
" violet " 61° —.

Verhooging van temperatuur en het mede opgelost zijn van andere stoffen bragten geen verandering te weeg.

De oplossing van dezelfde hoeveelheid salpeterzuur nickeloxyduul in alcohol, geeft eenige veranderingen in het spectrum, vergeleken met dat der waterige oplossing (zie Plaat III, fig. 2); ook verhooging van temperatuur hier geen invloed.

25. *Absorptiespectrum van zwavelzuur nickeloxyduul-ammoniak.*

3 gr. opgelost in 25CC water; de oplossing blaauw. Spleetwijdte $\frac{1}{3}$ mm, temperatuur 20°.

Dikte der laag 17^{mm}. Van het spectrum geabsorbeerd het rood, oranje, geel en een gedeelte groen, van het violet ook een klein gedeelte geabsorbeerd:

grens roodeinde 55° 50'
 " violet " 60° 40'.

Dikte der laag 10^{mm}. Het spectrum breidde zich plotseling naar het roodeinde uit, het geel en oranje bleef meer geabsorbeerd, aldaar vertoonde zich een band, de grenzen gingen echter zeer langzaam in het rood en groen over, en over den geheelen band eene goede hoeveelheid licht verspreid.

Grens roodeinde 53° 48'
 band. } 54° 40'
 } 56° 10'
 grens violeteinde 60° 40'

Dikte der laag 3^{mm}. De band in het geel nog flauw zichtbaar.

Grens roodeinde 53° 50'
 grens violeteinde 61° —

Bij verhooging van temperatuur werd de vloeistof ontleed. Het tegelijk in oplossing zijn van Mg SO₄ geene verandering in het spectrum.

26. *Absorptiespectrum van zwavelzuur kobaltoxyduul.*

1,5 gr. opgelost in 10CC water, kleur der oplossing rood, spleetwijdte $\frac{1}{3}$ mm, temp. 20°.

Dikte der laag 17^{mm}. Rood, geel en oranje helder,

de absorptie begint (zie Plaat III, fig. 3) direct in het groen, verder over het geheele spectrum een graauw licht verspreid, waarin geene kleuren te onderscheiden waren.

Grens roodeinde $53^{\circ}40'$

grens violeteinde $56^{\circ}27'$

Dikte der laag 10^{mm} . Het graauwe licht dat zich bij 10^{mm} over het spectrum verspreidde loste zich op, in zooverre de verschillende kleuren zichtbaar worden, hoewel hunne intensiteit nog zwak. In het groen een band zichtbaar, die zich uitstrekke van af 56° — 58° .

Grens roodeinde $53^{\circ}40'$

grens violeteinde te weinig licht om te bepalen.

Dikte der laag 3^{mm} . De absorptie begint in 't groen ongeveer $56^{\circ}10'$ van daar af regelmatig verloopende, terwijl het einde van het spectrum op $60^{\circ}40'$ gelegen is, dus groen, blaauw en indigo, hoewel lichtsterkte verzwakt, goed zichtbaar.

Eene oplossing van zwavelzuur kobaltoxyduul 3CC, verdund tot 17CC, gaf bij dikte der laag van 17^{mm} een spectrum, waarin minder absorptie was dan in het spectrum der oorspronkelijke oplossing, bij dikte der laag van 3^{mm} .

Bij verhooging der temperatuur tot 150° wordt het geabsorbeerde gedeelte meer verlicht, over het groen blijft nog steeds eenige duisternis verspreid, hoewel de kleur goed te herkennen was; het blaauw, indigo en violet treden meer helder op, het einde spectrum $60^{\circ}40'$. Bij bekoeling der vloeistof verdwijnt weêr het violet, indigo, blaauw en groen. (Zie Plaat III, fig. 4).

De oplossing verzadigd met MgSO_4 veranderde het spectrum in denzelfden zin als bij temperatuursverhooging; het groen het minst helder, het blaauw duidelijk,

einde spectrum $60^{\circ}20'$. Hetzelfde effect, ongeveer in denzelfden graad, werd verkregen door de oplossing te verzadigen met Zn SO_4 .

27. *Absorptiespectrum van kobaltchloruur.*

Eene oplossing van kobaltoxyduulhydraat in zoutzuur, kleur paars, bij verhitting werd zij violet.

Spleetwijdte $\frac{1}{8}$ mm, dikte der laag 13 mm, temp. 20° .

Begin van het rood $55^{\circ}50'$, in het groen een band ongeveer tusschen $55^{\circ}40'$ en $57^{\circ}40'$, deze band echter zwak, het blaauw zichtbaar hoewel weinig licht, de lichtsterkte aan het violeteinde te zwak om dit te bepalen.

Bij verhooging van temperatuur wordt de lichtsterkte achter het begin van absorptie in het groen hoe langer hoe minder; na eenigen tijd verhit te zijn was een groot deel groen en verder het gheele spectrum totaal geabsorbeerd.

Grens roodeinde $53^{\circ}40'$

begin absorptie $55^{\circ}20'$

grens violeteinde $56^{\circ}30'$

Bij deze oplossing eenige druppels sterk zwavelzuur gevoegd, het spectrum bij gewone temperatuur even als het vorige; bij verhitting treedt echter het blaauw duidelijker op (zie Plaat III, fig. 5); in het groen op dezelfde wijze als zonder zwavelzuur de band, evenwel zeer onduidelijk begrensd; bij verdere verhooging van temperatuur wordt het rood steeds zwakker, langzamerhand komen in het rood twee banden te voorschijn, waarvan het midden:

1^e band 55°

2^e band $55^{\circ}15'$

de kleur der oplossing neemt ook eene blaauwe tint aan, de temperatuur der vloeistof 70° .

Na eenigen tijd op deze temperatuur of iets daarboven verhit te hebben het rood bijna geheel verdwenen, en hiermede ook de banden in het rood; de band in het geel en begin groen bleef bestaan, zelfs sterker; het blaauw was niet bijzonder lichtsterk, maar toch veel duidelijker dan bij lagere temperatuur.

De verandering in het spectrum van kobaltchloruur onder den invloed van zwavelzuur bij verhoogde temperatuur, berust waarschijnlijk op het wateronttrekkend vermogen van zwavelzuur; het spectrum komt overeen met dat der alcoholische oplossing door GLADSTONE verkregen.

28. *Absorptiespectrum van goudchlorid.*

3,3 gr. goudchlorid opgelost in 9CC water, kleur der oplossing donkergeel, het spectrum dezer oplossing vertoonde eene absorptie die begon in het groen; rood, geel, oranje en een gedeelte groen zichtbaar.

Spleetwijdte $\frac{1}{8}$ mm, temperatuur 20°.

Dikte der laag	17 ^{mm}	}	grens roodeinde . 53° 40'
			begin absorptie . 56° 16'
			grens violeteinde . 56° 40'
" " "	10 ^{mm}	}	grens roodeinde . 53° 40'
			begin absorptie . 56° 26'
			grens violeteinde . 56° 46'
" " "	3 ^{mm}	}	grens roodeinde . 53° 40'
			begin absorptie . 56° 45'
			grens violeteinde . 57° 15'

In dit spectrum treden dus geene banden op; om te zien of dit soms bij sterke verdunning wél het geval was, werd eene verdunning onderzocht waarbij de grens violet 57° —, echter geen optreden van banden.

Om de verandering door temperatuursverhoging na te gaan, werd de oplossing geplaatst in eene laag van 13^{mm} ; bij deze dikte:

grens roodeinde . . $53^{\circ} 40'$

begin absorptie . . $56^{\circ} 20'$

grens violeteinde. . $56^{\circ} 42'$,

Bij temperatuur 120° begin absorptie . . $56^{\circ} 7'$

grens violeteinde. . $56^{\circ} 35'$;

na eenigen tijd op deze temperatuur gestaan te hebben grens violeteinde $56^{\circ} 30'$, dus verhoging van temperatuur bewerkt eene verplaatsing van het violeteinde naar het roodeinde.

29. *Absorptiespectrum van platinachlorid.*

3,4 gr. platinachlorid opgelost in 10CC water, kleur der oplossing rood, bij doorvallend licht meer oranje
Spleetwijdte $\frac{1}{8}^{\text{mm}}$, temperatuur 20° .

Dikte der laag 17^{mm} . In het spectrum een groot deel van het groen en verder blaauw, indigo en violet totaal geabsorbeerd:

grens roodeinde . $53^{\circ} 40'$

begin absorptie . $55^{\circ} 54'$

totale " . $56^{\circ} 20'$

diktelaag 10^{mm} { grens roodeinde . $53^{\circ} 40'$
begin absorptie. . $56^{\circ} 5'$
totale " . $56^{\circ} 40'$

" 3^{mm} { grens roodeinde . $53^{\circ} 40'$
begin absorptie . $56^{\circ} 25'$
totale " . $57^{\circ} -$

Verhoging van temperatuur had hier eenige meerdere absorptie aan het violeteinde tengevolge.

Door de oplossing te verzadigen met keukenzout werden volstrekt geene veranderingen in het spectrum te weeg gebracht.

30. *Absorptiespectrum van chloorpalladium en van salpeterzuur palladium.*

Eene oplossing van chloorpalladium vertoonde eene donkerroode kleur. In het spectrum het rood niet geabsorbeerd, het geel wel; aldaar eene vuil groene tint, het einde van het spectrum $56^{\circ} 20'$, na eenigen tijd verhit te zijn grens violet $56^{\circ} 6'$, het overige spectrum door temperatuursverhooging geene verandering.

Bij langzame verdunning breidt zich het spectrum steeds naar het violeteinde uit.

Eene oplossing van salpeterzuurpalladium vertoont eene meer oranje kleur; hetzelfde spectrum als van chloorpalladium, de absorptie begint in het groen.

Het violeteinde vertoont zich op $56^{\circ} 40'$.

31. *Absorptiespectrum van zwavelzuur uraanoxyd.*

a. *Oplossing in water.*

1 gr. sulph. uranii opgelost in 10CC, kleur der oplossing geel, spleetw. $\frac{1}{2}$ mm temp. 20° , dikte laag 13 mm.

Het spectrum laat in het blaauw, indigo en violet 3 banden zien, waarvan de 1^e het zwakst en het smalst, terwijl de 2^e en 3^e van ongeveer gelijke sterkte en breedte zijn. (Zie Plaat III, fig. 9.)

Uiterste rood $53^{\circ} 40'$

1^e band . . . $\left\{ \begin{array}{l} 57^{\circ} 32' \\ 57^{\circ} 47' \end{array} \right.$

2^e band . . . $\left\{ \begin{array}{l} 58^{\circ} 3' \\ 58^{\circ} 23' \end{array} \right.$

3^e band . . . $\left\{ \begin{array}{l} 58^{\circ} 40' \\ 59^{\circ} — \end{array} \right.$

uiterste violet $59^{\circ} 25'$

Bij verhooging van temperatuur werden de banden zwakker, zonder echter van omvang te verminderen, de grenzen blijven dezelfde; de 1^e en 3^e band verdwenen bijna geheel, alleen zichtbaar bij het bewegen van den kijker, de middelste was bij gewone temperatuur ook wel de sterkste, de grens van violet werd ook niet verplaatst. Deze oplossing bij gewone temperatuur verzadigd met sulphas sodae, werd het spectrum niet veranderd.

Begin rood $53^{\circ} 40'$

1^e band . . . $\left\{ \begin{array}{l} 57^{\circ} 10' \\ 57^{\circ} 45' \end{array} \right.$

2^e band . . . $\left\{ \begin{array}{l} 58^{\circ} — \\ 58^{\circ} 25' \end{array} \right.$

3^e band . . . $\left\{ \begin{array}{l} 58^{\circ} 40' \\ 59^{\circ} — \end{array} \right.$

einde violet $59^{\circ} 20'$

b. Oplossing in alcohol.

De oplossing van dezelfde hoeveelheid in alcohol geeft volkomen hetzelfde spectrum, de banden op dezelfde plaats, als ook de grenzen van het spectrum (voor dezelfde

dikte der laag en wijdte der spleet). Bij verhitten tot 160° verzwakking der banden, zelfs iets meer dan voor de waterige oplossing.

32. *Absorptiespectrum van zwavelzuur uraanoxyduur.*

Eene oplossing van sulphas uranii in alcohol aan het zonlicht blootgesteld, ontstond eene groene neêrslag, deze uitgewassen en opgelost in sterk zwavelzuur, kleur der oplossing groen.

Temperatuur 20° , spleetwijdte $\frac{1}{2}$ mm, diktelaag 13 mm.

Begin rood . $53^\circ 40'$

1 ^e band	}	$54^\circ 25'$
		$54^\circ 28'$
		$54^\circ 35'$
		$54^\circ 45'$
		$55^\circ —$

2 ^e band	}	$56^\circ 3'$
		$56^\circ 20'$

3 ^e band	}	$57^\circ 20'$
		$57^\circ 40'$
		$58^\circ 23'$
		$59^\circ 45'$

einde violet $61^\circ 20'$

Het spectrum dat hier ontstaat vertoont zich van het uiterste rood af aldus (zie Plaat III, fig. 10):

Tot aan den 1^{en} band enig rood geabsorbeerd, deze 1^e band strekt zich uit tusschen $54^\circ 25'$ en $55^\circ —$; hierin evenwel 2 maxima van absorptie, een 1^e smalle band en een 2^e veel breeder bij volkomen afwezigheid van licht; $54^\circ 28'$ geeft het midden van den 1^{en} smallen aan, de

2^e breeder van af $54^{\circ} 35'$ — $54. 45'$; van af $54^{\circ} 45'$ — 55° nog absorptie, echter veel minder.

De 2^e band in het groen veel zwakker, de grenzen vloeijen zachter uit.

De 3^e band begint langzaam, evenwel verloopt de absorptie snel, het is een breedte: $57^{\circ} 20'$ — $58^{\circ} 23'$, hierin evenwel nog een donkerder band van $57^{\circ} 20'$ — $57^{\circ} 40'$; hierachter wordt het violet duidelijk, echter bij $59^{\circ} 45'$ plotseling afgebroken, en verder tot $61^{\circ} 20'$ een meer graauw licht.

Bij verdunning de absorptie ook veel minder, het absoluut duister in den 1^{en} band verdwenen, ook de absorptie achter $54^{\circ} 45'$ weg. De 2^e band zelfs moeijelijk waar te nemen, zoo ook met het overige.

Bij temperatuur 150° verzwakking der absorptieplaatsen over het geheele spectrum, geene verandering in de grens der banden.

Eene vergelijking van dit spectrum met dat door GLADSTONE verkregen is niet wel mogelijk: hij geeft geene beschrijving; zoover uit de afbeelding te zien is, blijkt geene overeenstemming.

33. *Absorptiespectrum van salpetersuur uraanoxyd.*

a. Oplossing in water.

De oplossing van 1 gr. in 10CC gaf onduidelijke banden.

2 gr. nitr. uranii opgelost in 10CC.

Spleetwijdte $\frac{1}{2}$ ^{mm}, dikte laag 13^{mm}, temp. 20'.

Het spectrum vertoont bij oplossing van 1 gr. in 10CC een spectrum waarin in het blaauw slechts zeer zwak, bij heen en weder bewegen van den kijker 2 strepen zichtbaar zijn. (Zie Plaat III, fig. 6).

Bij oplossing van 2 gr. in 10CC twee banden duidelijker, waarvan de grenzen hier aangegeven:

grens roodeinde	53° 40'
1 ^e band. . . .	} 57° 40'
2 ^e band. . . .	} 58° 15'
einde spectrum	59° 40'.

Bij verhooging der temp. tot 160° de banden volstrekt niet veranderd, ook niet in lichtsterkte, alleen de grens violet iets verplaatst: 59° 20'.

b. Oplossing in aether.

1 gr. salpeterzuur uraanoxyd opgelost in 10CC aether; kleur der oplossing geel.

Het spectrum vertoont duidelijk 3 banden, een in het blaauw, een tweeden op de grens blaauw en een derden in het violet; de lichtruimte tusschen de banden is meer intens dan voor de waterige oplossingen. (Zie Plaat III, fig. 8).

Begin rood	53° 40'
1 ^e band .	} 57° 50'
2 ^e band .	} 58° 22'
3 ^e band .	} 59°
einde violet	59° 50'

Bij verhooging van temperatuur werden de banden zwakker, veel meer dan voor waterige oplossingen, bij 80° waren ze bijna geheel verdwenen, alleen nog te zien bij beweging van den kijker.

e. Oplossing in alkohol.

1 gr. nitras uranii opgelost in 10CC alkohol; kleur der oplossing geel.

Het spectrum vertoont de twee eerste banden zeer zwak, zoodat de grenzen hiervoor aangegeven zeer onnaauwkeurig zijn; van den derden band eene kleine schemering te zien; geene quaestie van bepaling der grenzen. (Zie Plaat III, fig. 7).

Begln rood. . .	53° 40'
1e band. . . .	} 57° 42'
2e band. . . .	} 58° 20'
grens violeteinde	59° 55'

Bij verhoogde temperatuur dezelfde veranderingen als voor de vorige oplossingen.

11. *Absorptiespectrum van azijnzuur uraanoxyd.*

1 gr. azijnzuur uraanoxyd opgelost in 10CC water; deze hoeveelheid loste niet geheel en al op, de kleur der oplossing geel. In het spectrum rood, geel, oranje en groen duidelijk; in het blaauw, bij beweging van den kijker, zeer onduidelijk een paar banden (?),

grens roodeinde	53° 40'
" violet "	58° 45'

Bij 57° 50' begint plotseling de absorptie, die ongeveer over de verdere lengte van het spectrum tot aan de grens violet gelijk blijft.

Bij 120° grens violeteinde	58° 40'
" 160° " " "	58° 30'

bij deze verhooging der temperatuur geene veranderingen.

4. *Absorptiespectrum van chloormolybdeen.*

De oplossing van chloormolybdeen in zoutzuur laat alleen bij sterke verdunning licht door; kleur der oplossing intensief blaauw.

Deze oplossing schijnt op alle kleuren van het spectrum in dezelfde mate absorberend te werken; bij eene verdunning, waarbij de kleur der oplossing lichtblaauw, waren alle kleuren aanwezig hoewel minder intens, de grenzen ook een weinig verplaatst.

Rood 54° —

violet 60° 40'

Het blaauw treedt in het spectrum niet meer op dan de andere kleuren, want bij eene zekere concentratie was het blaauw niet te zien, terwijl rood en groen zeer duidelijk.

Bij verhooging van temperatuur het rood, geel en oranje totaal geabsorbeerd, de vloeistof ook meer blaauw.

Na eenigen tijd verhit te hebben komt het rood weér te voorschijn, de kleur der oplossing wordt lichter, de vloeistof schijnt ontleed te zijn.

Het spectrum, dat bij verhitting ontstaat, komt overeen met dat door GLADSTONE beschreven.

36. *Absorptiespectrum van koperchlorid.*

a. Oplossing in water.

20 gr. koperchlorid opgelost in 25CC water, bij eene dikte der laag van 17^{mm}, spleetwijdte $\frac{1}{3}$ ^{mm} en temp. 20°, liet deze oplossing volstrekt geen licht door, evenmin bij eene dikte der laag van 10^{mm}; bij 3^{mm} dikte was het rood en violeteinde van het spectrum geabsorbeerd

zonder optreden van banden. Over het oranje en geel verspreide zich eene roode tint, het groen duidelijk, het blaauw zeer duister, evenwel zichtbaar.

Grenzen van het spectrum bij 3^{mm} dikte der laag:

grens roodeinde 54° 43'

" violet " 58° 14'

3CC dezer oplossing verdund tot 17CC. De oplossing verkreeg eene blaauwe kleur, het spectrum verschilde ook van het vorige, in zoo verre de verschillende kleuren meer zichtbaar waren; het oranje, geel, groen, blaauw, indigo en violet helder.

Bij 17^{mm} dikte der laag van deze verdunde oplossing waren de grenzen: van het roodeinde 54° 28'

" " violet " 60° 50'

b. Oplossing in alcohol.

Eene oplossing van 3 gr. koperchlorid in alcohol absorbeerde, bij eene dikte der laag van 17^{mm}, spleetwijdte $\frac{1}{3}$ ^{mm} en temp. 20°, alle kleuren van het spectrum behalve het groen.

Grens roodeinde 55° 20'

" violet " 57° 8'

bij dikte der laag van 10^{mm} breidt het spectrum zich naar beide zijden uit:

grens roodeinde 55. 5'

" violet " 57° 20'

bij dikte der laag van 3^{mm} heeft dit in nog grootere mate plaats:

grens roodeinde 54° 40'

" violet " 57° 55'

3CC verdund met alkohol tot 17CC, bij eene dikte der laag van 17^{mm}, ontstond een spectrum met de volgende grenzen:

grens van het roodeinde 54° 34'
 " " " violet " 58° 55'

du minder absorptie.

Verhooging van temperatuur had hier eene meerdere absorptie aan het violeteinde ten gevolge.

37. *Absorptiespectrum van zwavelzuur koperoxyd ammoniak.*

Eene oplossing van 2 gr. zwavelzuur koperoxyd ammoniak in 10CC water liet, bij eene dikte der laag van 17 en 10^{mm} en spleetwijdte $\frac{1}{8}$ ^{mm}, volstrekt geen licht door; bij dikte der laag van 3^{mm} was alleen het blaauw zichtbaar ongeveer tusschen de grenzen 58° en 60°.

2 gr. opgelost in 20CC water, dikte der laag 17^{mm}, geen spectrum te aanschouwen, bij 3^{mm} rood- en violeteinde geabsorbeerd, een gedeelte groen zichtbaar, geene banden.

Grens roodeinde 56° 40'
 " violet " 60° 20'

3CC dezer oplossing verdund tot 17^{mm} en waargenomen bij eene dikte der laag van 17^{mm}.

Grens roodeinde 56° 40'
 " violet " 60° 20'

Verhooging van temperatuur noch verzadiging met NH₄ Cl doet verandering in dit spectrum ontstaan.

Ik onderzocht nog de volgende dubbelzouten:

acetat cupri et acetat calcis,

chlorid. cupri et chlooramm.,

sulphas cupri et sulphas zinci,

allen absorbeerden het rood- en violeteinde van het spectrum zonder optreden van banden; verhooging van temperatuur had weinig of geen invloed op het absorptiespectrum dezer verbindingen.

Dezelfde spectra der koperzouten verkregen ook GLADSTONE en VIERORDT.

Eene oplossing van koperchloruur vertoonde noch bij gewone noch bij verhoogde temperatuur eenige absorptie. Op dezelfde wijze verhielden zich de volgende kleurloze oplossingen:

chloorberyllium, wolframzure ammonia, chloornatrium, chloorammonium, zwavelzure soda, zwavelzuur zinkoxyd en zwavelzure magnesia.

14. *Absorptiespectra van broomoplossingen.*

Eene oplossing van bromium in water, bij gewone temperatuur verzadigd, vertoont eene oranje kleur; bij eene dikte der laag van 13^{mm}, spleetwijdte $\frac{1}{8}$ ^{mm} en temp. 20°, was in het spectrum het roodeinde niet, het violeteinde wel verplaatst, geene banden.

Rood, oranje en geel duidelijk, de absorptie begint direct in het groen en verloopt van daar af regelmatig tot aan het einde. Violeteinde 56° 40'.

Eene oplossing van 12 druppels Br. in 5CC alcohol bevat eene helder roode kleur; in het spectrum was het rood niet geabsorbeerd, het geel gedeeltelijk, en verder het geheele spectrum. Violeteinde 56° 5'.

Deze oplossing verdund met 5CC alcohol; het geel, oranje en een gedeelte groen komen te voorschijn. Violeteinde 56° 37'.

Deze oplossing nog eens met 5CC alcohol verdund komt het groen meer te voorschijn. Violeteinde 57° —.

12 druppels bromium opgelost in 5CC aether; kleur dezelfde als bij de alcoholische oplossing. In het spectrum alleen het rood overgebleven, op de plaats van het geel eene vuil groene tint. Violeteinde $55^{\circ}40'$,

39. *Absorptiespectra van jodiumoplossingen.*

Eene verzadigde oplossing van jodium in alcohol heeft eene donkerroode kleur, van het spectrum alles geabsorbeerd behalve eene roode streep.

Spleetwijdte $\frac{1}{8}$ mm, dikte laag 13mm en temp. 20° .

Grens roodeinde $53^{\circ}40'$

grens violeteinde $53^{\circ}50'$.

5CC dezer oplossing, verdund met 5CC alcohol; het rood breidt zich uit. Violeteinde $55^{\circ}25'$.

Deze laatste oplossing steeds met 55CC alcohol verdund, had eene langzame uitbreiding van het spectrum naar het violeteinde plaats, geene banden.

De oplossing van jodium in aether hetzelfde spectrum als voor de oplossing in alcohol, de kleur meer intens.

De oplossingen van jodium in chloroform en zwavelkoolstof laten tot op eene zekere verdunning volstrekt geen licht door; de oplossing in benzol meer.

Bij grootere concentratie wordt alleen het rood doorgelaten, bij langzame verdunning breidt zich dit rood uit en verschijnt het blaauw, terwijl zich een band uitstrekt over het oranje, geel en groen; ook is het violeteinde verplaatst. Bij meerdere verdunning wordt de lichtsterkte over den band steeds grooter.

HOOFDSTUK III.

RESULTATEN UIT HET ONDERZOEK.

A. *Invloed der verdunning en der vermindering van de dikte der laag op het absorptiespectrum.*

MELDE meende uit eenige proeven te mogen afleiden dat verdubbeling der laag identisch is met verdubbeling van concentratie, of anders uitgedrukt: gaat men uit van eene bepaalde dikte der laag en van eene bepaalde verdunning, dan is het ten opzichte van het verloop der absorptieverschijnselen hetzelfde, of men in eene bepaalde verhouding de verdunning vergroot, of in dezelfde verhouding, bij onveranderde concentratie, de dikte der laag vermindert.

De proeven door mij te dezen opzichte gedaan stemmen hiermede niet overeen, en wanneer wij den invloed van water op de kleur der lichamen in aanmerking nemen, laat zich een dergelijk resultaat als dat van MELDE ook niet verwachten.

De veranderingen die plaats hebben in de kleur der oplossingen van chroomverbindingen door verhitting, en in die der oplossing van kobaltchloruur, door toevoeging van zwavelzuur, staan in verband met het meer of minder verecnigd zijn der moleculen van deze verbindingen met

een verschillend aantal moleculen water; de toevoeging van water bij eene oplossing kan op de opgeloste moleculen ook een dissociërenden invloed uitoefenen; van een dergelijken invloed kan door vermindering van de dikte der laag natuurlijk geen sprake zijn. MELDE gebruikte bij zijne proeven slechts drie verbindingen: anilinblauw, fuchsin en pikrinzuur; het is mogelijk, de verhouding in absorptie maakt het zelfs waarschijnlijk, dat toevoeging van water aan oplossingen van deze verbindingen niets anders tengevolge heeft dan eene grootere verwijdering der moleculen van elkaâr.

Bij de oplossingen die ik uitsluitend met het oog hierop onderzocht, had door vermindering van de dikte der laag en eene overeenkomstige verdunning niet altijd eene zelfde verandering van de kleur der oplossing plaats.

Bij overmangaanzure potasch, zwavelzuur koperoxyd-ammoniak, azijnzuur chroomoxyd, zwavelzuur chroomoxyd en zwavelzuur kobaltoxyduul, bleef de kleur in beide gevallen dezelfde; alleen de intensiteit verminderde. Wat de absorptie betreft, deze veranderde op gelijke wijze en bij verdunning der vloeistof en bij eene overeenkomstige vermindering van de dikte der laag bij de beide eerstgenoemde stoffen. Bij de drie laatstgenoemde werd de absorptie door verdunning meer verminderd dan door vermindering van de dikte der laag.

Eene andere kleur ontstond door verdunning bij koperchlorid en bij de alcoholische oplossing van ijzerbromid; de eerste werd van groen lichtblauw, de tweede van rood lichtgeel, terwijl door vermindering van de dikte der laag slechts vermindering van intensiteit der kleur plaats had; tegelijk met deze kleurverandering bij verdunning werd ook de absorptie meer verminderd dan het geval was bij vermindering van de dikte der laag.

Bij zwavelzuur ijzeroxyd was bij verdunning de kleur

donkerder dan bij overeenkomstig verminderde dikte der laag. Deze verdunde oplossing absorbeerde sterker dan de oorspronkelijke, die in eene evenredig verminderde dikte der laag werd onderzocht.

Hoewel in alle gevallen dus niet identisch, hebben echter beide meestal vermindering van absorptie tengevolge. Ik zeg hier meestal, omdat het bij onderzoek van het absorptiespectrum van azijnzuur chromoxyd voorgekomen is, dat òn door vermindering van de dikte der laag òn door verdunning der vloeistof eene absorptiestreep optrad op eene plaats in het spectrum, waar te voren volstrekt geene absorptie te ontdekken was.

Zooals uit de beschrijving der absorptiespectra in het vorige hoofdstuk blijkt, treden bij sommige oplossingen alleen verplaatsing óf van het violeteinde óf van het roodeinde óf van beide tegelijk op; bij andere daarentegen treden met deze absorpties aan de grenzen van het spectrum ook banden op.

Waar dit het geval is, bestaat er onder den invloed der verdunning of vermindering van de dikte der laag een wezentlijk verschil tusschen deze beide; waar van den invloed der temperatuur sprake is, zullen wij zien dat dit verschil nog sterker optreedt. De vermindering van absorptie aan deze violette grens heeft een veel sneller verloop, en de vermindering is ook niet evenredig aan de vermindering van de dikte der laag.

Van 10—3^{mm} is de uitbreiding der violette grens veel grooter dan van 17—10^{mm}; een blik in de getallen, die in hoofdstuk II de grenzen der verschillende spectra aangeven, laat dit duidelijk zien.

Opmerkelijk is het dat de verplaatsing van het violeteinde van het spectrum veel menigvuldiger voorkomt dan die van het roodeinde en dat nog bij lichamen die in kleur zoozeer uiteenloopen.

Waar banden optreden, hetzij alleen, hetzij met gelijktijdige verplaatsing der violette grens, wordt de absorptie over deze banden steeds verminderd; bij groote concentratie kunnen de banden door deze absorptie aan het violeteinde geheel en al onzichtbaar gemaakt worden, en komen zij eerst te voorschijn wanneer deze door verdunning vermindert; duidelijk is dit te zien bij het absorptiespectrum van overmangaanzure potasch. De absorptie over alle banden in een spectrum is niet even sterk, zoodat zij door verdunning niet allen te gelijk verdwijnen; ook is de absorptie over den geheelen band niet even sterk, in de meeste gevallen is zij het grootst in het midden, en vloeit van daar af langzaam uit; in andere gevallen is de grootste absorptie aan de eene zijde, en vloeit zij langzaam naar de andere zijde in de daar aanwezige kleur uit, b.v. in het spectrum van azijnzuur chroomoxyd de 1^e en 2^e band in het rood; in een derde geval is in een band als het ware een tweede band aanwezig en is deze dan scherp begrensd, terwijl de geheele band aan de eene zijde zacht uitloopt, b.v. in het spectrum van zwavelzuur uraanoxyduul en in dat van zwavelzuur chroomoxyd bij verhoogde temperatuur; waar dit het geval is zal bij verdunning of vermindering van de dikte der laag die plaats van den band natuurlijk zich het langst vertoonen waar de meeste absorptie plaats had.

Op den algemeenen regel dat de absorptie door verdunning der oplossing verminderd wordt, maken de spectra van azijnzuur chroomoxyd, zwavelzuur chroomoxyd en chroomchlorid eene merkwaardige uitzondering; wij zien hier bij verdunning der oplossing en bij vermindering van de dikte der laag op eene plaats in het spectrum een band te voorschijn komen, waar geen absorptie was bij grootere concentratie. Door den invloed der verdunning door middel van water zou men kunnen

veronderstellen dat dissociatie plaats had gehad, dat hierdoor andere stoffen in oplossing gekomen waren, en dus een ander spectrum kon ontstaan als dat vóór de verdunning. Bij vermindering van de dikte der laag kan van eene dergelijke dissociatie geen sprake zijn.

Het verschijnsel is ook in strijd met de verklaring der absorptieverschijnselen in het algemeen. De absorptiestrepen in het zonnenspectrum toch verklaart men door aan te nemen dat de bewegingen van den aether overgedragen worden op de moleculen der verschillende stoffen, die in dampvorm in den zon-atmosfeer aanwezig zijn. Deze verklaring moet ook aangenomen worden voor de absorptiestrepen of banden, veroorzaakt in het spectrum van eene petroleumvlam door gekleurde of ongekleurde vloeistoffen.

Natrium, dat de plaats, in het spectrum door de lijn D aangeduid, absorbeert, zal, tot eene hooge temperatuur verhit, het vermogen verkrijgen ditzelfde licht uit te zenden; hetzelfde geldt voor stoffen in opgelosten toestand; zooals bij den invloed der temperatuur blijken zal vermindert de absorptie over de banden door temperatuursverhooging. BUNSEN bragt het door verhitte van een didymiumparel (Historisch overzicht bl. 13) zoover, dat de absorptie over de banden geheel verdween, en ten slotte lichte banden op een donkeren grond ontstonden.

Wij zouden nu voor deze chroomverbindingen tot het besluit moeten komen, dat de aether bij aanwezigheid van een gering aantal moleculen de beweging wél zou overdragen, en dit bij aanwezigheid van een grooter aantal moleculen niet zou doen. Een dergelijk selectievermogen van den aether kan moeilijk verondersteld worden en dit verschijnsel blijft ons dus raadselachtig.

B. *Invloed van het oplossingsmiddel op het absorptiespectrum.*

Het oplossingsmiddel is van grooten invloed op het absorptiespectrum; nergens viel dit zoo in het oog als bij ijzerchlorid en ijzerbromid. Bij de eerste verbinding was in de kleur der waterige en alcoholische oplossing weinig verschil te bemerken, in het spectrum der alcoholische oplossing treden echter drie banden duidelijk op, waarvan bij de waterige oplossing, zelfs bij de grootste concentratie, geen spoor te ontdekken was.

Bij het ijzerbromid ging het verschil in spectrum, hier ook bestaande in het optreden van een band welke bij de oplossing in water niet optrad, vergezeld met een verschil in de kleur der oplossing; de aetherische oplossing van ijzerbromid stemt in absorptieverschijnselen weêr geheel met de alcoholische oplossing overeen. Voor sommige alcoholische oplossingen werd een dergelijke invloed, dat is het optreden van banden niet waargenomen, zoo als bijv. bij de oplossingen van mangaan-oxyduulverbindingen en van ijzerchloruur; bij het jodium en bromium was de invloed der verschillende oplossingsmiddelen die aldaar gebruikt werden van weinig beteekenis. De chroomverbindingen die in alcohol oplosbaar waren, weken in deze oplossing, wat het absorptiespectrum aangaat, weêr af van de waterige oplossing; bij azijnzuur chroomoxyd en chroomchlorid zagen wij een verschil in de plaats der banden; bij het chroomchlorid verdwijnen de banden in het rood, aangezien dit gedeelte geheel en al geabsorbeerd wordt; te dien opzichte wijkt de alcoholische oplossing van chroomchlorid dus geheel af van hetgeen wij bij alle chroomverbindingen in waterige of alcoholische oplossing zagen, namelijk het onveranderd blijven van het roodeinde van het spectrum. Bij het salpeterzuur

chromoxyd misten wij in de oplossing in water de streep in het rood, die bij de andere chroomverbindingen zoo duidelijk optrad; deze streep komt in het spectrum van de alcoholische oplossing weêr te voorschijn.

De oplossing van salpeterzuur nickeloxyduul vertoont in alcoholische oplossing aan beide grenzen van het spectrum meer absorptie dan bij de oplossing dezer verbinding in water; evenzoo zien wij dat bij de alcoholische oplossing van koperchlorid de absorptie aan de roode grens van het spectrum veel sterker is dan bij de oplossing in water. In de uraanverbindingen ontmoeten wij eindelijk eene groep van lichamen die, wat het absorptievermogen in verschillende oplossingsmiddelen betreft, vrij wel overeenkomen; te dezen opzichte bestaat bij het salpeterzuurzout nog het meeste verschil; de aetherische en alcoholische oplossingen laten een derden band zien, vooral de eerste, die bij de oplossing in water niet waargenomen kan worden; ook is de absorptie over de banden in aetherische en alcoholische oplossing grooter.

Wanneer wij hetgeen wij over de verschillen der spectra door verschil in oplossingsmiddel gezegd is, resumeren, dan komen wij tot het volgende:

Het spectrum van alcoholische en aetherische oplossingen vertoont meer absorptie dan van waterige oplossingen, en de absorptiespectra der aetherische en alcoholische oplossingen komen grootendeels overeen.

C. *Invloed der temperatuur op het absorptiespectrum.*

Nog meer dan wij onder A gezien hebben valt hier een verschil op te merken tusschen de verhouding der banden en de absorptie aan de grenzen van het spectrum.

Als algemeenen regel te dezen opzichte kunnen wij stellen dat over de banden bij temperatuursverhooging de absorptie vermindert, terwijl zij aan de grenzen van het spectrum vermeerderd.

Ik zoude in herhaling vallen door hier voor iedere stof de verhouding van het absorptiespectrum tegenover de temperatuursverhooging na te gaan: hetzij genoeg degene, die onder dezen invloed het meest veranderen, nog even aan te stippen; eene meer uitvoerige beschrijving was dan ook hoofdstuk II als plaats aangewezen.

De verplaatsing van het violeteinde door verhooging van temperatuur geschiedt regelmatig, echter voor alle opgeloste stoffen niet in dezelfde mate; tegelijk met absorptie aan het violeteinde kwam slechts zeldzaam eene absorptie aan het roodeinde voor: het was bij nickelzouten, de alkoholische oplossing van chroomchlorid en bij de koperverbindingen. Verhooging van temperatuur bragt echter in de spectra der beide eerste verbindingen geene veranderingen te weeg.

Waar banden in het spectrum voorkomen kan door verhooging van temperatuur op eene bepaalde plaats de absorptie vermeerderen, terwijl daarmede eene vermindering der absorptie op eene andere plaats vergezeld gaat, zooals het voorkomt bij de spectra van kali en ammoniak chroomaluin; deze verandering in het spectrum gaat gepaard met eene verandering in de kleur der oplossing.

Door de temperatuursverhooging hebben hier naar alle waarschijnlijkheid scheikundige veranderingen plaats, bestaande bijv. in eene onttrekking van watermoleculen, die te voren met de moleculen der opgeloste stoffen verbonden waren. Eene dergelijke verandering in het spectrum door temperatuursverhooging komt voor bij eene oplossing van kobaltchloruur, waaraan eenige druppels sterk zwavelzuur zijn toegevoegd: hier gaat deze verandering ook

gepaard met eene verandering in kleur; deze wordt namelijk van rood blaauw; het bekende wateronttrekkend vermogen van zwavelzuur steunt de bovengenoemde waarschijnlijkheid.

Waar door temperatuursverhooving geene kleursveranderingen teweeg gebragt werden, vonden wij de absorptie over de banden steeds verminderd, òf over den geheelen band in dezelfde mate, zooals bij de meeste het geval was, òf over een gedeelte meer bijzonder, zooals dat zichtbaar was bij zwavelzuur kobaltoxyduul. In het spectrum dezer verbinding meenden wij bij gewone temperatuur te doen te hebben met eene gewone verplaatsing van het violeteinde; door temperatuursverhooving verhield zich de absorptie alhier echter geheel anders als voor verplaatsing van het violeteinde regel is: aan het violeteinde komt licht te voorschijn, terwijl over het groen zich een band verspreidt; merkwaardig hierbij is dat na bekoeling der vloeistof de vorige absorptie weêr direct intreedt; is hier nu ook aan een onttrekken van watermoleculen te denken, of zoude de werking meer gecompliceerd zijn en op eene dissociatie door temperatuursverhooving wijzen?

Een geheel verdwijnen van strepen is mij alleen voorgekomen bij de alkoholische oplossing van salpeterzuur chromoxyd.

Dat onder den invloed van temperatuursverhooving de oplossingen van verbindingen in verschillende oplossingsmiddelen zich ook verschillend verhouden, bewijzen de spectra der uraanverbindingen in waterige, alkoholische en aetherische oplossing: terwijl in de eerste oplossing weinig verandering in de absorptie over de banden te zien was, verminderde deze bij de alkoholische en aetherische oplossing veel meer.

De vermindering van absorptie die steeds plaats had over de banden door temperatuursverhooving nadert tot hetgeen men noemt de omkeering der spectra. Voor

didymiumzouten is, zooals reeds meer vermeld, werd deze omkeering bewerkt door BUNSEN. Hij maakte eene parel van een didymiumzout, en verkreeg bij roodgloei-hitte in plaats der absorptiebanden lichtbanden. Het is niet onwaarschijnlijk dat ook in het spectrum van uraanverbindingen, chroomverbindingen en in alle spectra, waar karakteristieke banden optreden, hetzelfde plaats zoude hebben; de vermindering van absorptie, door verhooging der temperatuur, op de plaats der banden, geeft ons mijns inziens regt tot dit vermoeden, en het is van belang parels van deze verbindingen met het oog hierop te onderzoeken.

BUNSEN geeft niet op hoe bij deze verhoogde temperatuur het gesteld zoude zijn met de absorptie aan de violette en roode grenzen van het spectrum. De didymiumzouten verplaatsen deze grenzen toevallig volstrekt niet; een onderzoek met parels van verbindingen die dit wel doen, zou misschien eenige opheldering geven of er een wezenlijk verschil bestaat tusschen deze verplaatsing der grenzen en de banden.

D. *Invloed der stoffen die tegelijkertijd in oplossing zijn.*

In het historisch overzicht hebben wij gezien hoe MELDE vond dat door menging van gekleurde oplossingen de banden of grenzen in het absorptiespectrum in den een of anderen zin verplaatst werden. Ik meende de verschijnselen die in het absorptiespectrum ontstaan door toevoeging van andere stoffen bij de oplossing, minder gecompliceerd te maken wanneer ik mij bepaalde tot ongekleurde verbindingen. Zoo ergens dan zijn hier de veranderingen in absorptieverschijnselen een gevolg van

scheikundige veranderingen : een duidelijk voorbeeld hiervan hebben wij bij oplossing van chloorverbindingen (Ca Cl_2 , $\text{NH}_4 \text{Cl}$, Na Cl) in eene oplossing van salpeterzuur ijzeroxyd; de gele kleur die hier ontstaat is zeker een gevolg van het ontstaan van ijzerchlorid in de oplossing. De waterige oplossing van ijzerchlorid geeft geene zoo karakteristieke banden in het absorptiespectrum om dit door middel hiervan te beslissen; ik wendde mij daarom tot eene alcoholische oplossing van Ca Cl_2 en Na Cl , om hierdoor de banden te verkrijgen die zich vertoonen in dat der alcoholische oplossing van ijzerchlorid, echter zonder het gewenschte resultaat, hoewel salpeterzuur ijzeroxyd in verschillende concentraties aangewend werd, en de oplossingen van Ca Cl_2 en Na Cl steeds verzadigd waren.

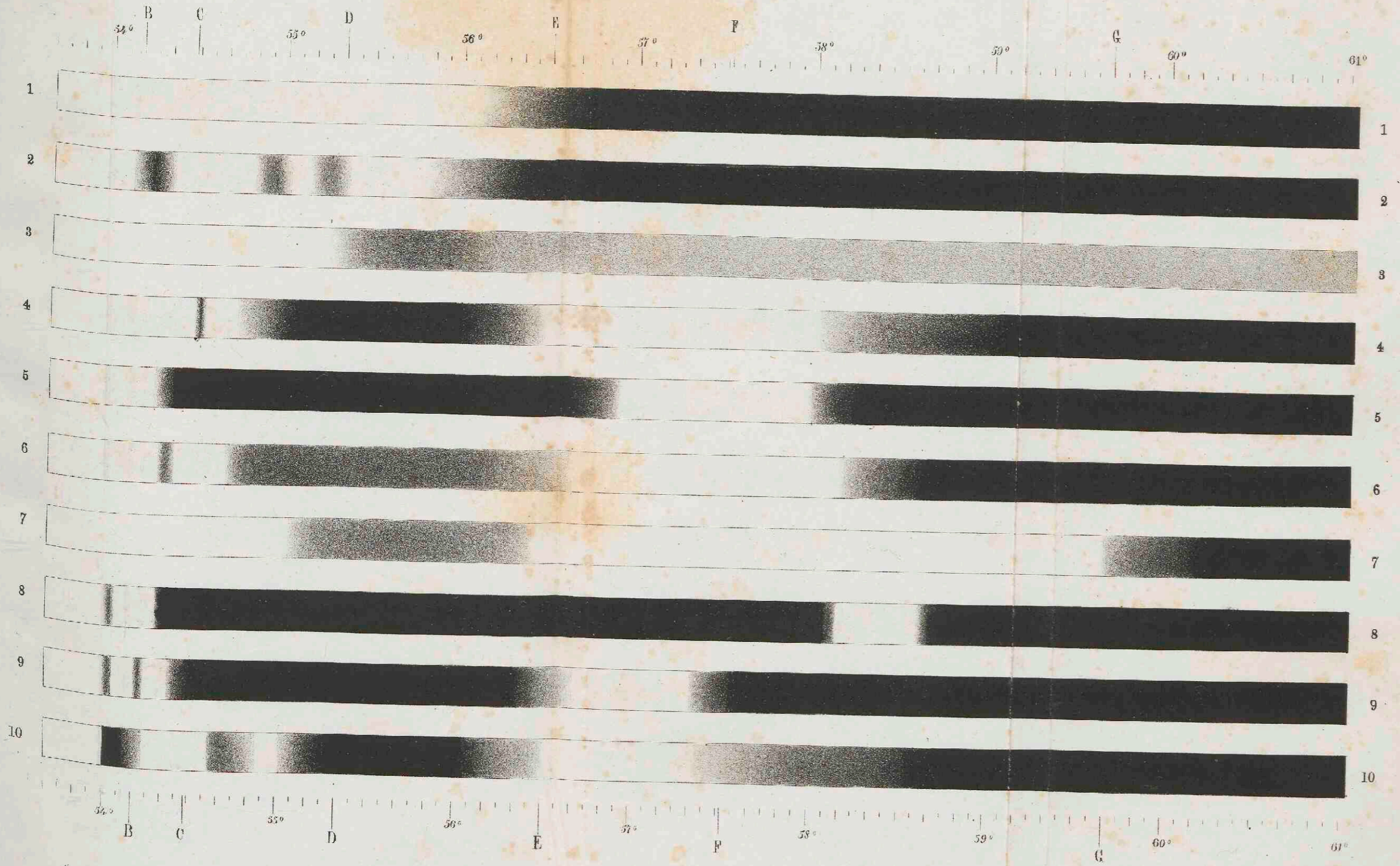
Een algemeen regel aan te geven voor den invloed der stoffen, die tegelijkertijd in oplossing zijn, is moeilijk.

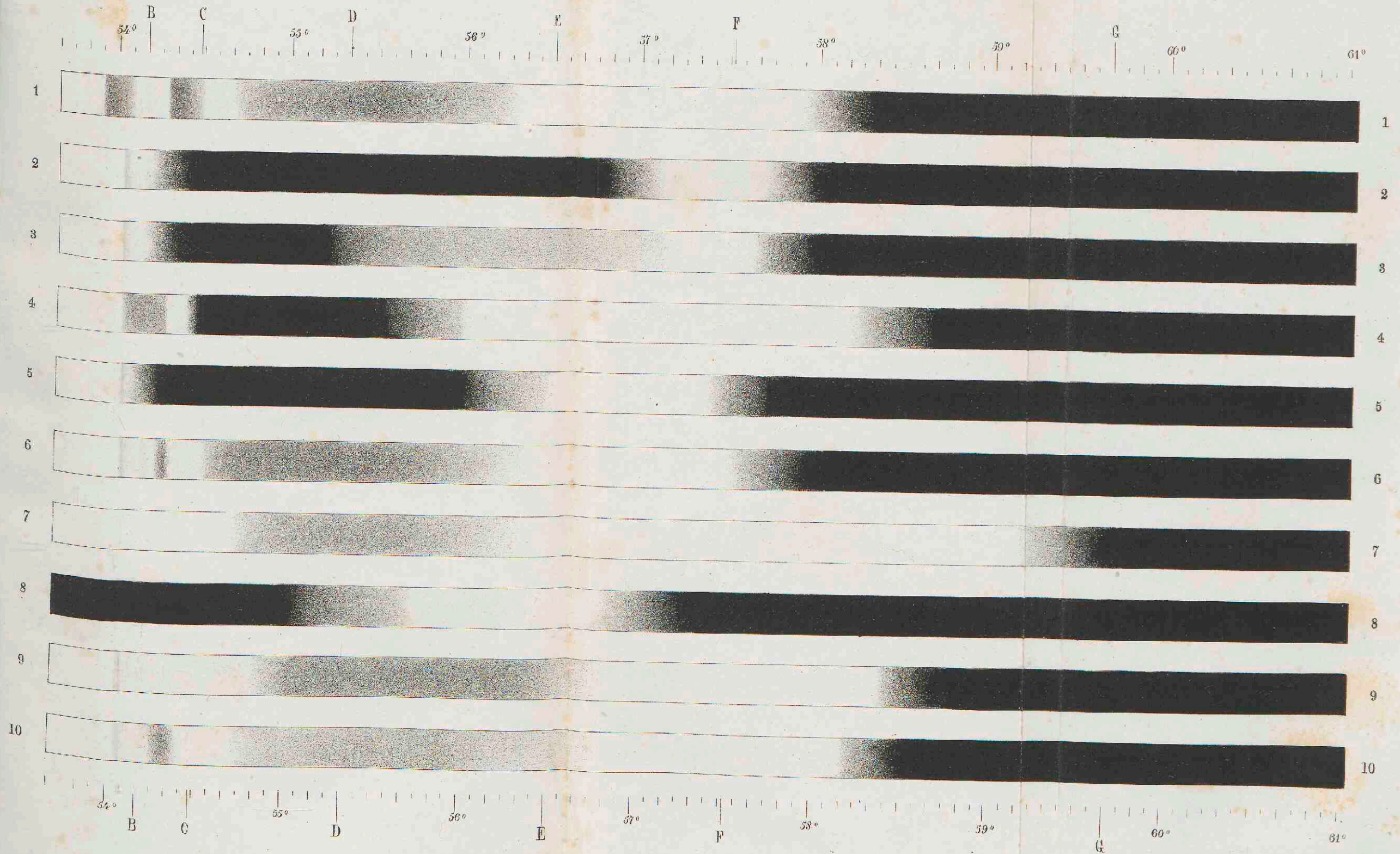
Bij ijzerchlorid, zwavelzuur ijzeroxyd, salpeterzuur ijzeroxyduul, werd de absorptie aan het violeteinde vermeerderd, bij andere zooals chroom- en mangaanverbindingen werd zij daarentegen verminderd; bij nog andere zooals nickeloxyduul-verbindingen, chroomzuur en chroomzure potasch had weinig of geen verandering in de grenzen van het spectrum plaats.

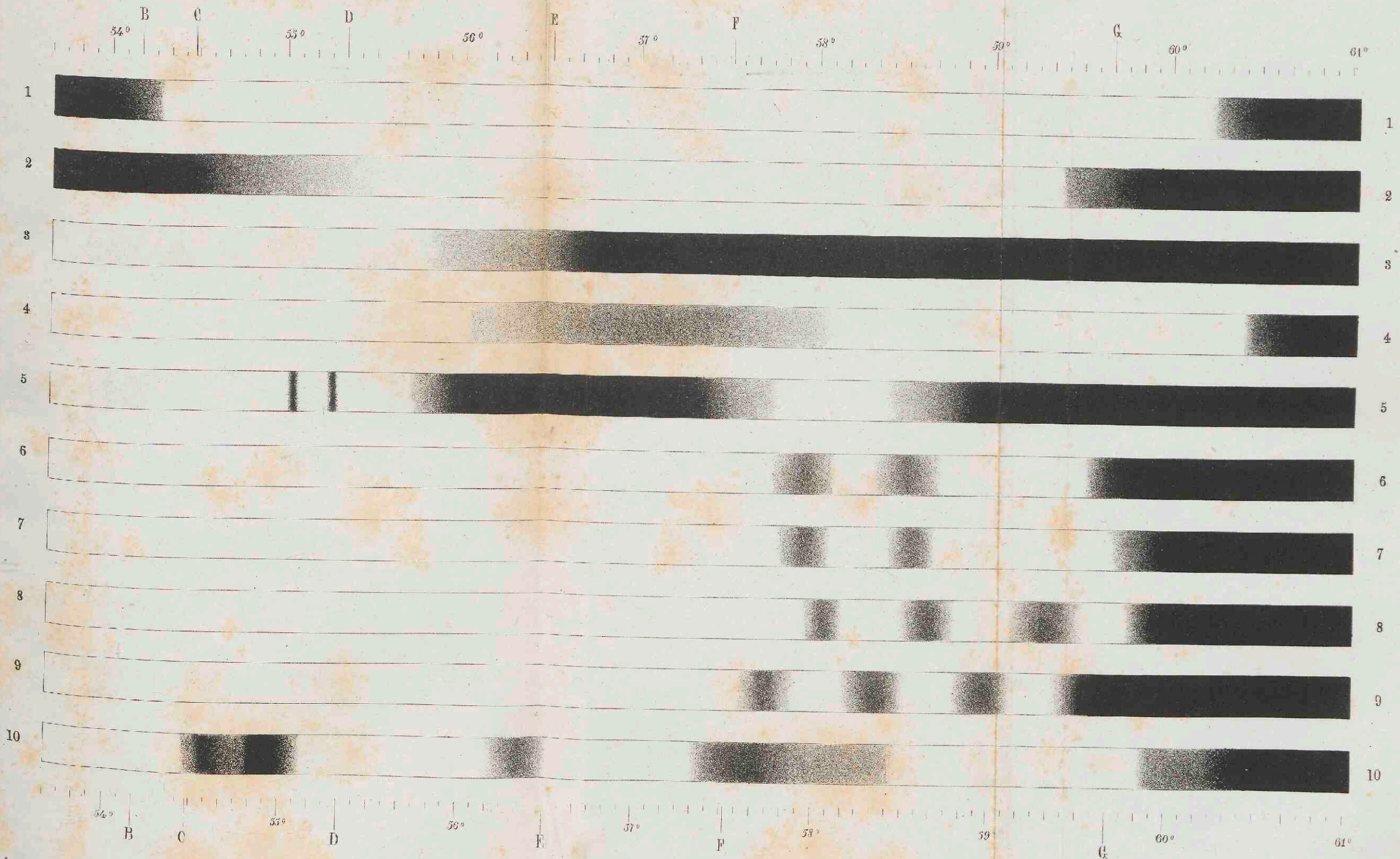
Waar verandering in absorptie plaats had ontstond ook verandering in kleur der oplossing.

In de meeste gevallen verminderde de absorptie, ook vooral die der banden; bij salpeterzuur ijzeroxyduul verdween de band geheel door alle stoffen die aldaar in de oplossing gebracht werden. Deze vermindering in absorptie hangt zeer af van de stoffen die in oplossing komen: bij chroomchlorid ontstond de meeste vermindering door het oplossen van Ca Cl_2 , bij zwavelzuur chroomoxyd en salpeterzuur chroomoxyd daarentegen door $\text{NH}_4 \text{Cl}$; hierbij ook duidelijk eene verandering in de grenzen der banden,

Het oplossen van Ca Cl_2 in eene oplossing van azijnzuur chromoxyd, heeft bij deze verbinding dezelfde uitwerking als vermindering van de dikte der laag of verdunning; in beide gevallen komen de drie banden te voorschijn, terwijl wederom een verschil in de grenzen der banden bestaat. Bij salpeterzuur chromoxyd treedt door toevoeging der zouten bij de oplossing de streep in het rood te voorschijn, die bij de zuivere oplossing in water onmerkbaar was. Een nader onderzoek dezer verschijnselen zou zeker veel licht verspreiden over de scheikundige omzettingen die bij menging van oplossingen plaats grijpen.







STELLINGEN.

I.

Verandering in absorptievermogen eener stof wijst op verandering in hare scheikundige samenstelling.

II.

De bewering van GLADSTONE »all the compounds of a particular base have the same effect on the rays of light» is niet juist.

III.

Bij het onderzoek naar de absorptiespectra van stoffen in oplossing, moet de vermindering van absorptie te weeg gebracht worden door vermindering van de dikte der laag.

IV.

De quantitative bepaling van stoffen die in oplossing zijn, door het meten der lichtsterkte in het absorptiespectrum, kan slechts van toepassing zijn wanneer geene andere stoffen mede in oplossing verkeerren.

V.

De valentie der elementen is veranderlijk.

VI.

De onderstelling van **LOTHAR-MBYER**: »Es ist wohl
 »denkbar, dass die Atome aller oder vieler Elemente doch
 »der Hauptsache nach aus kleineren Elementartheilchen
 »einer einzigen Urmaterie, vielleicht des Wasserstoffes,
 »bestehen, dass aber ihre Gewichte darum nicht als rati-
 »onale Vielfache von einander erscheinen, weil ausser den
 »Theilchen dieser Urmaterie etwa noch grössere oder
 »geringere Mengen der vielleicht nicht ganz gewichtlosen
 »den Weltraum erfüllenden Materie, welche wie als Licht-
 »äther zu bezeichnen pflegen, in die Zusammensetzung
 »der Atome eingehen" is zeer gewaagd.

VII.

Het antozon is identisch met waterstof-peroxyd.

VIII.

Het verschil in kookpunt der Dimethyltoluidinen door **HOFFMANN** verkregen bij verhitting van Dimethyl-phenyl-ammonium-jodid, is niet voldoende om deze als isomere wijzigingen te beschouwen.

IX.

Eene rangschikking der elementen naar hunne atoomgewigten is de meest rationele.

X.

In de suikerfabrikage verdient de sabbereiding door persen de voorkeur boven alle andere methoden.

XI.

Het gebruik van zwavelzuur ijzeroxyduul ammoniak in de chlorometrie is niet aan te bevelen.

XII.

Teregt zegt LYELL: »the doctrine therefore, of the
 »pristine fluidity of the interior of the earth, and of the
 »gradual solidification of its crust consequent on the loss
 »of internal heat by radiation into space, is one of many
 »scientific hypotheses, which has been adhered to after
 »the props by which it was at first supported have given
 »way one after another.”

XIII.

De temperatuursverlaging gedurende de ijsperiode moet minder toegeschreven worden aan verandering in de excentriciteit der aardbaan en den vooruitgang der dagen en nachtevening dan wel aan eene veranderde verhouding van land en water.

XIV.

Osmose is een adhaesieverschijnsel.

XV.

De hypothese van RLESS over het ontstaan der LICHTENBERG'sche figuren is onjuist.

XVI.

De polaristrobometer van WILD is als saccharimeter te verkiezen boven die van SOLEIL.

XVII.

Het is waarschijnlijk dat de elementen meer dan één spectrum bezitten.

XVIII.

Het aannemen van een protistenrijk door HAECKEL voorgesteld is wenschelijk.

XIX.

Ten onregte beweert HAECKEL »dass im allgemeinen die einstämmigen oder monophyletischen Descendenzhypothesen den Vorzug vor den vielstämmigen oder polophyletischen Abstammungshypothesen verdienen.

XX.

De wortels der planten bezitten geen excretievermogen.

XXI.

Het bestaan van paracellulose, lignose en vasculose, als isomeriën van cellulose, is niet aan te nemen.

XXII.

Parthenogenesis moet bij planten even goed bestaan als bij dieren.

INHOUD.



Inleiding	Blz. 1.
Hoofdstuk 1. Historisch overzicht	» 5.
» 2. Beschrijving der absorptiespectra »	22.
» 3. Resultaten uit het onderzoek.	» 85.
Stellingen	» 97.



