



# Absorptie en verstrooiing van licht in hydrophobe kolloïden

<https://hdl.handle.net/1874/321184>

ABSORPTIE EN VERSTROOIING  
VAN LICHT  
IN HYDROPHOBE KOLLOIDEN

t

















ABSORPTIE EN VERSTROOING VAN LICHT  
IN HYDROPHOBE KOLLOIDEN.

PH. H. SCHMAYT

ABSORPTIE EN VERSTROOING VAN LICHT  
IN HYDROPHOBE KOLLOIDEN.

AMSTERDAM, 1928.





THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
IN THE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CHICAGO

1911  
1912  
1913

*Diss. Utrecht 1935*

# ABSORPTIE EN VERSTROOIING VAN LICHT IN HYDROPHOBE KOLLOIDEN.

---

## PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE  
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,  
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS  
Dr. H. BOLKESTEIN, HOOGLEERAAR IN DE  
FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE,  
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER  
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN  
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-  
KUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG  
8 JULI 1935, DES NAMIDDAGS TE 2 UUR

DOOR

**FRANCISCUS BENJAMIN GRIBNAU**

GEBOREN TE ARNHEM.

---

DRUKKERIJ HOEIJENBOS EN CO N.V. UTRECHT

1935

BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT  
UTRECHT.





AAN MIJN OUDERS.

AAN MIJN VERLOOFDE.





De voltooiing van dit werk geeft mij de welkome gelegenheid mijn dank te betuigen aan allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

Hooggeleerde KRUYT, hooggeachte Promotor, het voorbeeld, dat Gij als mensch en als geleerde aan Uw leerlingen geeft, zal ik mij als een ideaal voor oogen blijven houden. De groote vrijheid, die Gij mij bij dit onderzoek hebt gelaten, stel ik op zeer hoogen prijs. Ik beschouw het als een groote eer Uw assistent te mogen zijn.

Hooggeleerde ORNSTEIN, Uw groote kennis, Uw scherp vernuft en Uw universeele wetenschappelijke belangstelling hebben mij met bewondering vervuld. De groote bereidwilligheid, waarmee Gij mij in staat hebt gesteld een belangrijk gedeelte van deze experimenten in Uw voortreffelijk laboratorium uit te kunnen voeren, hebben mij doen vergeten, dat ik eigenlijk slechts als gast bij U werkte. Nooit heb ik U tevergeefs om raad gevraagd bij theoretische of experimenteele moeilijkheden. Wilt voor dat alles mijn oprechten dank aanvaarden.

Hooggeleerde COHEN, Gij zijt het geweest, die bij mij de belangstelling voor physisch-chemische problemen hebt gewekt. Onder Uw leiding mocht ik mijn eerste eigen onderzoek uitvoeren; daarbij hebt Gij mij de overtuiging bijgebracht, dat een uiterste nauwgezetheid bij het experimenteeren niet hoog genoeg geschat kan worden. Uw persoonlijke, daadwerkelijke belangstelling stel ik op hoogen prijs.

Voor alles, wat ik door U, hooggeleerde KÖGL, zoowel theoretisch als practisch van de organische chemie heb mogen leeren, ben ik U zeer dankbaar.

Door Uw groote hulpvaardigheid, Zeergeleerde MOESVELD, hebt Gij mij sterk aan U verplicht. Gaarne denk ik terug aan den vriendschappelijken omgang en aan de belangstelling, die ik gedurende mijn studie jaren van U mocht ondervinden.

Zeergeleerde KOLKMEIJER, ook tot U richt ik een woord van dank voor de bereidwilligheid, waarmede Gij voor mij eenige Röntgenphoto's hebt doen opnemen en voor menigen goeden wenk, dien Gij mij hebt gegeven.

Beste BERT, het is voor mij van groot belang geweest, dat ik bij de mathematische moeilijkheden, steeds op Jouw hulp kon rekenen.

Tenslotte bedank ik allen, in het bijzonder mijn vrienden BOEZEMAN en KROM, die mij bij de uitvoering van de experimenten behulpzaam zijn geweest.



## INHOUD

	blz.
INLEIDING . . . . .	1
<b>A. EXPERIMENTEELE METHODIEK.</b>	
HOOFDSTUK I. <i>De onderzochte systemen.</i>	
1. Keuze van de te onderzoeken systemen . . . . .	4
2. Bereiding van de goudsolen . . . . .	7
3. Bereiding van de seleen-solen . . . . .	11
4. Bereiding van de mastixsolen . . . . .	16
5. Reproduceerbaarheid . . . . .	18
6. Bepaling van de deeltjesgrootte . . . . .	22
HOOFDSTUK II. <i>De lichtmetingen.</i>	
1. Lichtmetingen aan disperse media . . . . .	25
2. Opstelling voor de extinctiemetingen . . . . .	28
3. Meting van het zijwaarts verstrooide licht . . . . .	32
4. IJking van den monochromator-pyrometer . . . . .	34
<b>B. WETTEN VAN LAMBERT EN BEER.</b>	
HOOFDSTUK III. <i>Over de wetten van de lichtabsorptie.</i>	
1. De wetten van de lichtabsorptie . . . . .	38
2. Over de geldigheid van de wet van Lambert-Beer . . . . .	41
3. Toetsing van de wet van Lambert-Beer . . . . .	43
4. Toetsing van de wet van Lambert aan kolloide systemen . . . . .	46
5. Toetsing van de wet van Beer aan kolloide systemen . . . . .	51
<b>C. OPTIEK VAN DISPERSE MEDIA.</b>	
HOOFDSTUK IV. <i>Overzicht van de theorie.</i>	
1. Inleiding . . . . .	61
2. Ontwikkeling van de theorie . . . . .	61
3. De theorie van Mie . . . . .	65

HOOFDSTUK V. *Berekening van extinctie en straling van isodisperse seleansolen.*

1. Eigenschappen van het kolloide seleen . . . . .	72
2. Extinctie en straling van seleansolen . . . . .	74
3. De intensiteit van het, loodrecht op den doorgaanden straal, verstrooide licht . . . . .	85

HOOFDSTUK VI. *Toetsing van de theorie aan het experiment.*

1. Toetsing van de theorie aan goudsolen . . . . .	87
2. Metingen aan seleansolen . . . . .	93
3. Metingen aan mastixsuspensies . . . . .	95
4. De intensiteit van het verstrooide licht, loodrecht op de richting van het invallende licht . . . . .	97
5. Polydisperse systemen . . . . .	101
6. Toepassingen . . . . .	102
7. Conclusie . . . . .	107

## INLEIDING

Wanneer het licht zich voortplant door materie ondervindt het daarbij een verzwakking, waaraan men den naam van absorptie gegeven heeft; wordt een bepaald gedeelte van het spectrum meer verzwakt dan de rest dan spreekt men van selectieve absorptie, hierop berust de kleur van het systeem. Indien men afziet van de reflexie aan het grensvlak, kan de totale lichtverzwakking gesplitst worden in twee gedeelten, namelijk: zuivere absorptie, waarbij stralingsenergie wordt omgezet in warmte (consumptieve absorptie) en het lichtverlies tengevolge van verstrooiing (conservatieve absorptie). De conservatieve absorptie kan van zeer verschillenden aard zijn; ze treedt op zoowel in homogene als in heterogene media. De theorie der verstrooiing is door R a y l e i g h (1) het eerst ontwikkeld voor een medium, waarin een groot aantal bolletjes zijn ingebed; L o r d R a y l e i g h heeft zelf echter later op de mogelijkheid gewezen, dat de afzonderlijke moleculen als verstrooiingscentra kunnen fungeren. De opalescentiestraling, die zich vooral in de buurt van het kritisch punt doet gelden, is door v o n S m o l u c h o w s k i (2) verklaard op grond van dichtheidsfluctuaties en E i n s t e i n (3) heeft eenigen tijd later aangetoond, dat de opalescentiestraling met een klein voorbehoud dezelfde wetten volgt als de R a y l e i g h-straling. O r n s t e i n en Z e r n i k e (4) hebben de formule van E i n s t e i n gegeneraliseerd en bewezen, dat de klassieke behandeling van de opalescentie bij het kritisch punt gewijzigd moest worden. De moleculaire lichtverstrooiing heeft vooral door de onderzoekingen van R a m a n, C a b a n n e s e.a. een zeer bijzondere beteekenis gekregen.

Voorzoover bij onze onderzoekingen de lichtverstrooiing ter sprake zal komen, zullen we ons uitsluitend bezig houden met het zg. T y n d a l l-licht (5). De T y n d a l l-straling is van



dezelfde golflengte als het primaire licht: is dit monochromatisch, dan is het T y n d a l l-licht van dezelfde golflengte als het primaire licht; ontbreekt aan het invallende licht een bepaalde kleur, dan is deze ook niet aanwezig in het T y n d a l l-licht. Op grond hiervan kan men het gemakkelijk onderscheiden van de fluorescentiestraling, deze straling is over het algemeen van een kleinere frequentie dan het primaire licht. De fluorescentiekleur van bijv. groen fluoresceerende stoffen is dezelfde of men ze opwekt met ultraviolet, violet of blauw licht. Ook van R a m a n sche verstrooiing is het T y n d a l l-licht onmiddellijk te onderscheiden, daar ook zij van golflengte verschilt met het primaire licht.

Bij moleculair- en iondisperse media wordt de grootte van de lichtverzwakking in het algemeen beheerscht door de wetten van L a m b e r t en B e e r; dit zijn photophysische wetten, d.w.z. de geldigheid ervan is beperkt tot die gevallen, waarin niet een of andere chemische of fysisch-chemische verandering optreedt, wanneer men een der parameters van het systeem verandert. Aangezien deze wetten zijn afgeleid voor homogene media, is het niet zonder meer geoorloofd ze toe te passen op kolloide systemen. Reeds vanaf de eerste ontwikkeling van de kolloidchemie hebben dan ook vele onderzoekers de kwestie van de geldigheid dezer wetten bij heterogene media bestudeerd en nog immer zijn de meeningen op dit punt verdeeld. Wij zullen een kritische beschouwing geven van hetgeen er op dit gebied is verricht en tot een definitieve uitspraak zien te komen.

Vervolgens zullen we nagaan het verband tusschen de lichtverzwakking in kolloide systemen en de optische constanten van de gedispergeerde stof in afhankelijkheid van den dispersiegraad. We zullen daarbij een dankbaar gebruik maken van de theoretische beschouwingen van L o r d R a y l e i g h (6) en G. M i e (7), die op grond van de electromagnetische lichttheorie het optische gedrag van heterogene media hebben afgeleid. Vooral de theorie van M i e is zeer algemeen van opzet en maakt het in principe mogelijk om de optische constanten van een kolloide oplossing bij een gegeven golflengte en bepaalde deeltjesgrootte te berekenen, slechts op voorwaarde, dat de deeltjes bolvormig



zijn. Later heeft G a n s (8) de theorie uitgebreid voor ellipsoïde deeltjes.

M i e zelf paste zijn beschouwingen toe op goudsolen en ook latere uitbreidingen en experimenteele toetsingen gelden in hoofdzaak metaalsolen; eerst in 1932 heeft T. C a s p e r s o n (9) de theoretische afleiding gegeven van den absorptiecoëfficiënt van zg. witte solen (bijv. mastix- of zwavelsuspensies), welke vooral voor de biochemische praktijk van veel meer belang zijn. Een overgang tusschen de witte solen, waarvan de kleur uitsluitend afhangt van de lichtverstrooiing, en de metaalsolen, waarbij de verstrooiing dikwijls slechts een ondergeschikte rol speelt, vormen de gekleurde niet-metaalsolen.

In dit proefschrift zullen we de theorie uitbreiden tot het laatste geval, waarbij we seleen als voorbeeld kiezen. De theoretisch gevonden absorptie-coëfficiënten zullen we over het geheele gebied toetsen aan het experiment. Aangezien al deze beschouwingen zijn opgesteld voor het ideale geval, dat we te doen hebben met isodisperse solen, zullen we tenslotte nog onderzoeken, hoe men deze beschouwingen kan overdragen op polydisperse systemen.

---

## A. EXPERIMENTEELE METHODIEK

### HOOFDSTUK I

#### De onderzochte systemen

##### 1. *Keuze van de te onderzoeken systemen.*

Wanneer men de absorptie en verstrooiing van het licht in kolloïde oplossingen wil onderzoeken, dient men solen te maken, welke aan bepaalde eischen voldoen. Deze eischen zijn de volgende:

1°. Het sol moet behoorlijk isodispers zijn; d.w.z. de deeltjes mogen onderling niet te veel in grootte verschillen. De theoretische beschouwingen zijn namelijk opgesteld voor het geval, dat een vlakke lichtgolf een bolletje treft van gegeven diameter en van een materiaal met bekende optische constanten, dat ingebed ligt in een medium, waar de optische constanten eveneens van bekend zijn; in ons geval is dit medium de intermicellaire vloeistof. Dit voert ons vanzelf tot den volgende eisch:

2°. Willen we de verschijnselen niet onnoodig compliceeren, dan verdient het aanbeveling zorg te dragen, dat we voor de optische constanten van de intermicellaire vloeistof die van water kunnen nemen, m.a.w.: de bereidingswijze van de solen moet zoodanig zijn, dat er zoo weinig mogelijk reactieproducten in het sol terecht komen.

3°. De solen moeten bovendien voldoen aan de voorwaarde, dat ze gedurende de metingen stabiel blijven. Men dient dus uit te maken of de bestraling zelf niet een of anderen invloed op de kolloïde oplossing uitoefent (bijv. deeltjesvergroving).

4°. Voor het verkrijgen van betrouwbare, experimenteele resultaten zullen we een onderzoek behooren in te stellen naar de reproduceerbaarheid van de gebruikte, kolloïde systemen. Dit is

een punt, waar vooral vroegere onderzoekers te weinig aandacht aan besteed hebben.

5°. Om de resultaten van de lichtmetingen te kunnen interpreteren, dienen we tenslotte nog zekere eischen te stellen, wat betreft de concentratie van de disperse systemen.

Bij het uitkiezen van de te onderzoeken stoffen moet men dus rekening houden met de hierboven opgesomde eischen. In de inleiding hebben we er reeds op gewezen, dat de theorie van M i e zeer algemeen van opzet is, men zou ze dus in principe op alle stoffen kunnen toepassen. Men moet echter rekening houden met de wijze, waarop M i e (10) het probleem idealiseert, teneinde het voor een theoretische beschouwing toegankelijk te maken. Het probleem wordt namelijk als volgt gesteld:

*„Wir denken uns nun ein kugelförmiges Partikelchen vom Radius  $\rho$ , dessen Zentrum mit dem Koordinatenanfang zusammenfällt, aussen ist das Lösungsmittel (z.B. Wasser). Wir wollen die Feldgrößen in der Kugel und im Lösungsmittel durch die Suffixe  $i$  und  $a$  unterscheiden, die beiden (komplexen) Brechungsexponenten seien  $m$  und  $m_0$ . Von der Permeabilität wollen wir annehmen, dass sie innen und aussen gleich sei:  $\mu_i = \mu_a$ . Die Variable  $x$  macht an der Kugeloberfläche einen Sprung, da*

$$x_i = \frac{2 \pi m r}{\lambda}, \quad x_a = \frac{2 \pi m_0 r}{\lambda} = \frac{2 \pi}{\lambda'} \cdot r,$$

*wenn  $\lambda'$  die Wellenlänge in dem Lösungsmittel bedeutet.”*

Een toetsing van de theorie dient dus te geschieden aan een systeem, waarbij geen wisselwerking optreedt tusschen medium en gedispergeerde stof, m.a.w. aan een lyophoob kolloid. Een sol zooals bijv. het vanadiumpentoxydsol, waarvan men van te voren weet, dat de deeltjes sterk van den bolvorm afwijken, moet dus in dit geval ook uitgeschakeld worden. M i e zelf heeft zijn beschouwingen toegepast op goudsolen. Men zou de stoffen, wat de waarde van hun optische constanten betreft, in de volgende groepen kunnen indeelen:

1°. Stoffen, welke in gedispergeerden toestand solen geven,



waarbij het lichtverlies uitsluitend is toe te schrijven aan verstrooiing van het licht; er is geen consumptieve absorptie in het zichtbare spectrum. Dit zijn de zg. witte solen.

2°. Stoffen, welke solen geven, waarin het lichtverlies hoofdzakelijk berust op consumptieve absorptie en waarbij de verstrooiing slechts een zeer ondergeschikte rol speelt.

3°. Stoffen, welke een overgang vormen tusschen de twee bovenstaande groepen. Het lichtverlies bij kolloïde oplossingen hiervan is dus te splitsen in vergelijkbare stukken, nl.: èn verstrooiing èn consumptieve absorptie.

De keuze van de te onderzoeken stoffen is tenslotte gevallen op mastix, goud en seleen. Het goudsol is reeds vele malen, ook wat zijn optische eigenschappen betreft, voorwerp van onderzoek geweest. Juist op grond daarvan meenden we het als vertegenwoordiger van de metaalsolen te moeten kiezen. Goudsolen munten uit door hun groote stabiliteit; de intermicellaire vloeistof verschilt minimaal weinig van zuiver water en met behulp van de kiemmethode van *Zsigmondy* kan men zonder veel moeilijkheden isodisperse solen van gewenschte deeltjesgrootte bereiden. Het goud is een typisch voorbeeld van stoffen uit de tweede groep, waarbij men trouwens alle metalen zou kunnen indeelen.

Als vertegenwoordiger van de derde groep hebben we seleen gekozen. Seleen staat in al zijn eigenschappen tusschen zwavel en telluur; het is een uitgesproken niet-metaal en zelfs in het zg. metallisch seleen zijn de metaaleigenschappen, zooals het electricch geleidingsvermogen en de glans slechts weinig karakteristiek metallisch. Er is een zeer ver gaande overeenkomst in chemisch en physisch gedrag met zwavel; evenals zwavel treedt het seleen in meerdere allotrope vormen op (11). Door *H. R. Kruyt* en *A. E. van Arkel* (12) zijn de eigenschappen van het seleensol nader onderzocht; het voorschrift, dat door hen werd uitgewerkt voert tot stabiele, isodisperse solen. Ook werd aangetoond, dat er kiemwerking bestaat. Op den vraag, in welke modificatie het seleen in de kolloïde oplossing aanwezig is en welken vorm men moet toekennen aan de seleen-



micellen, konden zij niet met zekerheid een antwoord geven. Nieuwere onderzoekingen hebben in deze kwesties wat meer licht gebracht; we zullen er nog nader op terug komen.

De mastix-suspensie is het klassieke voorbeeld van een wit sol. Hoewel men hier lang niet zoo goed als bij goud en seleen isodisperse solen van een gegeven deeltjesgrootte kan bereiden, kan men toch de gemiddelde deeltjesgrootte binnen wijde grenzen varieeren. Bovendien is het mogelijk zeer bestendige mastix-suspensies te maken, terwijl de bereiding geen moeilijkheden met zich brengt en weinig tijd vergt. Vandaar dat mastix-suspensies dan ook zeer dikwijls gebruikt worden voor optische onderzoekingen van kolloïden. We hebben nog getracht paraffine-emulsies te bereiden, aangezien men daar kan aannemen, dat er bolvormige deeltjes ontstaan. Wij zijn echter tot dezelfde conclusie gekomen als D r e o s t i (13), dat deze door hun geringe stabiliteit voor optische onderzoekingen niet geschikt zijn.

## 2. *Bereiding van de goudsolen.*

Er bestaat een groot aantal methoden ter bereiding van goudsolen. Bij het maken van isodisperse solen van een gewenschte deeltjesgrootte, krijgt men de beste resultaten bij toevoeging van kiemen; voor een reductiemiddel kan men dan nog een keuze doen uit een groote verscheidenheid van stoffen (14). Bij deze keuze hadden we te bedenken, dat er zoo weinig mogelijk vreemde stoffen in het eindproduct terecht mogen komen; de stoffen, die dan in aanmerking komen zijn voornamelijk: waterstofperoxyde, hydrazine en hydroxylamine of verbindingen hiervan.

Het kiemsol werd als volgt bereid: 2,5 cc. goudchlorideoplossing, welke 3 gr. goud per Liter bevat, wordt onder omschudden toegevoegd aan 120 cc. dubbelgedistilleerd water. Dan wordt er eveneens onder omschudden van het mengsel 3 cc. 0,18 n kaliumcarbonaatoplossing toegevoegd, alles bij kamertemperatuur. Bij dit mengsel pipetteert men, eveneens bij kamertemperatuur, 1 cc. aetherische fosforoplossing; deze oplossing wordt gemaakt door vijfvoudige verdunning van een bij kamertemperatuur verzadigde, aetherische fosforoplossing. De aether, welke bij een en ander

gebruikt wordt, moet versch gedestilleerd zijn. Het mengsel vertoont na eenige uren staan een donkere kleur, dikwijls violet-blauwachtig; na 24 uur is er echter een hoogroode kleur voor in de plaats gekomen. Dan wordt het sol opgekookt en overtollige aether en fosfor verwijderd. Op deze manier krijgt men een zoo sterk gedispergeerd goudsol, dat men in het ultramicroscop de aparte deeltjes niet meer kan waarnemen, dikwijls ziet men zelfs de diffuse lichtkegel niet eens. De grootte van de deeltjes ligt beneden de  $10 \text{ m}\mu$ ; bij zeer nauwkeurig werken met versche reagentia krijgt men in den regel solen met deeltjes van een diameter van  $\pm 5 \text{ m}\mu$ .

Voegt men nu bij een bepaalde hoeveelheid van dit kiemsol een zeker aantal cc. goudchlorideoplossing en een of ander reductiemiddel, dan groeien in hoofdzaak de toegevoegde kiemen en er worden weinig of geen nieuwe deeltjes gevormd. Het eene reductiemiddel is hiertoe meer geschikt dan het andere. Hydrazinehydraat kan gebruikt worden in zuur milieu en levert dan prachtige, isodisperse solen. Wanneer men werkt zonder kiemen en met hydrazine-hydraat als reductiemiddel, dan ontstaan zeer grove, blauwe solen; de reductie zelf verloopt echter zeer snel, hieruit kan men dus concludeeren, dat de spontane kiemvorming zeer klein en de groeisnelheid groot is. Ook hydroxylamine bezit deze eigenschappen in hooge mate; experimenteel kan men vaststellen, dat er een zeer goede evenredigheid bestaat tusschen de hoeveelheid toegevoegde kiemvloeistof en het aantal deeltjes per volumeneenheid in het uiteindelijk sol (15). Vgl. Tabel I.

Tabel I

Kiemwerking van  $Au_p$ -kiemen bij de reductie van goudchloride.

Nummer van het sol	A aantal cc. $Au_p$ -kiemsol per 500 cc. sol	B aantal gevonden deeltjes per telruimte	B/A	Opmerkingen
I	500	—	—	Reductiemiddel: verd. hydrazine-opl. Er werd zooveel goudchloride-opl. toegevoegd, dat de solen I t/m VIII de- zelfde Au-concentra- tie hadden. * Sol II hebben we, teneinde de ultra- mikr. telling moge- lijk te maken, nog eens laten aangroei- en.
II *	200	22100	115 *	
III	100	—	—	
IV	60	7240	121	
V	20	2477	124	
VI	10	1188	119	
VII	5	602	120	
VIII	1	119	119	

Uit deze gegevens kan men de deeltjesgrootte van het kiemsol berekenen; men vindt voor den diameter van een kiem 6,8  $m\mu$ .

Dörinckel (16) gebruikte als reductiemiddel waterstofsuperoxyde. Zonder toevoeging van kiemsol kan men met waterstofperoxyde roode goudsolen bereiden, deze zijn in den regel heterodispers, ze kunnen alle mogelijke tusschentrappen bevatten van zeer grove deeltjes tot amicronen. De reductie verloopt ook lang niet zoo snel als met hydrazine of hydroxylamine, dit wijst er dus op, dat we bij het gebruik van waterstofperoxyde voorzichtig moeten zijn. Men staat echter verbaasd over den grooten invloed, welke kiemen hebben op de bereiding van goudsolen met waterstofperoxyde als reductiemiddel. De tijd, die voor de reductie noodig is, wordt door toevoeging van kiemen op enkele seconden teruggebracht. Op grond hiervan kan men verwachten, dat het mogelijk is ook met waterstofperoxyde goudsolen te bereiden, waarvan men de dispersiteit kan regelen evenredig met de hoeveelheid toegevoegde kiemen. Door Westgren (17) is hieromtrent een uitvoerig onderzoek ingesteld. Hij maakte een reeks



goudsolen met gebruikmaking van verschillende hoeveelheden kiemvloeistof. Daarbij is gebleken, dat bij solen met veel kiemvloeistof het deeltjesaantal per cc. bijna volkomen evenredig was met de hoeveelheid toegevoegde kiemen. Deze solen moeten dus ook behoorlijk isodispers zijn. Wanneer er weinig kiemen werden toegevoegd, werd deze evenredigheid aanzienlijk verstoord; het aantal deeltjes is grooter, dan men op grond van de toegevoegde hoeveelheid kiemvloeistof zou verwachten, bijgevolg is de diameter van de deeltjes kleiner. De verklaring hiervan ligt voor de hand; bij het geringe aantal kiemen, dat in het reductiemengsel aanwezig is, kunnen ook spontaan nieuwe kernen gevormd worden, die naast de oorspronkelijke kiemen aangroeien. Een ultramicroscopisch onderzoek leert dan ook, dat er amicronische gouddeeltjes gevormd zijn. Voor de bereiding van grove, kolloïde goudoplossingen van gewenschten dispersiegraad is dus waterstofperoxyde in tegenstelling tot hydrazine en hydroxylamine niet met succes te gebruiken, omdat de spontane kiemvorming, bij aanwezigheid van weinig kiemen een te groote rol gaat spelen.

We willen bovendien nog de aandacht vestigen op het volgende feit. Wanneer men drie goudsolen A, B en C maakt met dezelfde hoeveelheid kiemvloeistof en gelijke goudconcentratie, slechts met dit verschil, dat voor A hydrazinehydraat gebruikt wordt als reductiemiddel, voor B hydroxylaminechlorhydraat en voor C waterstofperoxyde, dan krijgt men drie verschillende solen.

De bereidingswijze blijkt uit het volgende overzicht:

No. van het sol	Aup-kiemsol	Au Cl <sub>3</sub> -opl. (2 gr./L.)	Reductiemiddel
A	100 cc.	3 cc.	enkele druppels hydrazine opl. (0,05 %)
B	100 cc.	3 cc.	2 cc. hydroxylaminechlorhydraat opl. (0,27 gr./L.)
C	100 cc.	3 cc.	enkele druppels waterstofperoxyde (0,6 %)

Alle drie worden flink omgeschud en even opgekookt; daarna



wordt aan elk zooveel water toegevoegd, dat in alle drie de kolven hetzelfde gewicht aan vloeistof aanwezig is. Sol A was helderrood van kleur, terwijl C duidelijk naar blauw neigde; de kleur van B lag tusschen deze twee in en wel dichter bij A dan bij C. Ter contrôle op de kiemwerking, hebben we van alle drie de solen het deeltjesaantal ultramicroscopisch bepaald. De resultaten hiervan stemden behoorlijk met elkaar overeen, het sol C had wellicht iets meer deeltjes. In verband met de opvatting, dat het mogelijk zou zijn een blauw goudsol te maken van hoogere dispersiteit dan een rood, is de bovenbeschreven proef zeer belangrijk. We zullen in hoofdstuk VI de verklaring van een en ander trachten te geven.

### 3. *Bereiding van de seleensolen.*

Het door van Arkel (18) uitgewerkte voorschrift luidt als volgt: 90 cc. gedestilleerd water worden met 5 cc. hydrazine-oplossing (1,5 mol per Liter) tot 100° verhit. Bij deze temperatuur wordt toegevoegd 4 cc. seleendioxyde-oplossing (0,1 mol per Liter) en nadat het mengsel een donkergele kleur heeft aangenomen wordt nog 1 cc.  $\text{SeO}_2$ -oplossing toegevoegd.

Nu neemt men de vlam weg, laat ongeveer 10 minuten afkoelen en verdunt tot 400 cc. met water, dat door een zilveren koeler is gedestilleerd. Het opkooken van het reductiemengsel is van groot belang om een volledige reductie te bewerkstelligen; volgt men de oude voorschriften van Gutbier (19) of van The Svedberg (20), dan blijft een groot gedeelte van het  $\text{SeO}_2$  onaangetast, waardoor men de concentratie van het kolloide seleen niet kent en bijgevolg een te groote waarde vindt voor den straal van de deeltjes.

Merkwaardig is de invloed van het water, bij gebruik van gewoon gedestilleerd water bij de reductie ontstaan veel betere solen dan met dubbel-gedestilleerd water. Hiermee krijgt men solen, die een sterke troebeling vertoonen en in doorvallend licht rood tot violet gekleurd zijn. Hoewel ze tamelijk bestendig zijn, is de dispersiteit veel geringer, waardoor ze snel bezinken. De verhoudingen liggen hier dus juist andersom dan bij goud, waar

men juist met dubbel-gedestilleerd water de beste solen krijgt.

Op deze manier krijgt men solen, waarvan het deeltjesaantal ligt tusschen  $30 \times 10^9$  en  $40 \times 10^9$  per cc. Door de vijf cc.  $\text{SeO}_2$ -oplossing ineens toe te voegen, krijgt men solen met een grooter deeltjesaantal, dat men nog kan opvoeren door het reductiemengsel tijdens de toevoeging heftig te laten koken, neemt men nu de vlam weg, dan blijft het mengsel eenigen tijd koken door de vrijkomende reactiewarmte. Het deeltjesaantal komt nu te liggen tusschen  $100 \times 10^9$  en  $120 \times 10^9$ ; de diameter van de deeltjes wordt dan  $\pm 75 \text{ m}\mu$ . Ook al varieert men de concentratie, zoowel van het hydrazine als van het  $\text{SeO}_2$ , dan gelukt het niet om met deze reductie tot hooger disperse solen te komen. De bedoeling was namelijk om voor het Se een soortgelijke kiemmethode uit te werken, als *Zsigmondy* heeft gedaan voor goud. *Van Arkel* toonde reeds aan, dat er bij seleen kiemwerking aanwezig was; hij komt zelfs tot de conclusie, dat men van een eenmaal gevormd sol de deeltjes naar willekeur kan vergrooten, door er opnieuw de uitgangsstoffen aan toe te voegen. Hij leidt dit af uit het feit, dat het hem gelukte solen te maken met de dubbele of drievoudige hoeveelheid seleen waar- bij het deeltjesaantal per cc. nagenoeg niet veranderde.

Hieruit volgt echter nog niet, dat men de deeltjesgrootte naar willekeur kan variëren, want een twee- of drievoudige concentratie beteekent slechts een 1,26 of 1,44 maal zoo groote deeltjesradius. Het is bovendien gebleken (21), dat niet al het nieuw gevormde seleen op de reeds aanwezige deeltjes neerslaat, maar dat er ook spontaan nieuwe deeltjes gevormd worden. Wij hebben deze kwestie nader onderzocht: volgens het gegeven voorschrift hebben we sol A gemaakt en daarmee een reeks proeven genomen, waarvan de resultaten in onderstaande tabel zijn samengevat. Het deeltjesaantal van sol A bedroeg  $45 \times 10^9$  per cc. De hoeveelheid kiemvloeistof (sol A) werd voor de nieuwe reductie met dubbel-gedestilleerd water aangevuld tot 40 cc. Met de verschillende hoeveelheden kiemen werden nu de solen B tot en met F bereid en wel zoodanig, dat het volumen



Tabel II

	aantal cc. van sol A	aantal cc. SeO <sub>2</sub> -opl. 0,1 mol per L.	aantal cc. hydrazine- opl. 1,5 mol per L.	aantal kiemen per cc. sol	gevonden aantal deeltjes per cc. sol
B	40	2,00	2,00	$7,2 \times 10^9$	$10,7 \times 10^9$
C	20	2,25	2,25	$3,6 \times 10^9$	$10,2 \times 10^9$
D	10	2,38	2,38	$1,8 \times 10^9$	$9,4 \times 10^9$
E	5	2,44	2,44	$0,9 \times 10^9$	$8,6 \times 10^9$
F	1	2,50	2,50	$0,18 \times 10^9$	$6,3 \times 10^9$

van elk sol 250 cc. bedraagt en ze alle dezelfde Se-concentratie hebben. Uit deze tabel blijkt duidelijk, dat de kiemwerking beperkt is; wanneer er per volumeneenheid weinig kiemen aanwezig zijn, wordt de spontane kernvorming van overwegende beteekenis. Men zou dit ook als volgt kunnen formuleeren: *er bestaat een neiging om altijd een zeker minimum aantal deeltjes per volumeneenheid te vormen.*

Bovendien moet men wel bedenken, dat het sol A, dat we als kiemsol gebruikt hebben, reeds vrij grove deeltjes bevat nl. met een diameter van 100 m $\mu$ . Z s i g m o n d y gebruikt bij zijn kiemmethode voor goud, als kiemvloeistof een amicronisch goudsol, waarvan het deeltjesaantal altijd reusachtig groot is, vandaar, dat we, om te zien in hoeverre er analogie bestaat met de kiemwerking bij Se, ook uit moeten gaan van een amicronisch seelen-sol. Indien deze analogie werkelijk bestaat, dan zou men dus uitgaande van een dergelijk sol, door er opnieuw de uitgangsstoffen aan toe te voegen isodisperse Se-solen van elke gewenschte deeltjesgrootte moeten kunnen maken. De eerste moeilijkheid, waar men op stuit, is de bereiding van een geschikt, amicronisch Se-sol. We hebben reeds opgemerkt, dat het ons niet gelukt is, bij de reductie van een SeO<sub>2</sub>-oplossing met hydrazine, stabiele solen te verkrijgen met deeltjes, welke een kleinere diameter bezaten dan  $\pm 75$  m $\mu$ . Er zijn echter andere bereidingswijzen, waarbij het wel gelukt het Se hoger te dispergeeren. Volgens J. M e y e r (22) ontstaan er zeer hoog disperse solen, wanneer men een kleine hoeveelheid van een verdunde oplossing van natriumselenosulfaat uitgiet in water, dat even is aange-

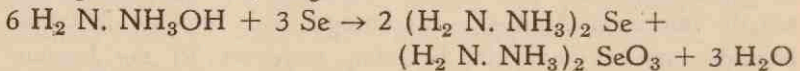
zuurd. Deze solen hebben een heldergele tot oranje kleur; neemt men meer geconcentreerde oplossingen, dan komen er donkerder kleuren, terwijl in opvallend licht een duidelijke troebeling valt waar te nemen. Op deze manier kan men gemakkelijk solen bereiden, welke in het ultramicroscop slechts door een nauwelijks zichtbare, diffuse Tyndall-kegel hun kolloïden aard verraden. Een dergelijk sol hebben we getracht te gebruiken als kiemvloeistof; voegt men er opnieuw een weinig zuur aan toe en vervolgens weer natriumselenosulfaatoplossing, dan gelukt het niet om op deze manier isodisperse solen met ultramicroscopisch behoorlijk zichtbare deeltjes te krijgen, ze zijn sterk heterodispers, men ziet zeer grove deeltjes op een diffusen achtergrond. De spontane kernvorming schijnt bij deze reactie van veel grooter betekenis te zijn dan de groeisnelheid. Vervolgens hebben we een combinatie van twee voorschriften geprobeerd, d.w.z.: we onderzochten de mogelijkheid van de aangroeiing van kiemen, bereid volgens J. Meyer, met behulp van de reductie van  $\text{SeO}_2$  met hydrazine. Voegt men echter hydrazinehydraat aan een dergelijk kiemsol toe, dan wordt dit bij verwarming kleurloos; dit is toe te schrijven aan het terugdringen van den zuurgraad door het hydrazine, waardoor de nog aanwezige  $\text{SO}_3$ -ionen weer selenosulfaat terugvormen en het kolloïde seleen dus oplost. Dit bezwaar kan men gemakkelijk ondervangen door in plaats van hydrazinehydraat een zout daarvan te nemen bijv. hydrazinesulfaat. Het is ons echter niet gelukt om door deze combinatie van methoden, waarvan de een uitmunt door groote kernvorming en de ander door kleine kernvorming en groote groeisnelheid, stabiele, isodisperse solen te bereiden. Meestal krijgt men sterk troebele vloeistoffen, die snel uitvlokken. Er is ook nog een andere manier om hoog-disperse Se-solen te maken, welke door Jannek (23) is beschreven. Hierbij wordt  $\text{SeO}_2$  met hydrazinehydraat verhit; het  $\text{SeO}_2$  wordt dan gereduceerd tot seleen, dat in de overmaat hydrazine oplost. Deze oplossing heeft een donkerbruine kleur; bij het uitstorten in een groote hoeveelheid water ontstaan stabiele solen; met gewoon gedestilleerd water krijgt men betere resultaten dan met dubbel ge-



destilleerd. Wanneer men zorg draagt, dat de Se-concentratie van het gevormde sol niet hooger wordt dan ongeveer  $1,25 \times 10^{-2}$  gr. Se per Liter, en dat bij het uitstorten door omschudden het sol zoo snel mogelijk gevormd wordt, dan komen er deeltjes met een diameter van gemiddeld  $25m\mu$ . We hebben nog getracht door centrifugeeren de grovere deeltjes te verwijderen, dit mocht ons echter niet gelukken; een sol op deze wijze bereid schijnt sterk heterodispers te zijn. Met zulk een sol hebben we opnieuw de kiemwerking onderzocht en daarbij gevonden, dat het binnen zekere grenzen bruikbaar is als kiemvloeistof bij de reductie van  $SeO_2$  met hydrazine; de combinatie van deze twee methoden is dus mogelijk. Onaangenaam is het echter, dat deze solen niet erg stabiel zijn; om een volledige reductie te bewerkstelligen, moet men het mengsel opkoken en daarbij kunnen zich gemakkelijk grove stukjes seleen afscheiden. Om grove solen te maken is deze combinatie dan ook zeker niet geschikt, want die kan men veel beter bereiden volgens het voorschrift van van Arkel; daarentegen kan men op laatstgenoemde manier weer niet beneden ongeveer  $75 m\mu$  komen. Bijgevolg hebben we voor de solen met deeltjes beneden een diameter van  $75 m\mu$  een kiemsol volgens Jannek gebruikt, voor grovere direct de reductie van  $SeO_2$  met hydrazine zonder apart toegevoegde kiemen.

We hebben ons afgevraagd, welke soort van oplossing er ontstaat bij het oplossen van Se in hydrazinehydraat. In de verhandeling van G. Briegleb (24) over de dynamische allotropie van seleen wordt zowel deze oplossing als die in methyljodide en chloorseleen als een kolloid beschouwd; als eenig argument voor de kolloide natuur ervan deelt de auteur mede, dat zulks hem gebleken is uit ultramicroscopisch onderzoek. We hebben een hydrazinehydraatoplossing van seleen eveneens onderzocht om te zien of er Tyndall-licht optreedt; inderdaad viel er een zeer zwakke lichtkegel waar te nemen, toch meenen wij hieruit niet de conclusie te mogen trekken, dat we met een kolloide oplossing te doen hebben. Allereerst willen we erop wijzen, dat de resultaten van het ultramicroscopisch onderzoek

in dit geval niet betrouwbaar zijn, aangezien deze oplossing gemakkelijk zwart seleen afscheidt vooral aan de lucht. Onderzoekt men een versch gefiltreerde oplossing in het ultramicroscop dan is het zeer wel mogelijk, dat er zich intusschen weer een kleine hoeveelheid seleen heeft afgescheiden, zoodat het optreden van een zwakke Tyndall-kegel hiermee verklaard zou zijn. Bovendien hebben we gevonden, dat niet alleen amorf rood, maar ook het kristallijne „Selenium nigrum pulv.” (E. Merck, Darmstadt), in 50 % hydrazinehydraat bij kooktemperatuur oplost onder vorming van een intensief roodbruin gekleurde oplossing. Dezelfde kleur vertoonen oplossingen van Se in alkaliën zooals KOH, NaOH en Ba(OH)<sub>2</sub>; ook in ammoniak blijkt Se een weinig oplosbaar te zijn (25). Wij meenen dan ook met Jannek en Meyer te moeten aannemen, dat er zich een chemische reactie afspeelt bij het oplossen van Se in geconcentreerd hydrazinehydraat, waarbij hydrazinezouten van seleenwaterstof en selenigzuur ontstaan, volgens:



Het hydrazoniumselenide verbindt zich dan waarschijnlijk met nog meer seleen onder vorming van polyseleniden. Deze reactie is dus volkomen analoog met het oplossen van zwavel en seleen in alkaliën; ook zwavel lost gemakkelijk op in geconcentreerd hydrazinehydraat en vormt dan een intensief oranjegele, viskeuse vloeistof, die duidelijk naar H<sub>2</sub>S ruikt; bij uitstorten in water wordt er weer zwavel afgescheiden. Het ontstaan van kolloide seleenoplossingen kan men dus verklaren door aan te nemen, dat bij verdunnen de reacties van rechts naar links verlopen; het is ons gebleken, dat dit niet alleen geschied bij hydrazineoplossingen, maar ook met oplossingen in alkaliën bijv. NaOH.

#### 4. Bereiding van de mastixsolen.

De lichtmetingen zijn verricht aan een drietal mastixsuspensies, waarvan er één hoog-dispers was, de tweede zeer grof en de derde van een gemiddelden dispersiteitsgraad. In de literatuur

vinden we verschillende metingen van de absorptie en straling van mastix; het was onze bedoeling de resultaten ervan te controleren en nog eenigszins uit te breiden.

Mastix is een harssoort, die harszuren bevat, het vindt toepassing in de vernistechniek.

Een afgewogen hoeveelheid mastix („*Mastix elec.*”) wordt in alcohol opgelost, zoo noodig onder verwarmen; deze oplossing wordt gefiltreerd, daar er een gedeelte onopgelost achterblijft. De concentratie wordt bepaald door droogdampen van een bekend volumen; het residu wordt tot constant gewicht gedroogd en gewogen. Een bepaald aantal cc. van de alcoholische oplossing wordt in een groot volumen gedestilleerd water uitgegoten, kent men het eindvolumen van de verkregen suspensie en de concentratie van de alcoholische mastixoplossing, dan kan men dus de mastixconcentratie van het sol berekenen.

Sol A: 50 cc. alcoholische mastixoplossing (0,65 gr. per 100 cc.) wordt in gedestilleerd water uitgestort en aangevuld tot 500 cc. Dit sol is hoog-dispers.

Sol B: 2 cc. alkoh. opl. (6,5 gr. mastix per 100 cc.) uitgestort in ged. water en eveneens aangevuld tot 500 cc. Er hadden zich wat vlokjes afgescheiden, daarom hebben we het sol gefiltreerd, de op het filter achterblijvende mastixvlokjes in warme alcohol opgenomen, deze oplossing ingedampt en het residu tot constant gewicht gedroogd; bij de berekening van de concentratie moet deze hoeveelheid mastix dus in mindering worden gebracht. Dit sol is grover dan A.

Sol C: 10 cc. alkoh. opl. (6,5 gr. mastix per 100 cc.) uitgestort in ongeveer 500 cc. ged. water. Er ontstond een zeer grove suspensie, welke van de gevormde vlokjes werd afgefiltreerd; van deze suspensie werd door droogdampen van een bekend volumen de concentratie bepaald. Sol C werd nu bereid door 100 cc. van deze grove suspensie met ged. water tot 500 cc. aan te vullen. Dit is het grofste sol.

De deeltjesgrootte blijkt van veel factoren afhankelijk te zijn, wanneer men van een en dezelfde alkoh. mastixopl. gelijke volumina in een even groote hoeveelheid water uitstort, dan ont-



staan er toch geen twee identieke solen. Tusschen de concentratie van de alkoh. mastixopl. en den diameter van de gevormde deeltjes bestaat wel een verband, maar dit is slechts van kwalitatieven aard; de praktijk leert namelijk; dat men bij het uitstorten van een verdunde alcoholische oplossing in den regel hooger gedispergeerde solen krijgt dan met meer geconcentreerde oplossingen.

Bovendien moet men erop letten, dat de alkoholconcentratie van de mastix-suspensies niet te hoog wordt en wel om twee redenen: 1°. wanneer er te veel alkohol aanwezig is, blijft een gedeelte van de mastix in ware oplossing, 2°. de brekingsindex van de intermicellaire vloeistof zou aanzienlijk afwijken van die van water. Het eerste zou tengevolge hebben een fout in de concentratie en daardoor tevens de deeltjesgroottebepaling in de war sturen, bovendien komt de concentratie voor in den absorptie- en verstrooiingscoëfficiënt. Bij de theoretische berekening van deze coëfficiënten maakt men gebruik van de optische constanten van de intermicellaire vloeistof, deze berekeningen zouden dus noodeloos gecompliceerd worden.

### 5. *Reproduceerbaarheid.*

Bij de toetsing van theorieën omtrent het optisch gedrag van kolloide oplossingen zal men allereerst moeten onderzoeken, of het mogelijk is een bepaald sol te reproduceeren, m.a.w. of men een zoodanig voorschrift kan geven voor de bereiding, dat er identieke solen ontstaan. Als voorwaarde hiervoor willen we aannemen, dat de absorptiespectra van isodisperse solen van gegeven deeltjesgrootte volgens eenzelfde voorschrift bereid, met elkaar overeen moeten stemmen. Vooral bij de toetsing van de theorie van Mie is hier niet voldoende aandacht aan besteed en wel ten onrechte, hetgeen bijv. duidelijk blijkt uit het onderzoek van Mukherjee en Papaconstantinou (26). Zij vonden namelijk, dat de grootte van de lichtabsorptie van hydrosolen op precies dezelfde manier bereid, onderling uiteenloopt. Tijdens hun onderzoek merkten zij op, dat solen op de-



zelfde wijze volgens de kiemmethode gemaakt, niet dezelfde coagulatie-tijden gaven; volgens Zsigmondy zijn de solen reproduceerbaar, indien de kwaliteit van het water geen verandering heeft ondergaan. Er werden twaalf solen onderzocht, welke op dezelfde manier waren bereid; de lichtabsorptie en de coagulatie-tijd bleken uiterst gevoelig te zijn voor elke verandering in het sol. Uit de door hen gegeven grafiek kan men de uiterste waarden aflezen, waartusschen de gevonden extinctiecoëfficiënten liggen.

Tabel III

Golflengte	Extinctiecoëfficiënt	
	kleinste waarde	grootste waarde
6800	0,02	0,08
6500	0,04	0,11
6000	0,08	0,15
5500	0,23	0,26
5250	0,37	0,38
5000	0,40	0,47

Deze metingen werden uitgevoerd met een König-Martens spectrofotometer en berekend met de formule (27):

$$K = \frac{1}{d} \cdot 10 \log \frac{\text{tg}^2 a}{\text{tg}^2 a_0}.$$

Behalve in het gebied van ongeveer 5200 Å tot 5400 Å zijn de afwijkingen vrij aanzienlijk en een onderzoek naar de reproduceerbaarheid is dus zeker niet overbodig.

Het is ons echter gebleken, dat bij nauwkeurig werken met zorgvuldig gereinigd Jena-glaswerk en versche reagentia het zeer wel mogelijk is een bepaald sol te reproduceeren, zoowel van goud als van seleen. Dit geldt vooral voor hoog disperse solen; de afwijkingen, die zich voordoen bij grove suspensies, moet men hoofdzakelijk toeschrijven aan de minder goede isodispersiteit, want als de concentratie van de kiemen zeer klein wordt, gaat de spontane kernvorming een rol van betekenis spelen. We hebben goudsolen gemaakt volgens eenzelfde voorschrift met een en hetzelfde Au<sub>p</sub>-kiemsol; deze zijn zeer goed reproduceerbaar.

Neemt men een ander  $Au_P$ -kiemsol, dan moet men er natuurlijk rekening mee houden, dat de deeltjesgrootte daarvan iets anders kan zijn; doet men dit evenwel, dan komt men wederom tot een bevredigend resultaat (vgl. tabel IV en V).

Tabel IV

Extinctiecoëfficiënten van  $Au_{\text{hydrazine}}$ -solen volgens eenzelfde voorschrift bereid met  $Au_P$ -kiemen.

golflengte in Å	$Au_P$ -kiemsol no. 3		$Au_P$ -kiemsol no. 4	
	I	II	I	II
7000	7,5	7,0	8,7	7,6
6500	10,4	11,7	12,0	11,7
6000	20,9	21,0	22,3	24,6
5500	64,3	57,5	59,8	58,0
5250	90,1	85,6	90,8	89,1
5000	61,7	64,1	65,0	63,8
4750	45,7	43,7	48,6	49,3

Tabel V

Extinctiecoëfficiënten van  $Au_{H_2O_2}$ -solen volgens eenzelfde voorschrift bereid met een en hetzelfde  $Au_P$ -kiemsol.

golflengte in Å	Nummer van het sol			
	I	II	III	IV
6500	31,8	32,9	30,4	32,4
6000	34,4	34,9	32,0	32,8
5500	64,2	61,3	60,9	63,8
5000	78,0	78,4	78,2	78,9
5000	60,1	61,6	64,3	61,6
4750	47,3	46,3	43,8	49,0

De volgende tabel (VI) geeft de extinctiecoëfficiënten van een zestal seleensolen, volgens een en dezelfde methode bereid, nl. door reductie van  $SeO_2$ -oplossing met hydrazinehydraat bij kooktemperatuur en zonder toevoeging van kiemen; ook hier is de overeenstemming bevredigend. Hierbij moeten we opmerken, dat de solen 55 en 56 iets hoger dispers waren dan de overige vier; we zullen in hoofdstuk V zien, dat de extinctiecoëfficiënten voor de aangegeven golflengten dan inderdaad ook iets lager

moeten zijn. Bovendien zullen we daar uiteenzetten welke groot-heden in den extinctiecoëfficiënt voorkomen en in welke een-heden deze zijn uitgedrukt.

*Tabel VI*

Extinctiecoëfficiënten van seleensolen volgens eenzelfde voorschrift bereid.

golflengte in Å	Nummer van het sol					
	30	31	51	52	55	56
7000	1,67	1,70	1,70	1,80	1,61	1,61
6500	2,43	2,38	2,35	2,38	2,07	2,10
6000	4,36	4,36	4,20	4,27	3,52	3,82
5500	8,80	9,12	8,60	8,80	7,95	8,24
5000	14,9	15,2	15,2	15,1	13,7	14,5
4750	17,9	17,9	17,9	18,1	16,8	17,3

#### 6. Bepaling van de deeltjesgrootte.

De deeltjesgrootte werd bepaald door uittellen in een spleet-ultramicroscop (Obj. D. Zeiss. Ocul. Huyghens (4) Zeiss) en bij solen met niet te kleine deeltjes hebben wij bovendien de sedimentatiesnelheid bepaald en daaruit met behulp van de wet van Stokes de deeltjesgrootte berekend. Bij het uittellen in het ultramicroscop bepaalt men het gemiddelde aantal deeltjes in een gegeven volumen; het gezichtsveld wordt daartoe op een bekende manier afgegrensd. Dit geschiedt met een oculair-diafragma volgens Ehrlich, lengte en breedte van het gezichtsveld zijn nu te meten met een oculair-micrometer. De diepte van het verlichte vloeistofvolumen wordt bij het spleet-ultramicroscop bepaald door de spleet  $90^\circ$  om te draaien, de diepte wordt nu breedte en kan op de bekende manier gemeten worden. Om het gezichtsveld licht te maken, wordt in den regel gebruik gemaakt van een fluoresceïne-oplossing; voor de diepte-bepaling verdient dit echter geen aanbeveling, omdat de lichtbundel naar de kanten sterk uitvloeit; een scherpere begrenzing hebben wij gekregen door een verdund seleensol door de cuvette



te laten stroomen. Zekerheidshalve hebben we gedurende het geheele onderzoek de afmetingen van het gezichtsveld constant gehouden, de onderlinge verhoudingen zijn dan in ieder geval juist. De solen worden zoodanig verdund, dat men gemiddeld twee of drie deeltjes ziet. Aangezien zij in *Brown*sche beweging zijn, moet men het gemiddelde nemen uit een groot aantal tellingen; we hebben er altijd minstens 200 genomen. Voor verdere bijzonderheden verwijzen we naar de desbetreffende literatuur (28).

De formule van *Stokes* luidt:  $W = 6 \pi \eta r s$ , hierin is  $\eta$  de viscositeit van het medium,  $r$  de straal van het deeltje en  $s$  de bezinkingssnelheid. Voor  $W$  kan men substitueeren:

$\frac{4}{3} \pi r^3 \cdot (d_{\text{deeltje}} - d_{\text{medium}}) g$ ; in deze uitdrukking stelt  $d$  de dichtheid voor en  $g$  de versnelling van de zwaartekracht. Men krijgt dan de volgende vergelijking:

$$r^2 = \frac{9 \eta s}{2 (d_{\text{deeltje}} - d_{\text{medium}}) g}$$

Deze formule kan men zoowel op het vallen van één deeltje toepassen, als op het bezinken van een geheele sollaag. In het laatste geval is dit alleen geoorloofd, als het sol zoo verdund is, dat men den onderlingen invloed van de deeltjes op elkaar kan verwaarloozen (29), bovendien moet men op behoorlijken afstand van het evenwicht blijven. De wet van *Stokes* is afgeleid in de onderstelling, dat men met bolletjes te doen heeft; een voorwaarde voor de geldigheid ervan is ook nog, dat het vallende bolletje zich bevindt in een oneindig uitgestrekt medium (30 en 31). We hebben bij de sedimentatieproeven gebruik gemaakt van *Jena*-buizen met een diameter van minstens 30 mm. en ongeveer 30 cm. lang; van onderen waren deze buizen dichtgesmolten, terwijl ze, na het vullen met het te onderzoeken sol, met gummistoppen werden afgesloten. Deze buizen werden geplaatst in een thermostaat op kamertemperatuur, die zoo goed mogelijk trivrij stond opgesteld op den steenen vloer van een kelder. Met behulp van een kathetometer werd nu de sedimentatiesnelheid van een geheele sollaag gemeten. Hieronder volgt een kort overzicht (Tabel VII), waaraan men kan zien



in hoeverre de resultaten van deze twee methoden met elkaar overeenstemmen.

*Tabel VII*  
Bepaling van de deeltjesgrootte.

A. Seleensolen		
No.	diameter bepaald door uittellen	diameter bepaald uit de bezinkingssnelheid
1	70 m $\mu$	72 m $\mu$
2	75 "	76 "
3	103 "	110 "
4	106 "	133 "
5	109 "	158 "
6	110 "	169 "
7	114 "	192 "
8	123 "	190 "
B. Goudsolen		
1	48 m $\mu$	49 m $\mu$
2	50 "	58 "
3	70 "	95 "
4	80 "	90 "
5	85 "	110 "

Deze tabel laat zien, dat bij de kleinere deeltjes de gevonden waarden het best overeenstemmen, bij de grovere vindt men door de ultramicroscopische telling altijd waarden, die lager zijn dan die uit de bezinkingssnelheid. Dit is ook heel verklaarbaar, aangezien de meeste dezer solen met behulp van kiemen bereid zijn; wordt het aantal kiemen per cc. gering, dan vormen er zich spontaan nieuwe deeltjes, waardoor het gemiddelde van den ultramicroscopisch gevonden diameter omlaag gaat. Bij de sedimentatie zijn het in hoofdzaak de grove deeltjes, die het afscheidingsvlak geven en de gevonden bezinkingssnelheid en de daaruit berekende diameter corresponderen dus met de groote massa grove deeltjes.

Behalve de twee beschreven manieren bestaan er nog meer methoden om de deeltjesgrootte te bepalen. In hoofdstuk VI zullen we nagaan hoe de resultaten van de absorptie- en verstrooiingsmetingen voor dit doel zijn te gebruiken.

## LITERATUUR

1. Lord Rayleigh, *Phil. Mag.* **41**, 107, 274, 447 (1871); **44**, 28 (1879).
2. Von Smoluchowski, *Ann. d. Physik*, **25**, 205 (1908).
3. A. Einstein, *Ann. d. Physik*, **33**, 1275 (1910).
4. L. S. Ornstein en F. Zernike, *Versl. Akad. Amsterdam.* **23**, 582 (1914); *Physik. Z.* **27**, 761 (1926). G. Placzek, *Physik. Z.* **31**, 1052 (1930).
5. J. Tyndall, *Proc. Roy. Soc. London*, **17**, 223 (1868).
6. Lord Rayleigh, *Phil. Mag.* **47**, 375 (1899).
7. Gustav Mie, *Ann. d. Physik*, **25**, 377 (1908).
8. R. Gans, *Ann. d. Physik*, **37**, 881 (1912).
9. T. Caspersen, *Koll. Z.* **60**, 151 (1932); **65**, 162, 301 (1933).
10. G. Mie, *Ann. d. Physik*, **25**, 381 (1908).
11. H. R. Kruyt, *Z. f. anorg. Chem.* **64**, 305 (1909).
12. A. E. v. Arkel, *Diss. Utrecht*, 1920.
13. G. M. Dreosti, *Diss. Utrecht*, 1930; *Koll. Beih.* **33**, 1 (1931).
14. Zsigmondy-Thiessen, *Das kolloide Gold*, 1925.
15. J. Reitstötter, *Diss. Göttingen*, 1917.
16. Dörinckel, *Z. f. anorg. Chem.* **63**, 344 (1909).
17. A. Westgren, *Z. f. anorg. Chem.* **93**, 151 (1915).
18. A. E. v. Arkel, *Diss. Utrecht*, pag. 29.
19. A. Gutbier, *Z. f. anorg. Chem.* **32**, 106 (1902).
20. The Svedberg, *Die Existenz der Moleküle*, Leipzig, 1912.
21. A. E. v. Arkel, *Diss. Utrecht*, 1920, pag. 11.
22. J. Meyer, *Z. f. Electrochem.* **25**, 80 (1919).
23. Jannek, *Z. f. anorg. Chem.* **83**, 78 (1913).
24. G. Briegleb, *Z. f. physik. Chem. A* **144**, 321 (1929).
25. Calcagni, *Gazz. Chim.* **53**, 114 (1923).
26. Mukherjee en Papaconstantinou, *J. Chem. Soc.* **117**, 350, 1563 (1920).
27. Hildebrand, *Z. f. Electrochem.* **14**, 349 (1908).
28. H. R. Kruyt, *Colloids*, New York, 1930.  
H. Freundlich, *Kapillarchemie*, Bd II, Leipzig, 1932.
29. Von Smoluchowski, *Krakauer Anzeiger* 1911 (A) 28.
30. Gessner, *Die Schlämmanalyse*, 1930.
31. J. Weyssendorf, *Ann. d. Physik*, **62**, 1 (1920).

## HOOFDSTUK II

### De lichtmetingen

#### 1. *Lichtmetingen aan disperse media.*

Over de optische eigenschappen van disperse systemen bestaat reeds een omvangrijke literatuur; bij de bestudeering hiervan komt men evenwel tot de conclusie, dat daarbij theorie en experiment niet voldoende hand aan hand zijn gegaan, maar dat de eerste in een verder stadium van ontwikkeling verkeert dan het laatste. Men zou hier verschillende redenen voor kunnen aangeven: allereerst zijn er de vele moeilijkheden die elk photometrisch onderzoek met zich brengt, vervolgens de moeilijke reproduceerbaarheid van de inhomogene media; bovendien is de intensiteit van het zijwaarts verstrooide licht in het algemeen zeer klein en last not least de gecompliceerdheid van de verschijnselen. Zoo schrijft P. V. Wells (1):

„Every attack on the problems of dispersed systems is disappointing, because of the baffling complexity of the phenomena. One optical method after another has been eagerly snatched, applied, and often abandoned after trial. Diaphanometers, nephelometers, turbiditymeters, tyndallmeters, dispersimeters, opacimeters, have been developed and placed on the market, but not one has yet been accepted as a standard instrument for the laboratory. To read the long list of new applications one would expect by now to find such an instrument in every analytical laboratory. Apparently turbidity measurements have not proven satisfactory, and yet the prospects are more hopeful than they seem. Once the limitations of such optical methods are understood, their real possibilities will be appreciated for what they are worth. Turbidity measurements have the fundamental advantage of revealing properties of the dispersed phase without disturbing its delicate equilibrium. Light vibrations are so gentle



that even vital processes are not seriously upset by their passage. It is, therefore possible to measure the phenomena optically while they are taking place. Gravimetric analyses sacrifices the sample. Moreover some dispersed phases cannot be separated from the dispersing medium, while others require much time and effort for the separation. Turbidity can be measured without sacrificing the sample, with little time and effort. The optical criterion is extremely sensitive, having been applied with success to measure the light scattered by gas molecules. Needless to say, then, that it surpasses the microbalance in sensitivity. It must not be forgotten, also, that turbidity is a measure of other factors beside concentration. When concentration only is desired this is a disadvantage, but there is good reason to expect that the other variables will soon be of interest also. Such considerations justify a much more serious study of turbidity measurements than they have been given heretofore."

Om verwarring of misverstand te voorkomen willen we eerst eenige begrippen, welke dikwijls ter sprake komen, definieeren.

Onder *extinctie* zullen we verstaan: *de totale verzwakking, welke een lichtbundel bij het passeeren van een of ander medium ondervindt*. Deze extinctie bestaat uit twee gedeelten, nl.: lichtverzwakking door consumptieve absorptie en door verstrooiing (conservatieve absorptie). Het *eerste gedeelte* zullen we in het vervolg kortweg aanduiden met den naam *absorptie* \*) en het *tweede* noemen we *verstrooiing*; door het verschil op te maken tusschen extinctie en verstrooiing krijgt men dus de absorptie. Het bepalen van de extinctie is betrekkelijk eenvoudig; hiervoor moet men de volgende grootheden kennen: de verhouding van de intensiteit van het doorgelaten licht tot die van het opvallende licht, de laagdikte en de concentratie van de oplossing; met deze gegevens kan men een extinctiecoëfficiënt berekenen.

Over de methoden, die bij extinctiemetingen gebruikelijk zijn, bestaat een groote hoeveelheid literatuur, waar we hier niet

---

\*) G. Mie gebruikt hiervoor de uitdrukking: „Reine Absorption”. Ann. d. Phys. 25, 440, 1908.



verder op in zullen gaan; we willen volstaan met te verwijzen naar eenige bekende handboeken:

F. Weigert, *Optische Methoden der Chemie*.

H. Kayser, *Handbuch der Spektroskopie*.

De meting van het Tyndall-effect in vloeistoffen is ook reeds meermalen voorwerp van studie geweest; de meeste der bereikte resultaten hebben echter alleen kwalitatieve beteekenis; we zullen daar nog nader op terug komen.

Wat betreft de methoden door vroegere onderzoekers gevolgd, kan men zeggen, dat deze in hoofdzaak op hetzelfde principe berusten, behalve natuurlijk het meetinstrument, waarmee de intensiteit van het verstrooide licht werd vastgesteld. De oudste onderzoekingen stammen van W. de W. Abney en C. R. Festing (2); P. Compan (3); A. Hurion (4); W. Spring en Lobry de Bruyn (5); in verband met ons werk zijn ze echter voornamelijk van historische waarde. Van kolloidchemische kant werd hoofdzakelijk een antwoord gezocht op de vraag of een gegeven vloeistof überhaupt Tyndall-effect vertoont in verband met de mogelijkheid een vloeistof zoover te reinigen, daar er geen spoor van Tyndall-licht meer overblijft; vooral Spring en Lobry de Bruyn hebben zich ingespannen een methode te vinden om zg. „optisch leeg” water te bereiden (6).

Sommige onderzoekers o.a. Steubing en Mecklenburg (8) gebruikten bij hun proeven een convergenten stralenbundel, waarvan het smalste gedeelte in de vloeistof werd gebracht; in het algemeen is echter een convergente bundel voor een photometrisch onderzoek ongeschikt, in ieder geval is het een onaangename complicatie, ofschoon de lichtintensiteit er door wordt opgevoerd. Men geeft daarom in den regel de voorkeur aan een parallelen lichtbundel, waarvan de intensiteitsverdeeling bij goed diafragmeeren behoorlijk gelijkmatig is, bovendien is het in dat geval veel gemakkelijker om nauwkeurig de grootte van het beschouwde, bestraalde volumen aan te geven. In de meeste leerboeken vindt men een beschrijving van een, door Mecklenburg en Valentiner geconstrueerden, tyndallmeter, welke

op verschillende punten een groote overeenkomst vertoont met een, door H. Kamerlingh Onnes en W. H. Keesom (9) in 1908 gebouwd, apparaat voor hun onderzoek over de kritische troebeling. De drie opstellingen van H. Kamerlingh Onnes en W. H. Keesom, Mecklenburg en Valentiner en van Wilke en Handovsky (10) hebben het volgende gemeenschappelijk: de intensiteit van het Tyndalllicht wordt in een richting, loodrecht op de as van den lichtbundel, vergeleken met de intensiteit van het opvallende licht; van de hoofdlichtstroom wordt daartoe op een of andere manier een gedeelte zijwaarts gericht en door een combinatie van nicols zoodanig verzwakt, dat het even helder wordt als het Tyndalllicht. Kamerlingh Onnes en Keesom gebruikten voor de opwekking van het Tyndalllicht een convergenten bundel, Wilke en Handovsky hebben gewerkt met evenwijdig licht, terwijl Mecklenburg en Valentiner bij hun apparaat zoowel met een convergenten als met een parallelen bundel konden belichten.

Het onderzoek van Kamerlingh Onnes en Keesom kunnen we hier verder buiten beschouwing laten. De resultaten, welke met den tyndallmeter bereikt werden, zijn van kolloidchemisch standpunt niet zeer belangrijk, vooral omdat bij de metingen van Mecklenburg en Valentiner te weinig rekening werd gehouden met de grootte van het beschouwde, bestraalde volumen. Wilke en Handovsky hebben getracht de breedte van den Tyndallbundel in rekening te brengen, maar zij verzuimen daarentegen weer de invloed te bepalen van horizontale of verticale verschuivingen van de cuvette. Een ander bezwaar tegen deze onderzoeken vormt het feit, dat de metingen niet monochromatisch geschied zijn, hoogstens werd een enkele maal gebruik gemaakt van gekleurde filters.

## 2. *Opstelling voor de absorptiemetingen.*

Alle lichtmetingen werden verricht met den monochromatorpyrometer, zooals deze geconstrueerd is door L. S. Ornstein, Mej. J. G. Eymers en D. Vermeulen (11). Deze pyro-



meter met verdwijnenden gloeidraad berust op hetzelfde principe, dat ook al door anderen werd toegepast, maar heeft het voordeel van grootere lichtsterkte en betere, spectrale zuiverheid; dit werd bereikt, doordat zij in plaats van gekleurde filters of een spectroscop, zooals hun voorgangers dit deden, een dubbel-monochromator volgens van Cittert (12) gebruikten.

Voor zoover ons bekend, hebben Kurlbaum en Schulze (13) het eerst een spectraalpyrometer geconstrueerd voor hun onderzoek over de straling van de Nernst-lamp. Van de te onderzoeken lichtbron P werd met behulp van een lens een beeld P' gevormd op den gloeidraad g van het pyrometerlampje; een tweede lens projecteert een beeld van P' en g op de spleet van een spectroscop; in het brandvlak van het objectief van den kijker wordt een oculair-spleet aangebracht, waarmee men de breedte van het waargenomen veld kan afgrenzen. Wil men het apparaat gebruiken voor de vergelijking van de spectrale helderheid van twee lichtbronnen P en Q, dan wordt de spectroscop voor de gewenschte golflengte ingesteld, vervolgens de pyrometer scherp gesteld op de lichtbron P en de stroom door het pyrometerlampje zoodanig geregeld, dat men in het gezichtsveld van het oculair de gloeidraad ziet verdwijnen. De stroom wordt constant gehouden, terwijl men de lichtbron P door de sterkere lichtbron Q vervangt; met behulp van een geschikte verzwakingsinrichting (bijv. een roteerende sector), opgesteld tusschen Q en het pyrometerlampje, zorgt men nu, dat de gloeidraad opnieuw verdwijnt. De fractie licht, welke den verzwakker passeert, geeft de verhouding van de intensiteiten van P en Q voor de golflengte, die door de oculairspleet wordt doorgelaten.

Mendenhall (14) heeft eveneens zulk een opstelling gebruikt bij zijn meting van de stralingsconstante  $C_2$  van het zwarte lichaam; verder zijn nog analoge constructies verwezenlijkt door o.a. Hyde en Forsythe (15), Hartman (16) en J. Mendousse (17).

De monochromator-pyrometer munt uit door zijn veelzijdige bruikbaarheid; reeds in de genoemde publicatie van L. S. Ornstein, Mej. G. J. Eymers en D. Vermeulen werd o.m.



de geschiktheid van dit instrument aangetoond voor de uitvoering van reflexie- en absorptiemetingen; bij hun metingen bereikten zij gemiddeld een nauwkeurigheid van 1 %. Het grootste voordeel van den monochromator-pyrometer wordt gevormd door het groote traject, dat direct gemeten kan worden; men kan er intensiteitsverhoudingen van 1 tot  $10^5$  mee bepalen; volgens de thermo-electrische, lichtelectrische of fotografische methode zou dit een moeizaam werk zijn. Met het volste recht mochten zij dan ook schrijven: „Die spectralpyrometrische Methode liefert, wie ohne weiteres klar ist, ein wichtiges Hilfsmittel für Messungen bei Lichtzerstreuung in trüben Medien, besonders durch seine Eigenschaft, grosse Intensitätsverhältnisse bequem messbar zu machen“. Wegens het groote belang van deze methode voor den physico-chemicus, die zich met lichtmetingen bezig houdt, willen wij hier nog eens een korte beschrijving van het instrument geven (zie fig. 1).

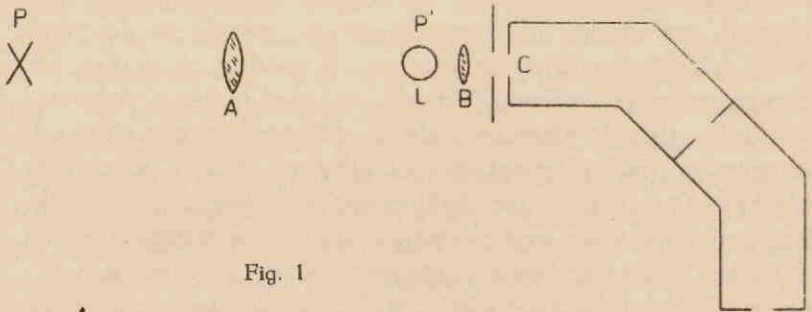


Fig. 1

Met behulp van een lens (A) ontwerpt men een beeld ( $P'$ ) van de te onderzoeken lichtbron (P) op den gloeidraad van het pyrometer-lampje (L), dat voor den monochromator staat opgesteld.

Het oog van den waarnemer bevindt zich achter de eindspleet van den monochromator; de werking hiervan zou men aldus kunnen weergeven: de monochromator laat slechts licht van bepaalde golflengte door, zoodat het oog van den waarnemer den gloeidraad van het pyrometerlampje en de scherp ingestelde lichtbron gelijktijdig monochromatisch kan waarnemen.

De instelling van de middelste spleet in afhankelijkheid van de golflengte wordt met behulp van een heliumlamp geijkt. Door deze spleet een bepaalde stand te geven, welke men op een trommel, voorzien van een schaalverdeeling, kan aflezen, ziet men het te onderzoeken voorwerp en den gloeidraad in de gewenschte kleur. Om nu de absorptiemetingen uit te voeren, gaat men als volgt te werk: een vliegtuiglamp, welke gevoed wordt met een constante stroom (12 V. 7 Amp.) levert met behulp van een condensor, diafragma's en lenzen een evenwijdigen lichtbundel. Het absorptievat wordt zoodanig opgesteld, dat de parallelle bundel er doorheen loopt; tusschen dit vat en den pyrometer bevindt zich een dun, fijn matglaasje, waarop zich dus een verlicht veld zal afteekenen. Men photometreert nu afwisselend de lichtvlek op het matglaasje met en zonder de te onderzoeken vloeistof in het absorptievat.

Het scherp instellen van den pyrometer geschiedt als volgt: men stuurt een vrij sterke stroom door het pyrometerlampje, zoodat dit helder brandt; wanneer men nu zorgt, dat het matglaasje donker is, ziet men daarop een afbeelding van de gloeidraad van het pyrometerlampje (L.). Door lens A te verschuiven kan men er een scherp beeld van maken, dan wordt echter tevens het matglas scherp afgebeeld op L.

Als absorptievat hebben we een zgn. Balybuis gebruikt, welke voor dit soort metingen bijzonder geschikt is. Dit vat volgens B a l y bestaat uit twee nauwkeurig in elkaar passende, geslepen glazen buizen, elk aan het eene uiteinde voorzien van een planparallel venster. Zijn de buizen zorgvuldig geslepen, dan krijgt men dus tusschen de twee vensters een cilindrische ruimte, welke door twee evenwijdige glazen platen wordt afgesloten. Door de binnenste buis in- of uit te schuiven, kan men deze ruimte naar believen verkleinen of vergrooten; met behulp van een ingeëtste schaalverdeeling kan men onmiddellijk de dikte (of de logaritmische ervan) van de doorstraalde laag aflezen en wel tot op 0.1 mm. nauwkeurig. In ons geval was de Balybuis bovendien nog voorzien van een reservoir en een afvoerbuis, zoodat men de inhoud gedurende de meting gemakkelijk kan ververschen, hetgeen een

groot voordeel is, wanneer men te doen heeft met weinig stabiele solen. De Balybuis werd gemonteerd op een ruiter evenals het matglas. Deze ruiters worden op dezelfde rail vastgeschroefd, waarop zich de lichtbron, lenzen en diafragma's bevinden; men krijgt zodoende een opstelling, welke zich eenvoudig laat centreeren en die niet zoo gemakkelijk verstoord wordt, hetgeen de reproduceerbaarheid van de waarnemingen zeer ten goede komt.

### 3. *Meting van het zijwaarts-verstrooide licht.*

Bij de meting van het zijwaarts verstrooide licht (Tyndall-licht) hebben we ons ten doel gesteld te bepalen, welke fractie van het invallende licht, onder een hoek van  $90^\circ$  met de richting van den opvallenden lichtbundel, wordt verstrooid. We hebben daartoe gedeeltelijk bovenbeschreven opstelling benut; met behulp van een totaal-reflecteerend prisma maakten we van den horizontaal loopenden, parallelen lichtbundel een verticalen. Vlak onder het prisma wordt nu een rechthoekige, glazen cuvette opgesteld (Lebold cuvette) zoodanig, dat de verticale, evenwijdige lichtbundel juist langs dien wand van de cuvette scheert, welke naar den pyrometer is toegekeerd. De cuvette wordt geheel gevuld met de te onderzoeken vloeistof en bedekt met een langwerpige glasplaatje, teneinde reflexie-fouten tengevolge van meniscusvorming te vermijden. Dit glasplaatje was voorzien van twee opstaande kanten, die juist tegen de cuvette aanpasten, zoodat we het gemakkelijk over de cuvette heen en weer konden schuiven, terwijl deze toch afgesloten blijft. De afmetingen van de cuvette waren 1 bij 3 bij 5 cm., de lengte van het dekglas bedroeg ruim 6 cm.. Dit verschuifbaar dekglas was voor de helft beplakt met zwart papier, de andere helft langs de kant voorzien van een smal strookje millimeterpapier; men kan nu het dekglas een zoodanigen stand geven, dat er in het geheel geen licht in de cuvette dringt en door het een eindje op te schuiven kan men een lichtbundel van bekende breedte in de vloeistof laten dringen. Bovendien moet men nog vastleggen op welke diepte beneden het vloeistofoppervlak men meet. Dit is echter een vrij eenvoudige opgave; daartoe wordt de gloeidraad van het pyro-



meterlampje scherp afgebeeld op de wand van de cuvette (dit moet men toch ook doen voor de helderheidsmetingen) zoo dicht beneden het vloeistofoppervlak als voor de meting mogelijk is; door middel van een daartoe aangebracht millimeterpapiertje meet men den afstand van het oppervlak tot het midden van de gloeidraad. Met den monochromator-pyrometer, welke scherp is gesteld op den zijwand van de cuvette, waar de lichtbundel langs scheert, wordt nu de oppervlaktehelderheid van den zijwand bepaald, waarbij de nauwkeurigheid kan worden opgevoerd door de helderheid te meten afhankelijk van de breedte van den in de cuvette doordringenden bundel en door metingen te doen op verschillenden afstand van het vloeistofoppervlak. Van de waarnemingen wordt dan een grafiek gemaakt en daaruit de waarde afgelezen, welke voor de berekening wordt gebruikt.

We wilden de intensiteit van het verstrooide licht bepalen als fractie van de intensiteit van het opvallende licht, indien we dus dit laatste nu nog meten, hebben we alle grootheden in handen, welke voor de berekening van het verstrooide licht noodig zijn. We gaan daartoe als volgt te werk; de cuvette en het prisma worden uit de opstelling verwijderd en in plaats daarvan komt een wit vlak, dat gemaakt wordt door een goed gereinigd, vlak koperen plaatje langzaam heen en weer te bewegen boven een brandend stuk magnesiumband; het gelukt dan vrij gemakkelijk om een vastzittend, gelijkmatig laagje magnesiumoxyde op het koperen plaatje te doen neerslaan. Dit witte vlak wordt loodrecht op den evenwijdigen lichtbundel opgesteld en vervolgens wordt met den pyrometer de helderheid ervan bepaald, waarbij we ervoor gezorgd hebben onder een zoo klein mogelijken hoek met den normaal op het witte vlak te meten, teneinde complicaties, welke zich voordoen bij het meten onder groote hoeken, te vermijden. De diffuse reflexie-coëfficiënt van magnesiumoxyde is bekend, we zijn dus in staat om met de, door den pyrometer gevonden waarde voor de oppervlaktehelderheid, de intensiteit van den opvallenden bundel te berekenen.

Om het witte vlak loodrecht op den evenwijdigen bundel georiënteerd te krijgen, hebben we gebruik gemaakt van een toestel

met een draaibaar tafeltje. Het apparaat was voorzien van een vastzittende merkstreep en een meedraaiende graadverdeling; op het tafeltje zijn bovendien twee onderling loodrechte waterpassen aangebracht, zoodat men het met behulp van stelschroeven horizontaal kan zetten. Het witte vlak wordt in de meedraaiende as van het tafeltje vastgeschroefd; men draait het tafeltje nu zoo lang, totdat de schaduw, welke het witte vlak werpt op een erachter gehouden scherm, zoo smal mogelijk is; het maakt nu dus een hoek van  $0^\circ$  met den evenwijdigen lichtbundel. Op de graadverdeling leest men af bij welken stand dit het geval is en door het tafeltje vervolgens een kwartslag om te draaien, komt het witte vlak loodrecht op den bundel te staan. Op dezelfde wijze kan men den hoek bepalen waaronder men met den pyrometer de helderheid meet; men maakt dan gebruik van het pyrometerlampje om een schaduw van het witte vlak te krijgen. De nauwkeurigheid van de hoekmeting bedraagt op deze manier ongeveer een halven graad, wat voor onze waarnemingen ruim voldoende is.

#### 4. *Ijking van den monochromator-pyrometer.*

Deze ijking hebben we uitgevoerd met behulp van een in het Utrechtsch Physisch Laboratorium geijkte standaardlamp en wel een wolfram-bandlamp. Deze bandlamp was zoodanig geijkt, dat we bij elke stroomsterkte  $i$  de temperatuur van den band uit een grafiek konden aflezen (18). In het gebied, waar wij de lamp gebruikt hebben, blijkt tusschen  $i$  en  $T$  praktisch een lineair verband te bestaan. Indien men den band kon beschouwen als een zwart lichaam, dan zou men met behulp van de formule van Planck:

$$E(\lambda, T) = c_1 \frac{1}{\lambda^5 (e^{c_2/\lambda T} - 1)}$$

voor elke golflengte en temperatuur de geëmitteerde energie kunnen berekenen. De wolfram-band is echter geen zwart lichaam; wil men bovenstaande formule kunnen gebruiken, dan moet er dus een correctie aangebracht worden. Voor het zicht-

bare spectrum kan men met succes de volgende methode toepassen; uit de onderzoeken van H. C. van Alphen (19) en H. C. Hamaker (20) is gebleken, dat in het zichtbare spectrum de straling, welke door wolfram wordt uitgezonden, de eigenschap heeft, dat de relatieve energieverdeling over de verschillende golflengten bij een bepaalde ware temperatuur  $T_w$  dezelfde is als die van een zwart lichaam op een temperatuur  $T_c$ . Deze temperatuur  $T_c$  noemt men *kleurtemperatuur*, die men dus als volgt kan definiëren: de kleurtemperatuur van wolfram bij de ware temperatuur  $T_w$  is die temperatuur  $T_c$ , waarbij het zwarte lichaam in het beschouwde golflengtegebied, dezelfde spectrale energieverdeling heeft, als wolfram bij de ware temperatuur  $T_w$ . Wanneer deze kleurtemperatuur bekend is, kan men de stralingsformule voor het zwarte lichaam toepassen, zonder correctie van den emissiecoëfficiënt; men moet dan echter niet de ware temperatuur  $T_w$  substitueeren, doch de kleurtemperatuur  $T_c$ . Men krijgt dan de uitgezonden energie op een factor na, deze is echter voor alle golflengten dezelfde en dus, wanneer men verhoudingen wil bepalen van geen beteekenis. Tusschen de ware temperatuur  $T_w$  en de kleurtemperatuur  $T_c$  bestaat de volgende betrekking:

$$e_{\lambda T_w} \cdot e^{-\frac{c_2}{\lambda T_w}} = A_{T_w} \cdot e^{-\frac{c_2}{\lambda T_c}}$$

Hierin is de factor  $A_{T_w}$  onafhankelijk van de golflengte. Voor verdere bijzonderheden verwijzen we naar de reeds vermelde literatuur.

De helderheid van het pyrometerlampje wordt voor een bepaalde golflengte als functie van den stroom in de pyrometerlampketen, geijkt. Dit geschiedt aldus: de helderheid van een gegeven wit vlak, dat verlicht wordt met onze geijkte bandlamp, die gevoed wordt met een bekenden, constanten stroom, wordt vergeleken met de helderheid van de pyrometerlamp. Men voert deze vergelijkingen achtereenvolgens uit bij verschillende instellingen van den monochromator, d.w.z.: men bepaalt voor alle gewenschte golflengten de sterkte van den stroom, welke men



door het pyrometerlampje moet zenden, opdat dit dezelfde helderheid heeft als de lichtbron met de bekende spectrale intensiteitsverdeling; in casu: het door onze bandlamp verlichte, witte vlak. Heeft men deze serie metingen beëindigd, dan wordt de stroomsterkte in den bandlampketen verhoogd; de afstand tot het witte vlak blijft gelijk, dit krijgt dus een grootere helderheid. Men gaat nu dezelfde reeks metingen voor de verschillende golflengten wederom uitvoeren. In ons geval hebben we door de bandlamp een stroom gestuurd van 8 amp. en deze telkens met 1 amp. verhoogd tot en met 16 amp.

Stroomsterkte in amp.	$T_c$
8	1725
9	1910
10	2070
11	2216
12	2351
13	2478
14	2600
15	2720
16	2844

De kleurtemperatuur verandert daarbij op een wijze als in bovenstaand tabelletje te zien is. Voor al deze temperaturen is de relatieve, spectrale energieverdeling van onze standaardlamp bekend. Men kan nu een grafiek maken voor elke golflengte, waarin tegen elkaar worden uitgezet de stroomsterkte in den pyrometerlampketen en de daarmee corresponderende stralingsenergie van de bandlamp. Om de ijking over een groot gebied uit te breiden, kan men zoo noodig den afstand van de bandlamp tot het witte vlak veranderen of zelfs rechtstreeks de lamp pyrometreeren, met dien verstande echter, dat gedurende een geheele reeks van metingen de opstelling niet gewijzigd mag worden. Op deze manier hebben we het apparaat voor verschillende golf-

lengten geijkt voor relatieve intensiteiten, waarvan de uiterste waarden zich verhouden als  $1 : 10^5$ . Bij deze metingen is ons gebleken, dat de instellingen van verschillende waarnemers volkomen reproduceerbaar zijn. Gedurende ons onderzoek hebben we ter contrôle de ijking nog eens herhaald.

### LITERATUUR

1. P. V. Wells, Chem. Rev. III, 331 (1927).
2. W. de W. Abney en C. R. Festing, Proc. Roy. Soc. 40, 378 (1886).
3. P. Compan, C. R. 128, 1226 (1889).
4. A. Hurion, C. R. 112, 1431 (1889).
5. W. Spring en Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belg. 18, 153, 233 (1899); 19, 339 (1900); 23, 155 (1904); 24, 297 (1905); 25, 32 (1906); 29, 163 (1910).
6. H. R. Kruyt, Colloids, pag. 129. New-York 1930.
7. W. Steubing, Diss. Greifswald 1908. Ann. d. Physik. 26, 329 (1908).
8. Mecklenburg en Valentiner, Koll. Z. 14, 173 (1913); 15, 149 (1914); 16, 97 (1917). Die Naturw. 3, 317 (1915).
9. H. Kamerlingh Onnes en W. H. Keesom, Versl. Acad. Amsterdam, 16, 667 (1908); Comm. fr. the Physic. Lab. Leiden, nr. 104b.
10. Wilke en Handovsky, Ann. d. Physik. 42, 1145 (1913).
11. L. S. Ornstein, Mej. J. G. Eymers en D. Vermeulen, Z. f. Physik. 75, 575 (1932).
12. P. H. v. Cittert, Rev. d'Opt. 2, 57 (1923).
13. Kurlbaum en Schulze, Verh. dtsh. physik. Ges. 1, 428 (1903).
14. Mendenhall, Phys. Rev. 10, 515 (1917).
15. Hyde en Forsythe, Astroph. J. 42, 285 (1915).
16. Hartman, Astroph. J. 47, 83 (1918).
17. J. Mendousse, C. R. 189, 30 (1929).
18. L. S. Ornstein, W. J. H. Moll en H. C. Burger, Objective Spectralphotometrie, Kap. VI. Braunschweig 1932.
19. H. C. v. Alphen, Diss. Utrecht, 1927.
20. H. C. Hamaker, Diss. Utrecht, 1933.

## B. WETTEN VAN LAMBERT EN BEER

### HOOFDSTUK III

#### Over de wetten van de lichtabsorptie

##### 1. *De wetten van de lichtabsorptie.*

Het luchtledig is het eenige medium, waarin het licht zich rechtlijnig voortplant en wel zonder energieverlies. Wanneer er zich materie in den lichtweg bevindt, treedt er absorptie op, waarbij omzetting van stralingsenergie in warmte plaats heeft, en verstrooiing of diffusie, waarbij elk volumenelement in alle richtingen straling uitzendt van dezelfde soort als het primaire licht. In sommige gevallen kan een fluorescentie optreden; de geëmitteerde straling is van een andere soort dan het opvallende licht. Bovendien treedt er aan het grensvlak nog reflexie op, hetzij regelmatige of diffuse. De fluorescentie willen we hier geheel buiten beschouwing laten.

Wanneer nu een evenwijdige, monochromatische lichtbundel (vlakke lichtgolf) loodrecht valt op een (absorbeerend) medium, treedt er aan het grensvlak eerst reflexie op, waarvoor men zoo noodig kan corrigeren. De intensiteit van den lichtstroom, nadat deze het grensvlak gepasseerd is, zij  $I_0$ ; op een afstand  $x$  van het grensvlak is deze intensiteit gedaald tot  $I_x$ . De verhouding  $D = \frac{I_x}{I_0}$  noemt men de doorlating van de laag  $x$ ; de energie, die overeenkomt met  $I_0 - I_x$  is geabsorbeerd, de absorptie kan men definieeren door  $A = \frac{I_0 - I_x}{I_0}$ . De numerieke waarde van de absorptie van verschillende stoffen en bij verschillende golflengten kan sterk uiteenloopen. Geen enkele stof is volmaakt doorzichtig noch geheel ondoorzichtig. De sterkst absorbeerende stoffen zijn de metalen, bij laagdikten van de orde van de golf-



lengte van het zichtbare licht, is de absorptie reeds bijna totaal. Zeer dunne goudlagen laten groen licht, dunne zilverlaagjes blauw licht door. De kleur van het doorgelaten licht bij metalen hangt niet alleen af van de selectieve absorptie, maar ook van de zg. „metallische” reflexie; het reflexievermogen is dan selectief, waardoor oppervlaktekleuren ontstaan.

Lambert (1) (1728—1779) komt de verdienste toe het verband tusschen het opvallende en doorgelaten licht te hebben aangegeven, terwijl de naar hem genoemde wet reeds eerder door Bouguer (2) (1698—1758) experimenteel werd gevonden. De wet van Lambert bestaat eigenlijk uit twee gedeelten: 1°. de hoeveelheid licht, die door een lichaam geabsorbeerd wordt, is recht evenredig met de intensiteit van het invallend licht, 2°. gelijke laagdikten van dezelfde stof absorbeeren gelijke fracties van het invallend licht, wanneer de laagdikte dus in een rekenkundige reeks toeneemt, daalt de intensiteit van het doorgelaten licht volgens een meetkundige reeks. Beschouwt men een oneindig dunne laag van een absorbeerend medium, dan kan de verandering van de intensiteit door de formule  $dI = -K.I. dx$  uitgedrukt worden. Integratie geeft:

$$I_x = I_0 \cdot e^{-K.x}$$

$I_0$  is de intensiteit van het opvallend licht,  $I_x$  de intensiteit, die door een laag van een dikte  $x$  wordt doorgelaten.  $K$  is een constante (extinctie-coëfficiënt), afhankelijk van den aard van de stof en van de golflengte. Bij sterk absorbeerende stoffen, vooral metalen en kleurstoffen in het gebied van hun selectieve absorptie, gebruikt men gewoonlijk een andere constante. Wanneer men met Cauchy (3) absorbeerende media karakteriseert door een complexen brekingsindex:  $m = n(1 - i.x)$ , dan kan men afleiden, dat  $K = \frac{4\pi \cdot n.x}{\lambda} = \frac{4\pi \cdot k}{\lambda}$ , waarin  $\lambda$  de golflengte in het vacuum voorstelt. Het product  $n.x = k$ , dat absorptiecoëfficiënt wordt genoemd, is dus evenredig met den extinctiecoëfficiënt  $K$  en het heeft de beteekenis, dat de intensiteit in de verhouding  $1 : e^{-4\pi \cdot k}$  afneemt, als de lichtgolf in

het absorbeërend medium over één golflengte voortschrijdt.  $\kappa$  is de absorptie-index; de beteekenis van deze grootte is te doorzien, wanneer men in plaats van de golflengte in vacuüm  $\lambda$ , de golflengte  $l$  in betreffende medium invoert:  $l = \frac{\lambda}{n}$ . Dan wordt

$$K = \frac{4 \pi \kappa}{l} \text{ en } I_x = I_0 \cdot e^{-4 \pi \kappa \cdot x/l}; \text{ hieruit volgt, dat de inten-}$$

siteit over den afstand  $l$  afneemt in de verhouding  $1 : e^{-4 \pi \kappa}$ .

$e^{-4 \pi}$  is een zeer klein getal nl.  $3,48 \times 10^{-6}$ , hetgeen dus beteekent, dat bij een absorptie-index van de grootte orde  $l$  reeds een zeer sterke absorptie per afgelegde golflengte plaats heeft. Op voorstel van P l a n c k noemt men de absorptie „metallisch” als  $\kappa > 1$ .

Heeft men te doen met optisch homogene media, bestaande uit één component, dan zijn de verschijnselen met de wet van L a m b e r t te beschrijven. Dit kan echter niet meer, zoodra er een variabele in den vorm van een concentratie bijkomt, m.a.w. wanneer het medium uit twee of meer componenten bestaat; hieronder vallen dus ook alle systemen, waarbij de eene stof in de ander is opgelost, hetzij moleculair- of kolloïddispers; de laatste systemen zijn bovendien optisch inhomogeen. Beschouwt men een oplossing van een absorbeërende stof in een praktisch niet absorbeërend oplosmiddel, dan ligt het voor de hand om aan te nemen, dat de absorptie van een bepaalde laag uitsluitend van de hoeveelheid stof afhangt, die zich daarin bevindt. Stelt men nu den extinctiecoëfficiënt evenredig met de concentratie:  $K' =$

$K \cdot c$  en dus:  $I = I_0 \cdot e^{-K \cdot c \cdot x}$ , dan is dit de formule voor de wet, welke het eerst door B e e r (4), is opgesteld. De onderstelling, dat de extinctiecoëfficiënt evenredig is met de concentratie, is een hypothese, welke bevestigd moet worden; zeker bij oplossingen zal men dus altijd eerst de geldigheid van de wet van B e e r moeten onderzoeken.

De spectraalphotometrische bepaling van de extinctie wordt

altijd zoodanig uitgevoerd, dat men de doorlating bepaalt van een gegeven laagdikte  $d$ , terwijl de oplossing een bekende concentratie  $c$  heeft; door een reeks metingen uit te voeren bij verschillende golflengten kan dan het verloop van de extinctiecurve worden vastgelegd. Deze metingen moeten herhaald worden bij andere laagdikten en concentraties om te zien of de gevonden curven samenvallen; is dit het geval, dan is blijkbaar de wet van Lambert-Beer geldig en mag men uit de verkregen resultaten conclusies trekken over de eigenschappen van het onderzochte systeem.

## 2. *Over de geldigheid van de wet van Lambert-Beer.*

Deze wet eischt, dat concentratie en extinctie recht evenredig moeten zijn; strenge geldigheid mag men dus eigenlijk alleen verwachten voor de absorptielijnen van zeer verdunde gassen, het is dus in wezen een grenswet. Wanneer men voor gassen van gemiddelden druk en speciaal voor verdunde oplossingen de geldigheid experimenteel heeft vastgesteld, dan wil dit slechts zeggen, dat het aantal werkzame, absorbeerende elementen evenredig met den druk of met de concentratie verandert. De extinctie hangt echter niet alleen af van de moleculen van de eigenlijke absorbeerende component, maar ook kunnen gelijksoortige of vreemde moleculen er door hun chemische of electrostatische eigenschappen invloed op uitoefenen; zeer sterk kan de invloed worden, wanneer er electrolyt aanwezig is en men dus met vrije elektrische ladingen rekening moet houden. Bij gecomprimeerde gassen en geconcentreerde oplossingen zal men dus in het algemeen afwijkingen van de wet van Beer kunnen constateeren als gevolg van het optisch complexe karakter van het homogene medium.

Bij absorbeerende, vaste systemen zooals gekleurde glassoorten, kristallen, vezels en kolloide, vaste bindmiddelen is de kleurende component bijna nooit een enkelvoudig molecule, maar een aggregaat van in den regel submicroscopische grootte. In dergelijke gevallen vindt men voor de extinctie een gemiddelde waarde, die sterk beïnvloed wordt door den toestand van de sub-



microscopische partikeltjes en hun omgeving. Terwijl bij verdunde oplossingen een afwijking van de wet van Beer als een uitzondering wordt beschouwd, is dit hier de regel.

Daarentegen moet theoretisch de wet van Lambert — extinctie evenredig met de laagdikte — in een homogeen medium streng geldig zijn, want een varieren van de laagdikte verandert niets aan de optische eigenschappen van de afzonderlijke, absorbeerende elementen. Een verandering van de laagdikte is een zuiver fysisch proces, een concentratieverandering beteekent echter een veel dieper ingrijpen, daar de moleculen (deeltjes) in een geconcentreerde oplossing elkaar dichter naderen en reeds daardoor werkingen op elkaar kunnen uitoefenen, die zich in de absorptie doen gelden. Bij het onderzoek van vaste systemen doet zich bovendien de moeilijkheid voor, dat men van de te onderzoeken stof een planparallele laag moet maken en aangezien men hier dikwijls met sterk absorbeerende stoffen te doen heeft en bijgevolg de laagjes zeer dun moeten zijn, kan een heel kleine afwijking reeds merkbare veranderingen van de extinctie teweeg brengen. Dikwijls laat ook de homogeniteit van de onderzochte laag te wenschen over; een voorbeeld hiervan vindt men in de fotografische zilverlaag. Door de eenzijdige belichting zijn de zilverkorreltjes niet gelijkelijk verdeeld, hetgeen men microscopisch reeds kan vaststellen (5). Vlak onder het oppervlak van de lichtgevoelige laag zijn de korreltjes veel talrijker dan verderop tegen den glaswand aan. Ook bij metingen aan dunne metaallaagjes kunnen door een inhomogeniteit complicaties optreden, waar we nog nader op terug zullen komen. Vindt men afwijkingen van de wet, dan kan men daaruit opmaken, dat er iets hapert aan de homogeniteit van het onderzochte systeem of men moet ze toeschrijven aan onvolmaaktheden van de meetmethode. We willen er nog eens op wijzen, dat alle voorafgaande beschouwingen berusten op de onderstelling, dat men met monochromatisch licht te doen heeft. Is dit niet het geval dan zijn vanzelfsprekend afwijkingen mogelijk en dient men na te gaan of deze zijn toe te schrijven aan de spectrale onzuiverheid van het gebruikte licht. Verscheidene oudere onderzoekingen verliezen.

daar er geen monochromatisch licht gebruikt werd, veel van hun waarde.

### 3. *Toetsing van de wet van Lambert-Beer.*

Een zeer eenvoudigen vorm krijgt deze wet, als men van een constante hoeveelheid opgeloste stof bij verschillende verdunningen en daarmee corresponderende laagdikten de extinctie bepaalt, zorg dragende concentratie en laagdikte zoodanig te kiezen, dat het product  $c \times d$  constant blijft, hetgeen hierop neerkomt, dat bij een  $n$ -voudig verkleinen van de concentratie de laagdikte  $n$ -maal zoo groot genomen moet worden. Schrijft men de formule als volgt:  $D = \frac{I}{I_0} = e^{-K.c.d}$ , dan moet dus,

indien de wet geldig is, de doorlating  $D$  constant zijn. Hierbij wordt ondersteld, dat men de absorptie van het dispersiemedium kan verwaarloozen, zoo noodig zou men daarvoor kunnen corrigeren. Een experimenteele toetsing kan men op die manier eenvoudig uitvoeren, waarbij we meteen willen opmerken, dat een zoodanige toetsing nog niet voldoende is. Immers, als er afwijkingen geconstateerd worden, kan men op deze manier nog niet uitmaken of zij samenhangen respectievelijk met verandering van de concentratie, met de verandering van de laagdikte of met beide. Een volledige toetsing vereischt dan ook, dat men de extinctie bepaalt als functie van de laagdikte bij constant gehouden concentratie (d.i. de wet van Lambert) en als functie van de concentratie bij constante laagdikte; dit geldt niet alleen voor homogene systemen, maar zeer bijzonder voor kolloïden.

Het aantal onderzoekingen naar de geldigheid van de wet van Beer in oplossingen is zeer groot. Van het meerendeel der oudere onderzoekingen kan men in het algemeen zeggen, dat ze niet voldoen aan de eischen, die men daar tegenwoordig aan stellen moet (vgl. H. Kayser, Handbuch der Spectroscopie Bd. II). Voor een overzicht van de nieuwere literatuur verwijzen we naar H. von Halban en L. Ebert (6).

De meeste onderzoekingen voeren tot het resultaat, dat er een bepaald golfenlge- en concentratiegebied is, waar men de wet

als geldig kan beschouwen. Enkele onderzoeken, welke uitmunten door nauwkeurigheid en door de fraaie meetmethoden, welke werden toegepast, willen we hier vermelden.

De wet van Lambert is betrekkelijk zelden afzonderlijk getoetst; ze vormt echter bij alle metingen den grondslag en daar de herleiding van metingen op verschillende laagdikten nooit tot tegenspraak heeft geleid, mag men dit feit als een bevestiging der wet beschouwen. Door v. Halban en Siedentopf (7) werd op een tweetal laagdikten de absorptie gemeten van een verdunde kaliumchromaatoplossing in 0,05 n kaliloog; voor de extinctiecoëfficiënten werd gevonden  $\epsilon_1 = 4,415 \times 10^3$  en  $\epsilon_2 = 4,416 \times 10^3$ . Het verschil tusschen deze beide waarden is nog kleiner dan volgens de bereikte meetnauwkeurigheid te verwachten valt; de overeenstemming vormt een fraaie bevestiging van de wet.

H. v. Halban en Ebert (8) hebben zeer nauwkeurige metingen verricht aan verschillende neutrale zouten. Deze metingen werden uitgevoerd met een photo-electrische compensatiemethode; daarbij werd aangetoond, dat voor de door hen onderzochte, verdunde zoutoplossingen, de wet van Beer streng geldig is. Als voorbeeld geven we hier (tabel VIII) de resultaten voor natriumnitraat, welke gevonden werden bij de golflengte 3030 Å d.i. het maximum van de absorptieband, die de nitraten in het ultraviolet bezitten.

Tabel VIII

Toetsing van de wet van Beer door v. Halban en Ebert.

C in molen per L.	Moleculaire ext. coëff.	Afwijking in % van de gem. waarde
1,247	6,708	—
0,4986	6,910	0,1
0,1007	6,915	0,03
0,05005	6,913	0,06
0,05005	6,905	0,2
0,002013	6,944	0,4

Bij grootere concentraties worden de afwijkingen duidelijk merkbaar.



Het onderzoek van Mecke en Ley (9) is vooral zoo interessant, omdat zij hun metingen aan kopersulfaatoplossingen over een zeer groot spectraalgebied hebben uitgevoerd, nl. in het ultraviolette, zichtbare en infrarode gebied. In het ultraviolet vinden zij aanzienlijke afwijkingen van de wet van Beer en wel zoodanig, dat met stijgende concentratie de absorptie grooter wordt. In het roode gedeelte van het spectrum geldt de wet in het concentratiegebied van  $1 \cdot 10^{-2}$  tot  $5 \cdot 10^{-1}$  mol per L.; hetzelfde werd geconstateerd in het infrarood tot  $15000 \text{ \AA}$ , waarbij onderzocht werden de concentraties  $c = 0,05$  en  $c = 1$  mol per L. Koperchloride daarentegen behoort tot die zouten, welke in het zichtbare gebied reeds een duidelijke afwijking van de wet vertoonen. De lichtabsorptie van koperchloride-oplossingen, die bij verdunning op opvallende wijze verandert, is reeds vele malen onderzocht. Door Denier van der Gon (10) werden met behulp van een monochromator en een thermoelement zeer nauwkeurige metingen uitgevoerd aan koperchloride en kopersulfaatoplossingen. Er werden laagdikten gemeten van  $0,04$  tot  $20 \text{ cm}$ . en de concentratie van het koperchloride varieerde van  $0,310$  tot  $4,50$  mol per L., terwijl het kopersulfaat alleen gemeten werd bij  $c = 1,15$  en  $c = 0,19$  mol per L. De gemiddelde fout in het absorptieminimum blijft beneden  $1 \%$ . Voor de beide kopersulfaatoplossingen bleek voor golflengten grooter dan  $5500 \text{ \AA}$  de wet van Beer geldig te zijn, terwijl dit voor koperchloride alleen het geval is in een zeer smal spectraalgebied in de buurt van  $5650 \text{ \AA}$  en dan nog slechts voor de meer verdunde oplossingen. In het violet treden sterke afwijkingen op; ook aan den rooden kant werden grootere afwijkingen gevonden dan door Mecke en Ley. Merkwaardig is nog, dat de moleculaire extinctie van het chloride met die van het sulfaat samenvalt juist in het smalle spectraalgebiedje, waar voor het chloride de wet van Beer geldig is.

Omtrent den invloed van het oplosmiddel vermelden we het onderzoek van L. S. Ornstein en H. C. Burger (11). Zij onderzochten de lichtabsorptie van jodium in een aantal verschillende oplosmiddelen in het zichtbare spectrum; voor jodium

in chloroform bleek de geldigheid van de wet. De verschillende kleuren, die afhankelijk van het oplosmiddel optreden, worden toegeschreven aan het feit, dat bij de bruine oplossingen chemische wisselwerkingen tusschen het jodium en het oplosmiddel een rol zouden spelen, terwijl bij de violette oplossingen in overeenstemming met de kleur van gasvormig jodium onveranderde joodmolekulen aanwezig zouden zijn.

Tenslotte willen we nog opmerken, dat de vele afwijkingen van de wet van Beer sommigen ertoe gebracht hebben het bestaan van een dergelijk verband tusschen de extinctie en de concentratie te ontkennen. Zoo lezen we in een verhandeling van Hulburt, Hutchinson en Jones (12):

*„Beer has stated as a result of his experiments on aqueous solutions of inorganic salts that A is a constant with respect to c. This „law” of Beer has been shown to be the exception rather than the rule.....”*

Een dergelijke meening spruit echter voort uit een onjuiste opvatting van de draagkracht van deze wet; integendeel, men kan juist door een afwijking concludeeren tot bepaalde veranderingen in het onderzochte systeem en dat zeer zeker bij de door hen onderzochte oplossingen van cobaltchloride, waar gemakkelijk complexvorming kan optreden. Frappante voorbeelden hiervan treft men aan bij de vrije radicalen; zoo vond St. Goldschmidt (13) bij proeven om het vrije radicaal triphenylhydrazyl te isoleeren steeds het kleurlooze hexaphenyl-tetrazaan. De oplossingen echter hebben een diep blauwgroene kleur en bij verdunning blijkt de wet van Beer niet geldig te zijn; bij grootere verdunning neemt de lichtabsorptie toe, daaruit volgt dus, dat het aantal absorbeerende moleculen stijgt; de dissociatiegraad wordt grooter, waardoor er meer van het gekleurde vrije radicaal gevormd wordt.

#### 4. Toetsing van de wet van Lambert aan kolloide systemen.

Hoe staan de zaken nu bij kolloid-disperse systemen? Wat betreft de afzonderlijke toetsing van de lichtverzwakking als functie van de laagdikte kan men hetzelfde opmerken als in het



geval van de ware oplossingen. W o. O s t w a l d (14) schrijft in zijn bekende, phaenomenologische monographie:

„Das Lambertsche Gesetz in seiner oben gegebenen Form —  
 $I = I_0 \cdot e^{-K \cdot d}$  — scheint direkt noch nie an Kolloiden geprüft worden zu sein.....”

Het aantal desbetreffende publicaties, dat verschenen is in den tijd nadat O s t w a l d dit schreef, is niet groot. In de verhandelingen van A. S o ó s (15) en E d. G a l v e z (16) wordt de geldigheid van de wet van L a m b e r t in twijfel getrokken op grond van de overweging, dat bij een voldoende dunne laag van een optisch inhomogeen medium het doorvallende licht behalve de absorbeerende micellen ook „Lücken” passeert, waar het onverzwakt doorgaat. Eerst bij een bepaalde laagdikte, waarvan de grootte volgens S o ó s samenhangt met den straal van de deeltjes, zullen er geen openingen meer over zijn en zal de absorptie met de wet overeenstemmen; dit noemt S o ó s de elementaire laagdikte  $h$ .

Vervolgens denkt hij zich een kolloide oplossing met isodisperse, kubische deeltjes met ribbe  $a$ , terwijl de volumconcentratie  $c$  is. In de onderstelling nu, dat bij de laagdikte  $h$  het doorvallende licht geen openingen meer passeert en ook nooit de projecties van twee deeltjes elkaar overlappen, zou er voor deze laagdikte

de volgende, eenvoudige betrekking bestaan:  $h = \frac{a}{c}$ . Neemt de

laagdikte toe, dan kan men zich deze volgens S o ó s altijd gesplitst denken in een aantal elementaire laagdikten, waarvoor de wet van L a m b e r t zou gelden, en een overschietende laagdikte, waar openingen in voorkomen en waarvoor de wet dus niet geldt. Hij komt tenslotte tot de volgende conclusie: neemt de laagdikte van het onderzochte sol continu toe, dan zal de lichtverzwakking niet continu verlopen, zooals de wet van L a m b e r t dit eischt, maar de lichtabsorptie als functie van de laagdikte wordt een *isoperiodische golfkromme*. Dit zou bovendien een nieuwe methode opleveren ter bepaling van de deeltjesgrootte. Ter bevestiging van zijn „Gesetz der Teilchenprojektion” geeft S o ó s een aantal metingen aan goud, zilver en mangaan-



dioxydsolen, waaraan het golvende verloop van de lichtverzwakking te zien is.

De bezwaren van Soós en Galvez zijn echter denkbeeldig. De juiste gedachtengang is aldus: wanneer een lichtgolf een medium doorloopt, waarin zich verstrooiende deeltjes bevinden, wordt door deze deeltjes licht uit de golf weggebogen. Per lengteeenheid wordt een, met het deeltjesaantal evenredige, hoeveelheid licht weggenomen. Indien de elementen  $dx$ , die bij het opstellen van de wet van Lambert noodig zijn zeer weinig, meestal geen deeltjes bevatten, moet men overwegen, dat de kans om er een deeltje te vinden gelijk is aan  $\varrho \cdot dx$ , wanneer het deeltjesaantal per volumeneenheid  $\varrho$  is. Bij een statistische beschouwing van de lichtvoortplanting in een zoodanig medium, waarbij, zooals steeds bij dergelijke beschouwingen, het gemiddelde het waargenomene karakteriseert, geldt dus toch weer:  $dI = -I \cdot k \cdot dx$ .

Bovendien is de onderstelling, dat de rangschikking van de deeltjes zoodanig zou zijn, dat in een elementaire laagdikte de doorsnede van de lichtbaan door de projecties van de deeltjes „restlos” en zonder overdekking gevuld wordt, volmaakt onwaarschijnlijk. De voorstelling, die Soós en Galvez zich maken van de verdeling van de micellen in een oplossing is onjuist en in strijd met de wetten van de waarschijnlijkheid. Zij voldoet namelijk niet aan de „wet van de groote getallen”; d.w.z. bij het streven van de deeltjes naar een zooveel mogelijk homogene verdeling over het oplosmiddel, zullen zelfs de grootste afwijkingen sporadisch voorkomen. Hieruit volgt dus, dat, zoo het toeval deze verdeling beheerscht, in kleine volumina van kolloide oplossingen concentratieschommelingen zullen optreden. Indien het gemiddelde aantal deeltjes per volumeneenheid  $\nu$  bedraagt, dan wordt de kans op het voorkomen van  $k$  deeltjes gegeven door de vergelijking van Poisson:

$$W(k) = \frac{e^{-\nu} \cdot \nu^k}{k!},$$

door von Smoluchowski (17) voor kolloide oplossingen afgeleid en naderhand door A. Westgren (18) en A. E. van Arkel (19) getoetst aan het experiment. De theorieën, die door Soós en Galvez uitgaande van deze onjuiste onderstelling werden opgebouwd en die blijkbaar een aanhanger hebben gevonden in P. Karsten (20), zijn volkomen waardeloos. Wat het experimenteele werk van Soós betreft, willen we ons van een beoordeeling onthouden; we merken alleen op, dat de door hem gevonden „isoperiodische golfkrommen” nog door niemand zijn gereproduceerd. Door B. Lange (21) werd met een photo-electrische methode een zeer nauwkeurig onderzoek uitgevoerd, waarbij hij tot de conclusie komt, dat voor goudsolen en verdunde O. I. inkt de wet van Lambert streng geldig is. G. I. Pokrowsky (22) heeft melkglazen onderzocht en de absorptie gemeten als functie van de laagdikte. Wanneer het invallende licht diffuus is, blijkt de wet geldig te zijn; bij zeer dunne lagen kunnen afwijkingen optreden. G. M. Dreosti (23) komt eveneens tot de conclusie, dat de wet geldig is, behalve de „schijnbare afwijking”, zoodra men met zulke dikke lagen werkt, dat de herhaalde verstrooiing een rol gaat spelen; in de volgende paragraaf komen we daar nog nader op terug.

Hieronder volgen de resultaten van metingen aan goud- en seleensolen. Van een seleensol, bereid door reductie van selenig-zuur met hydrazinehydraat, hebben we op een groot aantal laagdikten de doorlating bepaald op verschillende golflengten, hieruit hebben we de extinctiecoëfficiënten berekend. Fig. 2 laat zien in hoeverre de gevonden punten op een rechte liggen, indien men de doorlating op logarithmische schaal uitzet tegen de laagdikte.

Tabel IX geeft de extinctiecoëfficiënten, die voor de verschillende laagdikten gevonden werden.

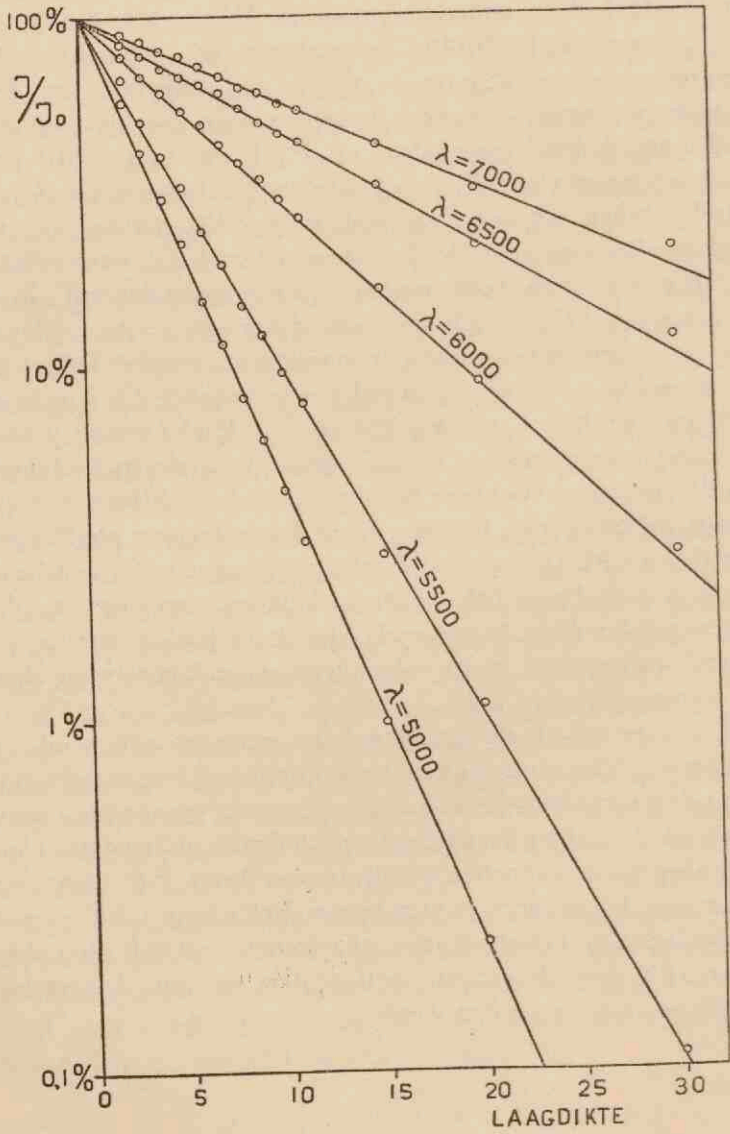


Fig. 2.



Tabel IX

Extinctiecoëfficiënten van een seleensol.

d in mm.	golflengte				
	7000	6500	6000	5500	5000
1	1,77	5,06	5,55	8,62	13,08
2	2,28	3,79	5,04	8,69	12,21
3	2,18	3,60	5,58	10,03	12,91
4	2,42	3,56	5,04	9,95	13,07
5	2,16	3,35	5,35	9,63	12,88
6	2,27	3,23	5,01	10,04	13,49
7	2,37	3,05	5,19	9,90	13,22
8	2,48	3,23	5,21	10,22	13,43
9	2,37	3,32	5,04	9,98	13,30
10	2,42	3,27	5,21	10,02	13,40
11	2,42	3,23	5,16	9,91	13,45
15	2,42	3,19	5,15	10,08	13,24
20	2,46	3,27	5,00	9,76	13,14
30	2,24	3,05	5,10	9,80	—

De getallen in verticale rij moeten constant zijn, dan is aangetoond, dat de wet van Lambert geldig is voor het seleensol; een soortgelijke tabel (X) volgt hieronder voor een goudsol, daarbij hebben we de laagdikte met grootere bedragen laten toenemen. Extinctiemetingen, waarbij de laagdikte van het goudsol telkens met 1 mm. toenam, werden reeds door B. Lange uitgevoerd, zonder dat er afwijkingen geconstateerd werden. De grootste laagdikte, die door hem gemeten werd, was 20 mm.

Tabel X

Extinctiecoëfficiënten van een goudsol.

d in mm.	golflengte				
	7000	6500	6000	5500	5000
10	16,3	26,3	35,9	51,4	69,8
20	20,1	23,3	34,9	55,6	66,9
30	20,0	25,2	35,1	57,4	67,0
40	19,2	23,8	31,4	53,4	65,5
50	19,0	24,9	32,5	57,8	66,3
60	18,4	25,3	32,9	58,0	66,5
70	19,9	25,0	31,7	57,9	66,2
80	19,0	25,6	33,3	58,1	—

Deze resultaten konden aan meerdere solen gereproduceerd worden; in geen enkel geval hebben we een bepaalde gang van de gevonden waarden kunnen constateeren.

##### 5. *Toetsing van de wet van Beer aan kolloide systemen.*

Vervolgens zullen we overgaan tot het bestudeeren van de lichtabsorptie als functie van de concentratie. Van de oudere onderzoekingen noemen we die van O. Scarpa (24), The Svedberg (25), L. Rolla (26) en N. Pihlblad (27), die hoofdzakelijk metaalsolen onderzochten. De drie laatstgenoemden komen tot de conclusie, dat de wet van Beer de meetresultaten zeer goed beschrijft, in tegenstelling met de resultaten, welke door Scarpa verkregen werden. De oorzaken van de door dezen gevonden afwijkingen kan men niet met absolute zekerheid aangeven, daar de mededeeling erg beknopt is, terwijl bovendien weinig cijfermateriaal wordt gegeven. Het is echter waarschijnlijk, dat de metingen niet met zuiver monochromatisch licht zijn uitgevoerd. Scarpa zelf spreekt van metingen in het rood, groen en blauw; de golflengten, die daarbij opgegeven worden, zullen dus wel een gemiddelde waarde voorstellen. Bovendien merkt hij op, dat de kleur van het sol bij de verdunning veranderde, wat erop wijst, dat de verdunning van invloed is geweest op den dispersiteitsgraad en in dat geval mag men, zooals uit de voorafgaande paragrafen gebleken is, ook geen geldigheid van de wet van Beer verwachten. De metingen van The Svedberg en L. Rolla hebben betrekking op goudsolen, terwijl Pihlblad kolloide zilveroplossingen heeft onderzocht. The Svedberg heeft de lichtabsorptie bepaald bij constante laagdikte, terwijl het sol achtereenvolgens verdund werd in de verhouding 1 op 2, 1 op 3 en 1 op 4. In de beide andere onderzoekingen werd vastgesteld, dat de doorlating niet veranderde bij constant houden van het product concentratie maal laagdikte. Door The Svedberg (28) is het begrip „Farbkraft” ingevoerd; het is namelijk opvallend, vooral bij hydrophobe solen, welke uiterst kleine hoeveelheden gedispergeerde stof reeds een zeer intensieve kleuring teweeg kunnen brengen. Door J. Donau

(29) werd zelfs een methode uitgewerkt om langs kolloïdchemischen weg sporen metalen aan te toonen; deze methode bleek kwalitatief uiterst gevoelig te zijn. Daar echter de dispersiteitsgraad bij de grootte van de lichtabsorptie een belangrijke rol speelt, moet men bij kolorimetrische concentratiebepalingen van kolloïde oplossingen zeer voorzichtig zijn en er zich rekenschap van geven, dat het trekken van kwantitatieve conclusies niet zonder meer geoorloofd is.

Nieuwere onderzoekingen over de wet van Beer aan troebele oplossingen vindt men in de verhandelingen van A. Boutaric (30), Ch. Chéneveau en R. Audubert (31), T. Isnardi (32) en U. Milthaler (33). Eigenlijk hebben hiervan alleen Isnardi en Milthaler de wet van Beer direkt onderzocht, in de andere verhandelingen was deze toetsing niet het doel, maar werden er problemen behandeld, waarbij bovendien ook absorptiemetingen als functie van de concentratie werden uitgevoerd, waaruit men conclusies over de geldigheid van de wet kan trekken. Uit de metingen van Boutaric blijkt de wet in het algemeen geldig te zijn, alleen bij zeer kleine concentraties kon hij aan mastix-suspensies afwijkingen constateren. Het is echter zeer de vraag of deze afwijkingen niet moeten worden toegeschreven aan meetfouten bij de daarmee corresponderende geringe absorpties.

Chéneveau en Audubert bestudeerden op één golflengte mastix- en chloorzilveroplossingen. De afwijkingen van de wet van Beer lagen beneden de 10 % voor mastix; bij chloorzilver-suspensies werden echter bij de kleinste, onderzochte concentraties ( $0,1 \times 10^{-4}$  g/cc.), grootere afwijkingen gevonden. Isnardi toonde de geldigheid aan voor guttagomoplossingen in een concentratie-interval van  $0,2 \times 10^{-4}$  tot  $2,5 \times 10^{-4}$  g/cc. Door Milthaler werden guttagom- en gelatinesolen onderzocht; zij komt tot de conclusie, dat er een bepaald concentratiegebied is (bijv. voor guttagom van  $0,347 \times 10^{-4}$  tot  $2,799 \times 10^{-4}$  g/cc.) waar de wet geldt. Bovendien wordt erop gewezen, dat eventueele afwijkingen een gevolg kunnen zijn van een verandering van den dispersiteitsgraad; zij is dan ook van meening, dat



de door haar gevonden afwijkingen daaraan moeten worden toegeschreven. C. P a t o w s k y (34) vindt, dat in troebele vloeistoffen, die bij verdunning stabiel blijven (bijv. kolophonium-emulsies), de wet geldig is; voor melk bijv. geldt dit niet, aangezien hier waarschijnlijk gedeeltelijke uitvloeking optreedt. Wij kunnen hiervoor ook nog een andere oorzaak aangeven: indien men dergelijke systemen verdunt met water en *niet* met de intermicellaire vloeistof, verandert de brekingsindex van het dispersiemedium en daarmee het verstrooiend vermogen per deeltje. In dat geval kan de wet van B e e r niet geldig zijn.

In de dissertatie van D r e o s t i (35) wordt de volgende „schijnbare afwijking” van de wet van B e e r beschreven. Wanneer men de doorlating bepaalt van zuiver verstrooiende emulsies als functie van de concentratie (of laagdikte), vindt men boven een bepaalde concentratie van de emulsie een grotere doorlating dan men volgens de wet zou verwachten. Deze afwijking treedt bij mastix-suspensies op bij een lichtverzwakking van de orde van  $3 \times 10^{-6}$ . Ook de verklaring ervan wordt gegeven; de overmaat licht is namelijk te wijten aan verstrooid licht, wanneer men dit van de totale lichtsterkte zou aftrekken en dus alleen het direkt doorgelaten licht overblijft, kan dit weer wel door een exponentieele functie worden voorgesteld. D r e o s t i heeft aangetoond, dat dit soort afwijkingen inderdaad op herhaalde verstrooiing berust. Onderzoekingen uit den laatsten tijd zijn afkomstig van T. T e o r e l l (36), B. L a n g e (37) en G. L u t s c h i n s k y en E. A l t m a n (38). Door T e o r e l l werden mastix-, ferrihydroxyd- en gelatinesolen onderzocht; de resultaten kunnen we als volgt samenvatten: alleen bij hogere concentraties van de onderzochte solen — een zuiver hydrophoob (mastix), een zuiver hydrophil (gelatine) en een overgangssol ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) — blijkt een afwijking van de wet van B e e r op te treden. In alle gevallen treedt er een dusdanige afwijking op, dat bij hogere concentraties de absorptiecoëfficiënt afneemt of m.a.w. er wordt naar verhouding meer licht doorgelaten. Dit verschijnsel kan men volgens T e o r e l l aan de volgende oorzaken toeschrijven:

1°. het optreden van een zuiver optisch effect; in sterk gecon-

centreerde solen naderen de deeltjes elkaar zoo dicht, dat de herhaalde verstrooiing een rol gaat spelen (vgl. D r e o s t i).

2°. veranderingen van de gedispergeerde phase zelf, bijv. een verandering van den dispersiteitsgraad of van de hydratatie. Bij gesolvateerde kolloïden mag men in het algemeen geen geldigheid van B e e r's formule verwachten.

Hier moeten we aan toevoegen, zooals reeds werd opgemerkt, dat verdunnen met zuiver water complicaties kan geven, doordat de brekingsindex van het medium verandert.

Een heele reeks van oplossingen werd door B. L a n g e onderzocht, de resultaten hebben we kort samengevat in onderstaand tabelletje:

De wet van B e e r	
geldt bij:	geldt niet bij:
formolgoud ijzerhydroxydsol O. I. inkt anilineblauw	vanadiumpentoxydsol kongorood benzopurpurine fuchsine

Bij deze metingen moest natuurlijk de storende invloed van electrolyt zorgvuldig vermeden worden, daar bijv. goudsolen bij deeltjesvergroving, zooals deze door gedeeltelijke koagulatie gemakkelijk kan optreden, zeer groote afwijkingen van de wet van B e e r vertoonen. Er werden dan ook de, in de kolloïdchemie gebruikelijke, maatregelen in acht genomen, zooals het gebruik maken van geleidingsvermogenwater en zorgvuldig uitgestoomd glaswerk. Toch schrijft L a n g e nog:

„Trotzdem trat bei sehr starker Verdünnung der Goldsole eine Änderung der Absorptionskonstante auf, die aber, wie ultramikroskopisch bewiesen wurde, ebenfalls auf einer Koagulation, verursacht durch eine zu starke Erniedrigung des stabilisierenden Elektrolytgehaltes beruht.“

L a n g e stelt zich op het standpunt, dat afwijkingen steeds toegeschreven moeten worden aan kolloïdchemische veranderingen; een frappant voorbeeld hiervan vormen de „Kolloïdelektrolyten“ (bijv. vanadiumpentoxydsol), waarbij een gedeelte van

de kolloïde phase in ware oplossing gaat en waarbij dit gedeelte veel minder of in het geheel niet gekleurd is.

L u t s c h i n s k y en A l t m a n hebben metingen verricht aan kolloïde oplossingen van zilver, zilverchloride en kolophonium en zij komen tot het besluit, dat de regel van B e e r niet mag worden toegepast. Men mag aan dit onderzoek niet veel waarde hechten, aangezien het grootste gedeelte van de metingen, waarop hun conclusie gebaseerd is, met wit licht is uitgevoerd.

Uit dit overzicht blijkt wel, dat er op dit gebied nog lang geen eenstemmigheid heerscht. Teneinde een beslissing te kunnen nemen, hebben we dan ook nog eenige experimenten uitgevoerd.

Van een seleensol hebben we op een reeks golflengten, bij *verschillende concentraties*, maar bij *constante laagdikte*, den extinctiecoëfficiënt bepaald; de resultaten vindt men in tabel XI.

Tabel XI

Extinctiecoëfficiënten van een seleensol ( $K \times 10^{-3}$ ).

$$c = 1,86 \times 10^{-5} \text{ cc. Se/cc. sol.}$$

$\lambda$	c	0,8 c	0,6 c	0,4 c	0,2 c
7000	1,17	0,95	1,16	1,07	1,10
6500	1,86	1,60	1,65	1,76	2,14
6000	3,16	3,15	3,20	3,16	3,29
5500	6,39	6,31	6,47	6,17	6,45
5000	10,02	10,20	10,10	9,65	9,51
4750	10,48	10,11	10,56	10,98	11,25

De cijfers in horizontale rij moeten constant zijn, de overeenstemming is zeer behoorlijk; een bepaalde gang van de extinctiecoëfficiënten met de concentratie treedt niet op.

De beide figuren 3 en 4 geven de resultaten weer van metingen aan een tweetal goudsolen bij verschillende golflengten. Op de ordinaat is de doorlating op logaritmische schaal uitgezet tegen het percentage sol van sol-water mengsels, terwijl de laagdikte tijdens alle metingen constant werd gehouden. De gevonden punten liggen behoorlijk op een rechte, zooals de wet van B e e r dit eischt. Bovendien hebben we nog de extinctiecoëfficiënten van een goudsol bepaald, waarbij het product concentratie maal laagdikte constant werd gehouden; de gevonden waarden zijn in tabel XII vereenigd.



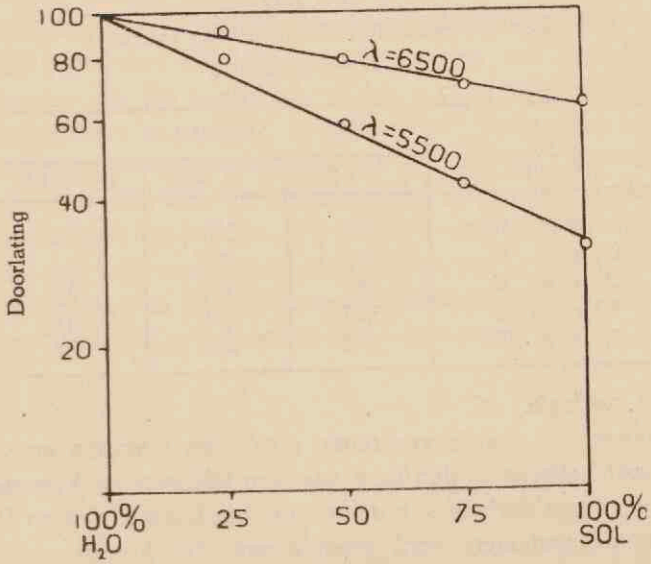


Fig. 3

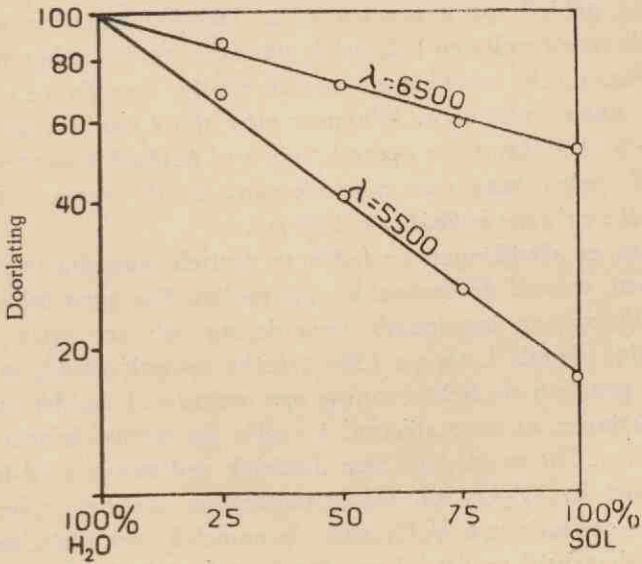


Fig. 4

*Tabel XII*  
Extinctiecoëfficiënten van een Au-sol.  
 $c \times d = \text{constant}$ .

concentratie $\times$ laagdikte	$K \times 10^{-3}$		
	$\lambda = 6500$	$\lambda = 6000$	$\lambda = 5500$
$c \times 10$	32,2	35,9	67,1
$0,5 c \times 20$	32,2	35,8	69,6
$0,33 c \times 30$	28,5	36,1	70,8
$0,2 c \times 50$	30,3	36,9	70,0
$0,1 c \times 100$	29,2	35,8	69,8

### 6. Conclusie.

Wanneer we nu de verkregen resultaten overzien en vergelijken met hetgeen in den loop van den tijd over de kwestie van de al of niet geldigheid van de wetten van Lambert en Beer bij kolloide systemen werd gepubliceerd, dan komen we tot de volgende conclusie:

bij de meeste kolloide oplossingen, die onderzocht werden, valt een gebied van concentraties en laagdikten aan te wijzen, waar de meetresultaten behoorlijk met deze wetten te beschrijven zijn. Periodische afwijkingen zooals Soós meende te constateeren, komen niet voor. *Wanneer men afziet van die gevallen, waarin kolloidchemische veranderingen of herhaalde verstrooiing een rol spelen, mag men concluderen, dat de wet van Lambert-Beer voor kolloïden geldig is.*

Indien er afwijkingen optreden in optisch oneindig verdunde systemen, waarin de herhaalde verstrooiing dus geen rol speelt, wijst dit op een ingrijpende verandering van het systeem als zoodanig. Zooals Langé (39) terecht opmerkt, biedt in dergelijke gevallen de lichtabsorptie een waardevol middel om die veranderingen te constateeren, ja zelfs de evenwichtsinstelling te bepalen. Dit werd door hem duidelijk gedemonstreerd in het geval van het  $V_2O_5$ -sol. De lichtabsorptie van het moleculair disperse gedeelte van  $V_2O_5$ -solen is namelijk zeer klein, zoodat de oplosbaarheid en de oplossnelheid uit de lichtabsorptie te be-

palen zijn. Daarbij bleek, dat het oplossingsproces niet alleen een overgang van kolloide deeltjes naar moleculair dispers  $V_2O_5$  is, maar bovendien een chemische omzetting van de moleculair disperse fractie. Hij komt dan tot het verrassende resultaat, dat de hoeveelheid moleculair gedispergeerd  $V_2O_5$  ten nauwste samenhangt met de concentratie van de kolloide phase en hierdoor kunnen de, voor de oplosbaarheid gevonden, sterk afwijkende waarden (meer dan 100-voudig) verklaard worden. Zoo zien we dus, hoe, ingeval van afwijkingen van de wet van B e e r, een onderzoek van de lichtabsorptie opheldering kan geven van de verschijnselen in het onderzochte systeem.

---



## LITERATUUR

1. Lambert, Photometria.
2. Bouguer, F. F. Rosenberger, *Gesch. d. Physik* II, 322, Braunschweig 1884.
3. Cauchy, *HdB. d. Exp. Physik* XIX, 39, Leipzig 1928.
4. Beer, *Pogg. Ann.* **86**, 78 (1852).
5. F. Weigert, *Opt. Methoden d. Chemie*.
6. H. v. Halban en L. Ebert, *Z. f. physik. Chem.* **112**, 321 (1924).
7. H. v. Halban en Siedentopf, *Z. f. physik. Chem.* **100**, 208 (1922).
8. H. v. Halban en L. Ebert, *Z. f. physik. Chem.* **112**, 346 (1924).
9. Mecke en Ley, *Z. f. physik. Chem.* **111**, 385 (1924).
10. Denier van der Gon, *Arch. Neerland.* **7**, 140 (1923).
11. L. S. Ornstein en H. C. Burger, *Versl. A'dam*, **29**, 573 (1920).
12. E. O. Hulburt, J. Hutchinson en H. Jones, *J. Physic. Chem.* **21**, 150 (1917).
13. St. Goldschmidt, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **53**, 44 (1920).
14. Wo. Ostwald, *Licht und Farbe in Kolloiden*; Steinkopff, Dresden en Leipzig 1924.
15. A. Soós, *Koll. Z.* **38**, 300 (1926); *Koll. Beih.* **24**, 123 (1927).
16. Ed. Galvez, *Koll. Beih.* **28**, 148 (1929).
17. v. Smoluchowski, *Physik. Z.* **17**, 557 (1916).
18. A. Westgren, *Ark. f. Math., Astron. och. Physik.* **11**, No. 14 (1916).
19. A. E. v. Arkel, *Diss. Utrecht* (1920).
20. P. Karsten, *Diss. Groningen* (1934).
21. B. Lange, *Z. f. physik. Chem.* **132**, 27 (1928).
22. G. I. Pokrowsky, *Z. f. Physik*, **31**, 14, 514 (1925).
23. G. M. Dreosti, *Diss. Utrecht* (1930); *Koll. Beih.* **33**, 1 (1931).
24. O. Scarpa, *Koll. Z.* **2**, Suppl. II, 50 (1908).
25. The Svedberg, *Ark. f. Kemi*, **3**, No. 20 (1909); **4**, No. 12 (1911).
26. L. Rolla, *Il nuova Cimanto*, **19**, 208 (1910).
27. N. Pihlblad, *Koll. Z.* **9**, 165 (1911).
28. The Svedberg, *Die Existenz der Moleküle*, Leipzig 1912.
29. J. Donau, *Koll. Z.* **3**, 184 (1908).
30. A. Boutaric, *Le Radium*, **11**, 74 (1914).
31. Ch. Chéneveau en R. Audubert, *C. R.* **168**, 766 (1919).
32. T. Isnardi, *Ann. d. Physik*, **62**, 573 (1920).
33. U. Milthaler, *Ann. d. Physik*, (5) **1**, 229 (1929).
34. C. Patowsky, *C. R. Séances. Soc. Pol. de Physique*, **2**, 21 (1921).
35. G. M. Dreosti, *Diss. Utrecht* (1930), pag. 70.
36. T. Teorell, *Koll. Z.* **53**, 322 (1930); **54**, 58, 150 (1931).
37. B. Lange, *Z. f. physik. Chem. A* **159**, 277 (1932).
38. G. Lutschinsky en E. Altman, *Koll. Z.* **70**, 55 (1935).
39. B. Lange, *Koll. Z.* **59**, 162 (1932).

## C. OPTIEK VAN DISPERSE MEDIA

### HOOFDSTUK IV

#### Overzicht van de theorie

##### 1. *Inleiding.*

Reeds in 1856 schreef *F a r a d a y* (1):

„Light has a relation to the matter which it meets with in its course, and is affected by it, being reflected, deflected, transmitted, refracted, absorbed, etc., by particles very minute in their dimensions. .... Conceiving it very possible that some experimental evidence of value might result from the introduction into a ray of separate particles having great power of action on light, the particles being at the same time very small compared to the wave-lengths, I sought among the metals for such. Gold seemed especially fitted for experiments of this nature because of its comparative opacity amongst bodies, and yet in possession of a real transparency ..... and because known phenomena appeared to indicate that a mere variation in the size of its particles gave rise to a variety of resultant colours.”

Zoo werd door *F a r a d a y* voor het eerst gewezen op het theoretisch belang van het onderzoek van de optische eigenschappen van kolloide oplossingen.

##### 2. *Ontwikkeling van de theorie.*

Valt een lichtbundel door een medium, waarin deeltjes zijn ingebed, kleiner dan de golflengte van het licht, dan treden er kleurverschijnselen op, terwijl het verstrooide licht geheel of gedeeltelijk rechtlijnig gepolariseerd blijkt te zijn. De eerste poging om op theoretischen grondslag een verklaring te geven, werd gedaan door *L o r d R a y l e i g h* (2); in zijn beroemde verhandelingen vindt men een verklaring van de blauwe kleur van den hemel; hij gaf den weg aan voor een exacte behandeling van het

buigingsprobleem, eerst met behulp van de elastische lichttheorie, later met behulp van de Maxwell'sche vergelijkingen. Sedert dien tijd is zoowel op theoretisch als op experimenteel gebied zeer veel werk verricht, niet alleen door natuurkundigen, maar ook door astronomen, scheikundigen en technici.

Rayleigh toonde aan, dat de verstrooiingscoëfficiënt van dielectrische bolletjes, die oneindig klein zijn t.o.v. de golflengte van het licht, evenredig is met  $\lambda'^{-4}$ , waarbij  $\lambda'$  de golflengte van het licht in het beschouwde medium voorstelt. De formule voor het totale bedrag van de Rayleigh-straling luidt:

$$R = N \cdot \frac{24 \pi^3}{\lambda'^4} V^2 \left| \frac{m'^2 - 1}{m'^2 + 2} \right|^2$$

$N$  = het aantal deeltjes per cmm.

$V$  = het volumen van één deeltje.

$m'^2 = m^2/m_0^2$ ;  $m$  is de complexe brekingsindex van het materiaal van het deeltje;  $m_0$  is de complexe brekingsindex van het medium, waarin het deeltje ligt ingebed.

Hieruit kan men dus concludeeren, dat bij constant gehouden concentratie de straling van een oplossing des te grooter is, naarmate de deeltjes grover zijn en wel is de intensiteit van het zijwaarts verstrooide licht recht evenredig met het volumen van het deeltje. Bovendien overwegen in het algemeen de korte golflengten, wanneer tenminste de factor  $(m'^2 - 1) / (m'^2 + 2)$ , die afhangt van de optische eigenschappen van het deeltje, niet te sterk verandert met de golflengte van het licht. Bij metalen gaat dit dus niet op, ook is voor groote deeltjes de formule niet bruikbaar.

Speciaal ter verklaring van de merkwaardige kleurverschijnselen bij kolloide metalen zijn in den loop van den tijd de meest uiteenlopende theorieën opgesteld. Aanvankelijk was men van meening, dat de betreffende metalen (vooral het zilver) in meerdere, verschillend gekleurde modificaties zouden optreden, die in den compacten toestand niet voorkomen. De onhoudbaarheid van deze theorie is reeds lang door het röntgenografisch onderzoek aangetoond. De eerste poging om het buigingsprobleem te



generaliseeren werd verricht door J. J. T h o m s o n (3). Hij beschouwde het grensgeval van een volkomen geleider in den zin van de theorie van M a x w e l l. Door in de vergelijkingen van het electromagnetische veld de strenge randvoorwaarden in te voeren, kon hij de eigentrillingen van een bolletje met een oneindig groot geleidingsvermogen berekenen, benevens de polarisatie van het afgebogen licht. F. E h r e n h a f t (4) meende de door T h o m s o n ontwikkelde theorie op de optiek van kolloide oplossingen te kunnen toepassen; hij beschouwde de kleuren van kolloide metalen als een gevolg van „optische resonantie”. Hierin zit echter de onjuiste onderstelling, dat men de metalen, wat hun optisch gedrag betreft, als volkomen geleiders zou mogen beschouwen. Bovendien verlangt de theorie van T h o m s o n - E h r e n h a f t, dat het polarisatiemaximum van het verstrooide licht bij oplossingen met zeer kleine deeltjes bij  $120^\circ$  zou liggen; dit is echter niet het geval, evenals bij nietgeleiders ligt dit maximum bij  $90^\circ$ , waar het zijwaarts verstrooide licht bijna geheel gepolariseerd is. Daarbij komt nog, dat elk metaalsol zijn eigen karakteristieke kleuren vertoont. Het is vooral F. P o c k e l s (5) geweest, die de onjuistheid van deze opvattingen aantoonde.

Vervolgens heeft J. C. M a x w e l l - G a r n e t t (6) laten zien, dat de kleuren van kolloide metaaloplossingen, wanneer de gesuspendeerde deeltjes zeer klein zijn, verklaard kunnen worden met de theorie, die door L. L o r e n z (7) voor optisch inhomogene media was ontwikkeld. Deze theorie geeft voor een hoogdisperse metaalsuspensie, waarvan de afmetingen van de deeltjes klein zijn t.o.v. de golflengte van het licht en t.o.v. hun onderlinge afstanden, een zeer bepaalde absorptiecurve, die men uit de optische constanten van het metaal berekenen kan en hoewel totaal verschillend van de absorptiecurve van het massieve metaal, toch hoegenaamd niets heeft uit te staan met resonantie in den zin, zooals dit werd verdedigd door E h r e n h a f t, W o o d, e.a. G a r n e t t hield zich in het bijzonder bezig met de eigenschappen van gekleurde glazen (goud-, zilver- en koperglazen) en van goud- en zilversolen. De bedoeling van zijn onderzoek

omschrijft hij als volgt:

„to obtain information concerning the ultramicroscopic structure of various metal glasses, colloidal solutions, and metallic films, by calculating optical properties corresponding to certain assumed microstructures, and by comparing the calculated properties with those observed.”

Er werden berekeningen uitgevoerd voor drie typen van microstructuren: 1°. de metaalatomen zijn willekeurig verdeeld (amorf); 2°. de metaalatomen zijn gerangschikt in kleine bolvormige groepen, waarvan er vele op één golflengte van het licht geplaatst kunnen worden (granulair) en 3°. in de plaats van de kleine bolletjes treden kleine sferoiden.

Valt er nu licht van een bepaalde golflengte op een metalen bolletje met een straal  $\varrho$ , met een brekingsindex  $n$ , en met een absorptiecoëfficiënt  $k$ , dan kan de complexe, dielectrische constante  $\varepsilon$  worden voorgesteld door:  $\sqrt{\varepsilon} = n - i.k = m$ .

Stel er bevinden zich, in vacuo,  $N$  van zulke bollen per volumeneenheid, terwijl het volumen in alle richtingen groot is t.o.v. de golflengte van het licht, dan kan Garnett aantoonen, dat dit heterogene medium optisch equivalent is met een medium, met een brekingsindex  $n'$  en een absorptiecoëfficiënt  $k'$ , gegeven door de vergelijking:

$$\sqrt{\varepsilon'} = n' - i.k' = m'$$

Hierin is:

$$\varepsilon' = 1 + \frac{4\pi\varrho^3.N.\frac{m^2-1}{m^2+2}}{1 - \frac{4\pi}{3}\varrho^3.N.\frac{m^2-1}{m^2+2}};$$

noemt men  $c$  de volumenconcentratie van het metaal,

dus  $c = \frac{4}{3}\pi\varrho^3.N$ , dan is:

$$\varepsilon' = 1 + \frac{3c\frac{m^2-1}{m^2+2}}{1 - c\frac{m^2-1}{m^2+2}}.$$

Zijn de metalen bolletjes geplaatst in een medium met een

brekingsindex  $\nu$  in plaats van in vacuum, dan wordt de vergelijking:

$$\left[ n' - i, k' \right]^2 = \varepsilon' = \nu^2 + \frac{3 c, \nu^2, \frac{m^2 - \nu^2}{m^2 + 2 \nu^2}}{1 - c, \frac{m^2 - \nu^2}{m^2 + 2 \nu^2}}.$$

Uit deze formule zou men dus kunnen concludeeren, dat de optische constanten  $n'$  en  $k'$ , van het heterogene medium uitsluitend afhangen van de volumconcentratie van het metaal en niet van den dispersiegraad.

Inderdaad kan Maxwell-Garnett met behulp van deze beschouwingen de roode kleur van goudsolen, die hoog-dispers zijn, ongedwongen verklaren. Tot andere kleuren komt de theorie, wanneer de deeltjes dichter bij elkaar komen, en men kan, zooals door berekening werd aangetoond, alle mogelijke overgangen van de kleur van oneindig verdunde metaalsuspensies tot die van het massieve metaal verkrijgen. Zoo kunnen op eenvoudige wijze de zeer interessante kleurveranderingen verklaard worden, die door Kirchner en Zsigmondy zijn waargenomen aan indrogende gelatine, die kolloidaal goud bevatte. Hoeveel succes deze theorie ook had, toch konden er niet alle gevallen mee verklaard worden. Immers, men kan ook aan zeer verdunde oplossingen, van gelijke concentratie, van één en hetzelfde metaal de meest uiteenloopende kleuren waarnemen. In de eindformules van Garnett komt de deeltjesgrootte niet voor; er zou dus bij een bepaalde concentratie onafhankelijk van den dispersiegraad steeds hetzelfde absorptiespectrum moeten komen en dit is in strijd met de ervaring. Deze moeilijkheid wordt ondervangen door de theorie van Mie (8).

### 3. De theorie van Mie.

Het uitgangspunt van deze theorie wordt gevormd door de Maxwellsche vergelijkingen in den volgende vorm:

$$\text{rot } E = - \frac{i, \mu, \omega}{c} H,$$



$$\text{rot } H = \frac{1}{c} (i \cdot \omega \cdot \epsilon + \sigma) E .$$

Het probleem, de optische eigenschappen van troebele media te berekenen, is door M i e opgelost met behulp van twee vereenvoudigende onderstellingen: 1°. de deeltjes zijn bolvormig; 2°. de troebele oplossing is optisch oneindig verdund; deze laatste onderstelling is bij de gewone kolloïde oplossingen zeer zeker juist. De karakteristieke eigenschappen van de materie worden in rekening gebracht in den vorm van een complexen brekingsindex:  $m = n(1 - i\kappa)$ .

De oplossing van de M a x w e l l s c h e vergelijkingen in den vorm van reeksen is reeds meermalen gegeven. M i e gaf haar op het standpunt van de electromagnetische lichttheorie. De vergelijkingen worden opgesteld voor het veld binnen en buiten het deeltje, dat door een vlakke lichtgolf getroffen wordt; de werking van één deeltje wordt vermenigvuldigd met het aantal deeltjes per volumeneenheid. Zijn de eigenschappen van het deeltje, het omringende medium en van het invallende licht bekend, dan is het mogelijk het stelsel van vergelijkingen op te lossen en den electromagnetischen trillingstoestand in een willekeurig punt van de ruimte te berekenen. Elke algemeene trilling is op te vatten als een superpositie van een golf, waarbij voortdurend  $E_r = 0$  en  $H_r \neq 0$  is en die door M i e *magnetische trilling* wordt genoemd, en een golf, waarbij steeds  $E_r \neq 0$  en  $H_r = 0$ , die we *electriche trilling* noemen. De oplossing van M i e voert tot een reeksontwikkeling voor de electriche en de magnetische golf, in welke reeksontwikkelingen men kan onderscheiden eerste, tweede enz. electriche partiaalgolven, resp. magnetische partiaalgolven, die overeenkomen met de electriche en de magnetische trillingen van het deeltje. Van deze partiaalgolven behoeft men er zelfs bij zeer groote deeltjes slechts een eindig aantal in rekening te brengen; neemt men  $\nu$  electriche partiaalgolven, dan moet men  $(\nu - 1)$  magnetische partiaalgolven nemen, aangezien de  $\nu^{\text{de}}$  electriche partiaal golf in grootte overeenkomt met de  $(\nu - 1)^{\text{de}}$  magnetische partiaal golf. Bij deeltjes, welke zeer klein zijn t.o.v. de golflengte

van het licht, overweegt de eerste elektrische partiaalgolf dermate, dat alle andere daartegenover verwaarloosd kunnen worden. Hier komt dus de Rayleigh-straling als bijzonder geval uit de theorie van Mie te voorschijn. Hoe groter de deeltjes worden t.o.v. de golflengte, des te meer partiaalgolven moet men in aanmerking nemen, wat de berekening zeer compliceert en tenslotte praktisch onmogelijk maakt. Door Jobst (9) is een poging gedaan deze moeilijkheid te ondervangen.

De theorie van Mie levert ons uitdrukkingen voor het kwantitatieve verloop van de extinctie en de straling:

$$K = \frac{6\pi}{\lambda'} \operatorname{Im}(-A_1 - A_2 + P_1),$$

$$K' = \frac{24\pi^3}{\lambda'^4} \cdot V \left( |A_1|^2 + |P_1|^2 + \frac{3}{5} |A_2|^2 \right).$$

Hierin is:

$K$  = extinctiecoëfficiënt.

$K'$  = verstrooiingscoëfficiënt.

$\lambda'$  = de golflengte in het medium (water).

$V$  = volumen van het deeltje.

$A_1$  = symbool voor de eerste elektrische partiaalgolf.

$A_2$  = symbool voor de tweede elektrische partiaalgolf.

$P_1$  = symbool voor de eerste magnetische partiaalgolf.

$\operatorname{Im}$  = imaginair gedeelte van ...

$$A_1 = u_1 \cdot \frac{m'^2 - v_1}{m'^2 + 2w_1}; \quad A_2 = \frac{\alpha^2}{12} \cdot u_2 \cdot \frac{m'^2 - v_2}{m'^2 + 1,5w_2};$$

$$P_1 = u_1 \cdot \frac{v_1 - 1}{1 + 2w_2}.$$

Daarbij geldt:  $\alpha = \frac{2\pi \varrho}{\lambda'}$ , waarin  $\varrho$  de straal van het deeltje voorstelt.

$m'^2 = m^2 / m_0^2$ , waarin  $m$  de complexe brekingsindex is van het materiaal van het deeltje en  $m_0$  die van water.

$u, v$  en  $w$  zijn complexe functies van  $\alpha^2$  en  $m'^2$ .

We hebben daarvoor de volgende expliciete uitdrukkingen afgeleid:

$$\begin{aligned}
 u_1 &= i \cdot \frac{3}{2\alpha^3} \cdot \frac{I_1'(\alpha)}{K_1'(-\alpha)} ; & u_2 &= \frac{30}{\alpha^5} \cdot \frac{I_2'(\alpha)}{K_2'(-\alpha)} \\
 v_1 &= \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{I_1(\alpha)}{I_1'(\alpha)} \cdot \frac{I_1'(\beta)}{I_1(\beta)} ; & v_2 &= \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{I_2(\alpha)}{I_2'(\alpha)} \cdot \frac{I_2'(\beta)}{I_2(\beta)} \\
 w_1 &= -\frac{\beta}{2\alpha} \cdot \frac{I_1'(\beta)}{I_1(\beta)} \cdot \frac{K_1(-\alpha)}{K_1'(-\alpha)} ; & w_2 &= -\frac{2\beta}{3\alpha} \cdot \frac{I_2'(\beta)}{I_2(\beta)} \cdot \frac{K_2(-\alpha)}{K_2'(-\alpha)} \\
 \beta^2 &= m'^2 \cdot a^2 = \frac{m^2}{m_0^2} \cdot a^2 .
 \end{aligned}$$

Voor zeer kleine deeltjes, dus  $a$  zeer klein, kan men  $u$ ,  $v$  en  $w$  gelijk aan 1 stellen. (Rayleigh-straling.)

De symbolen  $I$  en  $K$  stellen reeksen voor; de algemeene uitdrukkingen, door Mie daarvoor afgeleid, luiden:

$$\begin{aligned}
 I_\nu(x) &= \frac{x^{\nu+1}}{1 \cdot 3 \dots (2\nu+1)} \left( 1 - \frac{3}{2\nu+3} \cdot \frac{x^2}{3!} + \frac{3 \cdot 5}{(2\nu+3)(2\nu+5)} \cdot \frac{x^4}{5!} - \dots \right), \\
 K_\nu(-x) &= (-i)^\nu \cdot \frac{1 \cdot 3 \dots (2\nu-1)}{x^\nu} \cdot e^{-ix} \\
 &\cdot \left\{ \left( 1 + \sum_1^{\frac{\nu(-1)}{2}} \frac{(v-\sigma)_\sigma (-1)^\sigma}{(2\nu-1)(2\nu-3) \dots (2\nu-2\sigma+1)} \cdot \frac{x^{2\sigma}}{1 \cdot 3 \dots (2\sigma-1)} \right) + \right. \\
 &\left. + ix \left( 1 + \sum_1^{\frac{\nu(+1)}{2}-1} \frac{(v-\sigma-1)_\sigma (-1)^\sigma}{(2\nu-1)(2\nu-3) \dots (2\nu-2\sigma+1)} \cdot \frac{x^{2\sigma}}{1 \cdot 3 \dots (2\sigma+1)} \right) \right\}
 \end{aligned}$$

en:

$$I_\nu' = \frac{d I_\nu(x)}{d x} ; \quad K_\nu'(-x) = \frac{d K_\nu(-x)}{d x} .$$

P. Debye (10) heeft eveneens het probleem van de buiging



aan den bol behandeld; van mathematisch standpunt is deze behandeling fraaier en overzichtelijker, daar hij, door invoering van twee voor het probleem geeigende potentialen (zoowel het electriche, als het magnetische veld kan ieder voor zich afgeleid worden uit één enkele skalaire potentiaal) op beknopte wijze tot einduitdrukkingen komt, die men kan identificeren met die van M i e. Voor de numerische uitwerking maakt het echter geen verschil, welke van de twee afleidingen men gebruikt.

Dit overzicht zou onvolledig zijn zonder te vermelden, dat ook het stralingsdiagram en de polarisatietoestand van het verstrooide licht door M i e langs theoretischen weg zijn afgeleid. Wanneer natuurlijk licht zich voortplant door een troebel medium, dan is het zijwaarts verstrooide licht geheel of gedeeltelijk lineair gepolariseerd. Bij kleine deeltjes is het zijwaarts verstrooide licht bijna uitsluitend R a y l e i g h-straling, waarvan het polarisatiemaximum (en wel 100 %) bij  $90^\circ$  ligt. Worden de deeltjes grooter dan neemt het bedrag aan ongepolariseerd licht bij  $90^\circ$  snel toe en het maximum verschuift. De symmetrie van de R a l e i g h-straling wordt verstoord, verreweg het grootste gedeelte van het verstrooide licht gaat naar die kant, waarnaar de primaire lichtstraal zich voortplant. Bij hoogdisperse solen, bij constante concentratie, is de intensiteit van het verstrooide licht evenredig met het volumen van een deeltje. Bij grovere suspensies gaat de toeneming langzamer en bereikt tenslotte een maximum, waarvan de ligging samenhangt met de golflengte.

R. G a n s (11) heeft de theorie uitgebreid voor het geval, dat de deeltjes niet bolvormig zijn. Hij beschouwde daartoe deeltjes, die den vorm hebben van min of meer afgeplatte, respectievelijk uitgerekte rotatie-ellipsoiden, waarvan de assenverhouding gegeven is; door deze verhouding te variëren, krijgt men alle mogelijke overgangen van bol tot schijf respectievelijk tot staaf. Het probleem wordt daardoor mathematisch veel gecompliceerder en het werd dan ook niet zoo algemeen opgelost als M i e dit deed voor bollen. G a n s heeft zich beperkt tot deeltjes, waarvan de lineaire afmetingen zeer klein zijn t.o.v. de golflengte van het gebruikte licht. Hij komt tot het volgende resul-

taat: *de extinctiecurve is sterk afhankelijk van den deeltjesvorm*: zoo ligt bij Au-solen met bolvormige deeltjes het maximum in het groen, dit zijn dus robijnroode oplossingen. Dit maximum verschuift direct naar grootere golflengten, zoowel bij verlenging als bij afplatting van de deeltjes, men krijgt dus meer blauw gekleurde oplossingen.

---

#### LITERATUUR

1. Faraday, Phil. Mag. (4), 14, 402 (1857).
  2. Lord Rayleigh, Phil. Mag. 41, 107, 274, 447 (1871); 44, 28 (1897); 47, 375 (1899).
  3. J. J. Thomson, Rec. Res. in Electr. and Magnet., pag. 363, 1893.
  4. F. Ehrenhaft, Wiener Sitzungsber. IIA, 112, 181 (1903); 114, 1115 (1905).
  5. F. Pockels, Physik. Z. 5, 152, 387, 460 (1904).
  6. J. C. Maxwell-Garnett, Phil. Trans. 203, 385 (1904); 205, 237 (1906).
  7. L. Lorenz, Wied. Ann. 11, 70 (1880).
  8. G. Mie, Ann. d. Physik, 25, 377 (1908).
  9. G. Jobst, Ann. d. Physik, 76, 863 (1925).
  10. P. Debije, Ann. d. Physik, 30, 57 (1909).
  11. R. Gans, Ann. d. Physik, 37, 881 (1912); 47, 270 (1915); 62, 331 (1920).
-

## HOOFDSTUK V

### Berekening van extinctie en straling van isodisperse seleensolen

#### 1. *Eigenschappen van het kolloïde seleen.*

Mie heeft zijn theoretische beschouwingen toegepast op goudsolen. In dit hoofdstuk geven we de numerische uitwerking voor seleensolen.

Alvorens aan de eigenlijke berekeningen te beginnen, dienen we een aantal eigenschappen van het kolloïde seleen na te gaan. De eerste vraag, die zich voordoet, luidt: in welke modificatie is het seleen in den kolloïden toestand aanwezig? Immers, het uitgangspunt van de berekeningen wordt gevormd door de optische constanten van de gedispergeerde stof; seleen komt in meerdere, polymorfe toestanden voor en elke modificatie bezit haar eigen physische constanten (1).

Wanneer het seleen uit een kolloïde oplossing met electrolyten wordt neergeslagen, heeft het neerslag een kleur, die varieert van oranje tot zwart. Uit geconcentreerde solen, bereid door reductie van selenigzuur met hydrazine, slaat het in zwarte vlokken neer; hetzelfde gebeurt, wanneer seleensolen aan het zonlicht worden blootgesteld (2). Worden de zwarte stukjes op een ongeglazuurden tegel uitgestreken, dan komt er een roodbruine kleur; door een oranjerood neerslag samen te persen wordt het zwart. Choldny (3) heeft het soortelijk gewicht van kolloïdaal seleen bepaald en vond daarvoor een waarde, die het meest overeenkomt met die van amorf seleen. Op grond van deze feiten mag men vermoeden, dat het kolloïde seleen amorf is. Teneinde met meer zekerheid in deze kwestie een beslissing te kunnen nemen, werden er van het kolloïde seleen röntgenfoto's gemaakt volgens



**Debij-Scherrer.** Een gewoon seleensol is door zijn geringe concentratie daarvoor ongeschikt; door het indampen van een gelatinehoudend seleensol komt men ook niet tot goede resultaten, aangezien het sol daarbij veranderingen blijkt te ondergaan. We hebben daarom een geconcentreerd sol, waarvan ultramicroscopisch was vastgesteld, dat de deeltjes een diameter hadden grooter dan 100  $m\mu$ , voorzichtig gecentrifugeerd en vervolgens de bovenstaande vloeistof zooveel mogelijk afgeschonken. Het dikke seleenpapje, dat we op deze manier overhielden, vertoonde nog dezelfde roodbruine kleur als het oorspronkelijke sol. Hiervan werd een **Debij-Scherrer** opname gemaakt; de foto vertoonde slechts eenige uiterst vage banden, van lijnen was in ieder geval niets te bespeuren. Dit resultaat stemt volkomen overeen met hetgeen **G. Briegleb** (4) vond; deze constateerde namelijk, dat van glasachtig en rood amorf seleen bij een belichtingstijd van 1 à 2 uur slechts „amorphe, diffuse Schwärzungen” ontstonden. Een en ander maakt het dus zeer waarschijnlijk, dat we met amorf seleen te doen hebben. We vestigen er nogmaals de aandacht op, dat dit alles slechts geldt voor een seleensol, bereid door reductie van selenigzuur met hydrazinehydraat.

Seleensolen bereid door het uitstorten van oplossingen van seleen in hydrazine in water, vertoonen geheel andere eigenschappen. Bij veroudering gaan deze in tegenstelling met de andere solen geen zwarte vlokjes afscheiden, maar veranderen geleidelijk van kleur en worden bovendien dubbelbrekend (5). Het röntgenografisch onderzoek van zulk een dubbelbrekend sol, dat op de boven beschreven manier door centrifugeeren was ingedikt, leerde ons, dat we hier met een kristallijne modificatie te doen hebben. Het röntgenogram ervan is identiek met dat van „Sel. nigr. pulv.” en bij een vergelijking met de röntgenogrammen van **Briegleb** bleek het, dat onze foto's overeenstemmen met die, welke **Briegleb** verkreeg voor metallisch seleen.

Deze verouderde, dubbelbrekende solen hebben we voor de meting van de absorptie en verstrooiing van het licht niet gebruikt, maar uitsluitend versche solen, die geen stroomings-

dubbelbreking vertoonden. Men kan bovendien uit het feit, dat deze solen bij strooming niet dubbelbrekend worden, concluderen, dat de kolloide seleendeeltjes nagenoeg bolvormig moeten zijn. Voor de berekeningen hebben we aangenomen, dat de deeltjes bolvormig zijn, het kolloide seleen amorf is en een dichtheid heeft van 4,3.

Vervolgens hebben we in de literatuur gezocht naar de optische constanten van amorf seleen. De meest nauwkeurige metingen zijn afkomstig van K. Foersterling en V. Freëdericksz (6), en van W. Meier (7); in de verhandeling van laatstgenoemde vindt men bovendien een overzicht van vroegere waarnemingen aan seleen, die we echter gevoelig buiten beschouwing kunnen laten. De overeenstemming tusschen de gevonden waarden is, vooral wat betreft den absorptiecoëfficiënt, niet fraai te noemen, hoewel dezelfde methode gevolgd werd. We meenen de meeste waarde te moeten hechten aan de resultaten van Foersterling en Freëdericksz, omdat de seleenspiegel, die door Meier gebruikt werd, kunstmatig gepolijst was en eerstgenoemden hebben geconstateerd, dat zulke spiegels veel meer fouten bezaten dan die door hen gemaakt werden. Zij deden dit door gesmolten seleen te brengen op een zeer zorgvuldig (door wasschen met kokend chroomzuur, ammoniak, alcohol en aftrekken met kolloidium) gereinigde glazen plaat, die na het afkoelen verwijderd werd. Hier onder volgt dat gedeelte van hun resultaten, dat voor ons van belang is.

$\lambda$	$n$	$\kappa$	$k = n.\kappa$
398	2,92	0,262	0,760
441	2,95	0,204	0,603
480	2,96	0,182	0,536
508	2,90	0,217	0,630
550	2,96	0,157	0,465
588	2,93	0,106	0,311
668	2,95	0,027	0,080

De metingen van Meier gaven voor  $n$  overeenkomstige waarden, die voor  $k$  wijken echter sterk af. Van den brekingsindex valt geen bepaalde gang met de golflengte vast te stellen, we hebben daarom de gemiddelde waarde 2,9 aangenomen voor

alle golflengten. De experimenteel gevonden  $k$ 's hebben we in een grafische voorstelling uitgezet tegen de golflengte en door de verkregen punten zoo goed mogelijk een gladde curve getrokken en daaruit de  $k$ 's afgelezen, die voor de berekening werden gebruikt.

## 2. Extinctie en straling van seleenhydrosolen.

Thans kunnen we met onze berekeningen aanvangen. In onderstaande tabel (No. XIII) bevat de eerste kolom de beschouwde golflengten in vacuum, de twee volgende den brekingsindex en den absorptiecoëfficiënt van amorf seleen, zooals ze voor de berekening gebruikt werden. Daarna volgt  $m$ , de daaruit berekende complexe brekingsindex van seleen t.o.v. het vacuum;  $m'^2 =$  het kwadraat van den complexen brekingsindex t.o.v. water ( $m'^2 = m^2/m_0^2$ ) en tenslotte  $\lambda'$  de golflengte in water.

$m = n(1 - i, \kappa)$ ;  $m'^2 = m^2/m_0^2$ , waarin  $m_0 =$  de complexe brekingsindex van water; in het zichtbare spectrum is deze gelijk te stellen aan den gewonen brekingsindex.

Tabel XIII

$\lambda$	$n$	$k$	$m$	$m'^2$	$\lambda'$
420	2,9	0,66	2,9 — 0,66 . i	4,48 — 2,15 . i	313
450	2,9	0,57	2,9 — 0,57 . i	4,54 — 1,86 . i	336
500	2,9	0,62	2,9 — 0,62 . i	4,51 — 2,02 . i	374
525	2,9	0,57	2,9 — 0,57 . i	4,54 — 1,86 . i	393
550	2,9	0,46	2,9 — 0,46 . i	4,61 — 1,50 . i	412
600	2,9	0,27	2,9 — 0,27 . i	4,69 — 0,88 . i	450
650	2,9	0,13	2,9 — 0,13 . i	4,71 — 0,42 . i	487

Hiermee gaan we de grootheden  $u_1, v_1, w_1$  en  $u_2, v_2, w_2$  berekenen; de expliciete uitdrukkingen daarvoor zijn:

$$u_1 = i \cdot \frac{3}{2a^3} \cdot \frac{I_1'(\alpha)}{K_1'(-\alpha)},$$

$$u_2 = \frac{30}{a^5} \cdot \frac{I_2'(\alpha)}{K_2'(-\alpha)},$$

$$v_1 = \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{I_1(\alpha)}{I_1'(\alpha)} \cdot \frac{I_1'(\beta)}{I_1(\beta)}, \quad v_2 = \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{I_2(\alpha)}{I_2'(\alpha)} \cdot \frac{I_2'(\beta)}{I_2(\beta)},$$

$$w_1 = -\frac{\beta}{2\alpha} \cdot \frac{I_1'(\beta)}{I_1(\beta)} \cdot \frac{K_1(-\alpha)}{K_1'(-\alpha)}, \quad w_2 = -\frac{2\beta}{3\alpha} \cdot \frac{I_2'(\beta)}{I_2(\beta)} \cdot \frac{K_2(-\alpha)}{K_2'(-\alpha)}.$$



We nemen eerst  $u_1$  en  $u_2$ ; deze bevatten namelijk geen constanten, die op de stof betrekking hebben, het zijn dus universele grootheden. Wanneer we de reeksen substitueeren, krijgen we:

$$u_1 = \frac{1 - \frac{a^2}{5} + 3 \frac{a^4}{280} - \frac{a^6}{9 \times 420} + \dots}{e^{-i a} \left\{ (1 - a^2) + i a \right\}}$$

$$u_2 = 5 \cdot \frac{\frac{1}{5} - \frac{a^2}{42} + \frac{a^4}{1080} - \frac{a^6}{11 \times 5040} + \dots}{e^{-i a} \left\{ \left(1 - \frac{1}{2} a^2\right) + i a \left(1 - \frac{1}{6} a^2\right) \right\}}$$

Daar  $u_1$  en  $u_2$  alleen als vermenigvuldigingsfactor voorkomen, is het bij de berekening voordeliger van Cartesische coördinaten over te gaan op polaire coördinaten. We geven daarom in tabel XIV de logarithme van den modulus ( $\log r$ ) en het argument  $\varphi$ .

Tabel XIV

$\alpha^2$	$u_1$		$u_2$	
	$\log r$	$\varphi$	$\log r$	$\varphi$
0,2	0,02033	— 3° 34' 56"	9,99030	— 0° 2' 1"
0,4	0,02418	— 10° 16' 19"	9,98170	— 0° 11' 2"
0,6	0,00594	— 18° 18' 25"	9,97385	— 0° 30' 4"
0,8	9,96561	— 26° 8' 52"	9,96654	— 1° 0' 48"
1,0	9,90872	— 34° 42' 14"	9,95966	— 1° 44' 32"
1,5	9,73775	— 42° 2' 0"	9,94118	— 4° 35' 57"
2,0	9,56812	— 44° 14' 15"	9,91795	— 8° 58' 20"
2,6	9,38227	— 42° 23' 17"	9,87408	— 15° 47' 10"

Bij het rekenen met complexe getallen, kan men met succes gebruik maken van Gaussische logarithmen; waar mogelijk hebben we dat dan ook gedaan met de tafel van A. J. v. P e s c h, 14e druk. \*) Vergelijkt men de door ons berekende waarden voor  $u_1$  en  $u_2$  met die van R. F e i c k (8) en E. M ü l l e r (9) dan blijken er kleine verschillen te bestaan.

\*) In den nieuwen druk heeft men deze tafel laten vervallen.

Substitutie van de reeksen in de expliciete uitdrukkingen voor  $v_1$ ,  $w_1$  en  $v_2$ ,  $w_2$  geeft:

$$v_1 = \frac{1 - \frac{\alpha^2}{30} + \frac{\alpha^4}{840} - \frac{\alpha^6}{45360} + \dots}{\frac{2}{3} - \frac{2\alpha^2}{15} + \frac{\alpha^4}{140} - \frac{\alpha^6}{5670} + \dots} \cdot \frac{\frac{2}{3} - \frac{2\beta^2}{15} + \frac{\beta^4}{140} - \frac{\beta^6}{5670} + \dots}{\frac{1}{3} - \frac{\beta^2}{30} + \frac{\beta^4}{840} - \frac{\beta^6}{45360} + \dots},$$

$$w_1 = \frac{1}{2} \cdot \frac{\frac{2}{3} - \frac{2\beta^2}{15} + \frac{\beta^4}{140} - \frac{\beta^6}{5670} + \dots}{\frac{1}{3} - \frac{\beta^2}{30} + \frac{\beta^4}{840} - \frac{\beta^6}{45360} + \dots} \cdot \frac{(1 + i.a)}{\left\{ (1 - \alpha^2) + i.a \right\}},$$

$$v_2 = \frac{\frac{1}{15} - \frac{\alpha^2}{210} + \frac{\alpha^4}{7560} - \frac{\alpha^6}{498960} + \dots}{\frac{3}{15} - \frac{\alpha^2}{42} + \frac{\alpha^4}{1080} - \frac{\alpha^6}{55440} + \dots} \cdot \frac{\frac{1}{5} - \frac{\beta^2}{42} + \frac{\beta^4}{1080} - \frac{\beta^6}{55440} + \dots}{\frac{1}{15} - \frac{\beta^2}{210} + \frac{\beta^4}{7560} - \frac{\beta^6}{498960} + \dots},$$

$$w_2 = \frac{1}{3\alpha} \cdot \frac{\frac{1}{5} - \frac{\beta^2}{42} + \frac{\beta^4}{1080} - \frac{\beta^6}{55440} + \dots}{\frac{1}{15} - \frac{\beta^2}{210} + \frac{\beta^4}{7560} - \frac{\beta^6}{498960} + \dots} \cdot \frac{\left\{ \left( 1 - \frac{\alpha^2}{3} \right) + i.a \right\}}{\left\{ \left( 1 - \frac{1}{2} \alpha^2 \right) + i.a \left( 1 - \frac{1}{6} \alpha^2 \right) \right\}}.$$

In de uitdrukkingen voor  $v$  en  $w$  komt de grootheid  $\beta$  voor; nu is:  $\frac{\beta^2}{\alpha^3} = \frac{m^2}{m_0^2} = m'^2$ . Hieruit volgt dus, dat  $v$  en  $w$  o.m. functies zijn van materiaalconstanten; we moeten dus  $v_1$ ,  $w_1$ ,  $v_2$  en  $w_2$  voor alle golflengten apart berekenen. De resultaten vindt men in de volgende tabellen.

$v_1$			
$\alpha^2$	$\lambda = 420$	$\lambda = 450$	$\lambda = 500$
0,2	0,9280 + 0,0459 . i	0,9266 + 0,0396 . i	0,9319 + 0,0427 . i
0,4	0,8479 + 0,1002 . i	0,8442 + 0,0867 . i	0,8442 + 0,0946 . i
0,6	0,7615 + 0,1646 . i	0,7743 + 0,1448 . i	0,7590 + 0,1523 . i
0,8	0,6679 + 0,2384 . i	0,6559 + 0,2067 . i	0,6588 + 0,2260 . i
1,0	0,5682 + 0,3242 . i	0,5519 + 0,2851 . i	0,5848 + 0,3053 . i
1,5	0,2853 + 0,6399 . i	0,2493 + 0,5638 . i	0,2630 + 0,6091 . i
2,0	0,0342 + 1,1537 . i	-0,0872 + 1,0744 . i	-0,0237 + 1,1154 . i
2,6	0,1075 + 2,1072 . i	0,1468 + 1,7781 . i	0,0256 + 2,1337 . i
$\alpha^2$	$\lambda = 550$	$\lambda = 600$	$\lambda = 650$
0,2	0,9248 + 0,0292 . i	0,9230 + 0,0186 . i	0,9227 + 0,0089 . i
0,4	0,8390 + 0,0706 . i	0,8357 + 0,0412 . i	0,8346 + 0,0198 . i
0,6	0,7403 + 0,1124 . i	0,7399 + 0,0672 . i	0,7358 + 0,0324 . i
0,8	0,6443 + 0,1804 . i	0,6315 + 0,0990 . i	0,6255 + 0,0597 . i
1,0	0,5377 + 0,2325 . i	0,5047 + 0,1391 . i	0,5069 + 0,0669 . i
1,5	0,1816 + 0,4730 . i	0,1087 + 0,2889 . i	0,0821 + 0,1391 . i
2,0	-0,2424 + 0,9316 . i	-0,4733 + 0,6104 . i	-0,5783 + 0,3031 . i
2,6	-0,5576 + 2,1946 . i	-1,5688 + 1,8810 . i	-2,2942 + 1,0849 . i



$w_1$ 

$\alpha^2$	$\lambda = 420$	$\lambda = 450$	$\lambda = 500$
0,2	1,0873 — 0,0433 . i	1,0851 — 0,0550 . i	1,0916 — 0,0474 . i
0,4	1,0780 — 0,1443 . i	1,0935 — 0,1602 . i	1,0959 — 0,1502 . i
0,6	1,0353 — 0,2340 . i	1,0397 — 0,2656 . i	1,0252 — 0,2476 . i
0,8	0,9164 — 0,2617 . i	0,8786 — 0,2871 . i	0,8968 — 0,2683 . i
1,0	0,8005 — 0,2189 . i	0,7508 — 0,2393 . i	0,7983 — 0,2507 . i
1,5	0,7029 + 0,0553 . i	0,6191 + 0,0559 . i	0,6658 + 0,0606 . i
2,0	0,8588 + 0,2754 . i	0,7688 + 0,3441 . i	0,8155 + 0,3080 . i
2,6	1,2230 + 0,2266 . i	1,0397 + 0,1590 . i	1,2270 + 0,2772 . i
	$\lambda = 550$	$\lambda = 600$	$\lambda = 650$
0,2	1,0818 — 0,0625 . i	1,0787 — 0,0746 . i	1,0773 — 0,0859 . i
0,4	1,0817 — 0,1789 . i	1,0682 — 0,2149 . i	1,0599 — 0,2416 . i
0,6	0,9791 — 0,2861 . i	0,9527 — 0,3419 . i	0,9277 — 0,3824 . i
0,8	0,8453 — 0,3068 . i	0,7677 — 0,3858 . i	0,7304 — 0,4239 . i
1,0	0,6908 — 0,2738 . i	0,5775 — 0,3279 . i	0,5147 — 0,3947 . i
1,5	0,5062 + 0,0671 . i	0,3081 + 0,0430 . i	0,1627 + 0,0057 . i
2,0	0,6231 + 0,4212 . i	0,3264 + 0,5077 . i	0,0727 + 0,5050 . i
2,6	1,1821 + 0,6199 . i	0,8640 + 1,1569 . i	0,3083 + 1,4639 . i

 $v_2$ 

$\alpha^2$	$\lambda = 420$	$\lambda = 450$	$\lambda = 500$
0,2	0,9661 + 0,0218 . i	0,9659 + 0,0179 . i	0,9650 + 0,0207 . i
0,4	0,9326 + 0,0418 . i	0,9318 + 0,0359 . i	0,9317 + 0,0402 . i
0,6	0,8932 + 0,0709 . i	0,8906 + 0,0613 . i	0,8912 + 0,0665 . i
0,8	0,8557 + 0,0974 . i	0,8521 + 0,0861 . i	0,8529 + 0,0931 . i
1,0	0,8146 + 0,1266 . i	0,8074 + 0,0957 . i	0,8114 + 0,1194 . i
1,5	0,7081 + 0,2088 . i	0,7001 + 0,1822 . i	0,7022 + 0,1972 . i
2,0	0,5964 + 0,3196 . i	0,5756 + 0,2847 . i	0,5851 + 0,3059 . i
2,6	0,4674 + 0,5530 . i	0,4152 + 0,5071 . i	0,4415 + 0,5337 . i
	$\lambda = 550$	$\lambda = 600$	$\lambda = 650$
0,2	0,9641 + 0,0140 . i	0,9644 + 0,0088 . i	0,9638 + 0,0041 . i
0,4	0,9303 + 0,0297 . i	0,9287 + 0,0181 . i	0,9268 + 0,0087 . i
0,6	0,8873 + 0,0498 . i	0,8836 + 0,0297 . i	0,8818 + 0,0141 . i
0,8	0,8470 + 0,0690 . i	0,8402 + 0,0408 . i	0,8378 + 0,0196 . i
1,0	0,8025 + 0,0893 . i	0,7951 + 0,0524 . i	0,7931 + 0,0244 . i
1,5	0,6858 + 0,1474 . i	0,6708 + 0,0873 . i	0,6522 + 0,0464 . i
2,0	0,5399 + 0,2370 . i	0,5186 + 0,1437 . i	0,5074 + 0,0687 . i
2,6	0,3491 + 0,4312 . i	0,2601 + 0,2728 . i	0,2240 + 0,1328 . i

$w_2$ 

$\alpha^2$	$\lambda = 420$	$\lambda = 450$	$\lambda = 500$
0,2	2,2178 + 0,0479 . i	2,2173 + 0,0390 . i	2,2153 + 0,0453 . i
0,4	1,5620 + 0,0617 . i	1,5606 + 0,0518 . i	1,5605 + 0,0591 . i
0,6	1,2634 + 0,0823 . i	1,2596 + 0,0688 . i	1,2604 + 0,0762 . i
0,8	1,0884 + 0,0930 . i	1,0834 + 0,0788 . i	1,0846 + 0,0877 . i
1,0	0,9646 + 0,1032 . i	0,9544 + 0,0673 . i	0,9604 + 0,0950 . i
1,5	0,7657 + 0,1274 . i	0,7539 + 0,1006 . i	0,7581 + 0,1161 . i
2,0	0,6424 + 0,1712 . i	0,6146 + 0,1425 . i	0,6284 + 0,1607 . i
2,6	0,5866 + 0,2975 . i	0,5267 + 0,2775 . i	0,5581 + 0,2905 . i
	$\lambda = 550$	$\lambda = 600$	$\lambda = 650$
0,2	2,2132 + 0,0299 . i	2,2139 + 0,0180 . i	2,2125 + 0,0072 . i
0,4	1,5580 + 0,0415 . i	1,5554 + 0,0222 . i	1,5512 + 0,0064 . i
0,6	1,2547 + 0,0527 . i	1,2491 + 0,0243 . i	1,2462 + 0,0023 . i
0,8	1,0762 + 0,0573 . i	1,0666 + 0,0218 . i	1,0628 - 0,0050 . i
1,0	0,9483 + 0,0600 . i	0,9375 + 0,0171 . i	0,9336 - 0,0157 . i
1,5	0,7346 + 0,0662 . i	0,7112 + 0,0054 . i	0,6866 - 0,0349 . i
2,0	0,5697 + 0,1049 . i	0,5283 + 0,0206 . i	0,5007 - 0,0487 . i
2,6	0,4445 + 0,2374 . i	0,3140 + 0,1363 . i	0,2344 - 0,0319 . i

Met behulp van deze tabellen kunnen we de grootheden  $A_1$ ,  $A_2$  en  $P_1$ , die de eerste twee elektrische en de eerste magnetische partiaal golf karakteriseeren, berekenen.

$$A_1 = u_1 \cdot \frac{m'^2 - v_1}{m'^2 + 2 w_1}$$

$\alpha^2$	$\lambda = 420$	$\lambda = 450$	$\lambda = 500$
0,0	0,5830 - 0,1384 . i	0,5756 - 0,1207 . i	0,5796 - 0,1304 . i
0,2	0,5969 - 0,1795 . i	0,5910 - 0,1579 . i	0,5927 - 0,1701 . i
0,4	0,5929 - 0,2381 . i	0,5866 - 0,2146 . i	0,5884 - 0,2278 . i
0,6	0,5535 - 0,2997 . i	0,5501 - 0,2740 . i	0,5553 - 0,2879 . i
0,8	0,4949 - 0,3500 . i	0,5047 - 0,3282 . i	0,5000 - 0,3415 . i
1,0	0,4221 - 0,3795 . i	0,4351 - 0,3627 . i	0,4216 - 0,3685 . i
1,5	0,2437 - 0,3689 . i	0,2582 - 0,3641 . i	0,2500 - 0,3676 . i
2,0	0,1314 - 0,2974 . i	0,1347 - 0,2984 . i	0,1316 - 0,2958 . i
2,6	0,0609 - 0,1972 . i	0,0729 - 0,1888 . i	0,0595 - 0,1984 . i
	$\lambda = 550$	$\lambda = 600$	$\lambda = 650$
0,0	0,5684 - 0,0979 . i	0,5592 - 0,0580 . i	0,5547 - 0,0279 . i
0,2	0,5857 - 0,1312 . i	0,5798 - 0,0862 . i	0,5773 - 0,0517 . i
0,4	0,5863 - 0,1854 . i	0,5876 - 0,1340 . i	0,5907 - 0,0959 . i
0,6	0,5663 - 0,2452 . i	0,5763 - 0,1923 . i	0,5883 - 0,1529 . i
0,8	0,5154 - 0,3045 . i	0,5434 - 0,2516 . i	0,5621 - 0,2185 . i
1,0	0,4530 - 0,3401 . i	0,4916 - 0,3032 . i	0,5190 - 0,2692 . i
1,5	0,2795 - 0,3629 . i	0,3234 - 0,3571 . i	0,3626 - 0,3505 . i
2,0	0,1470 - 0,3074 . i	0,1759 - 0,3277 . i	0,2082 - 0,3459 . i
2,6	0,0539 - 0,2127 . i	0,0488 - 0,2461 . i	0,0523 - 0,2887 . i

$$A_2 = \frac{\alpha^2}{12} \cdot u_2 \frac{m'^2 - v_2}{m'^2 + 1,5 w_2}$$

$\alpha^2$	$\lambda = 420$	$\lambda = 450$	$\lambda = 500$
0,2	0,0080 — 0,0024 . i	0,0081 — 0,0021 . i	0,008 — 0,0023 . i
0,4	0,0181 — 0,0049 . i	0,0178 — 0,0042 . i	0,0180 — 0,0046 . i
0,6	0,0287 — 0,0075 . i	0,0284 — 0,0065 . i	0,0286 — 0,0071 . i
0,8	0,0396 — 0,0103 . i	0,0391 — 0,0091 . i	0,0394 — 0,0098 . i
1,0	0,0506 — 0,0136 . i	0,0501 — 0,0116 . i	0,0504 — 0,0128 . i
1,5	0,0778 — 0,0244 . i	0,0771 — 0,0219 . i	0,0776 — 0,0233 . i
2,0	0,1020 — 0,0417 . i	0,1020 — 0,0384 . i	0,1021 — 0,0403 . i
2,6	0,1182 — 0,0742 . i	0,1204 — 0,0708 . i	0,1192 — 0,0728 . i
	$\lambda = 550$	$\lambda = 600$	$\lambda = 650$
0,2	0,0076 — 0,0016 . i	0,0079 — 0,0010 . i	0,0078 — 0,0005 . i
0,4	0,0176 — 0,0034 . i	0,0173 — 0,0020 . i	0,0172 — 0,0010 . i
0,6	0,0281 — 0,0053 . i	0,0277 — 0,0032 . i	0,0275 — 0,0016 . i
0,8	0,0387 — 0,0074 . i	0,0382 — 0,0046 . i	0,0380 — 0,0024 . i
1,0	0,0496 — 0,0099 . i	0,0490 — 0,0062 . i	0,0487 — 0,0035 . i
1,5	0,0768 — 0,0186 . i	0,0764 — 0,0128 . i	0,0769 — 0,0087 . i
2,0	0,1030 — 0,0340 . i	0,1037 — 0,0258 . i	0,1047 — 0,0193 . i
2,6	0,1241 — 0,0658 . i	0,1313 — 0,0555 . i	0,1375 — 0,0434 . i

$$P_1 = u_1 \cdot \frac{v_1 - 1}{1 + 2 w_1}$$

$\alpha^2$	$\lambda = 420$	$\lambda = 450$	$\lambda = 500$
0,2	— 0,0232 + 0,0160 . i	— 0,0237 + 0,0139 . i	— 0,0219 + 0,0149 . i
0,4	— 0,0476 + 0,0377 . i	— 0,0491 + 0,0327 . i	— 0,0486 + 0,0356 . i
0,6	— 0,0676 + 0,0661 . i	— 0,0655 + 0,0574 . i	— 0,0702 + 0,0617 . i
0,8	— 0,0818 + 0,1021 . i	— 0,0924 + 0,0938 . i	— 0,0875 + 0,1000 . i
1,0	— 0,0829 + 0,1437 . i	— 0,0985 + 0,1372 . i	— 0,0834 + 0,1339 . i
1,5	— 0,1033 + 0,2174 . i	— 0,0327 + 0,2268 . i	— 0,0212 + 0,2228 . i
2,0	+ 0,0545 + 0,1932 . i	+ 0,0521 + 0,2086 . i	+ 0,0531 + 0,2003 . i
2,6	+ 0,0719 + 0,1416 . i	+ 0,0592 + 0,1418 . i	+ 0,0733 + 0,1441 . i
	$\lambda = 550$	$\lambda = 600$	$\lambda = 650$
0,2	— 0,0246 + 0,0102 . i	— 0,0254 + 0,0067 . i	— 0,0255 + 0,0032 . i
0,4	— 0,0518 + 0,0271 . i	— 0,0541 + 0,0160 . i	— 0,0551 + 0,0081 . i
0,6	— 0,0819 + 0,0486 . i	— 0,0860 + 0,0305 . i	— 0,0898 + 0,0162 . i
0,8	— 0,1021 + 0,0861 . i	— 0,1211 + 0,0546 . i	— 0,1291 + 0,0376 . i
1,0	— 0,1180 + 0,1245 . i	— 0,1578 + 0,0965 . i	— 0,1749 + 0,0609 . i
1,5	— 0,0625 + 0,2485 . i	— 0,1434 + 0,2821 . i	— 0,2454 + 0,2942 . i
2,0	+ 0,0485 + 0,2345 . i	+ 0,0438 + 0,3009 . i	+ 0,0442 + 0,3868 . i
2,6	+ 0,0829 + 0,1609 . i	+ 0,1038 + 0,1879 . i	+ 0,1314 + 0,2127 . i



Nu de partiaalgolven bekend zijn, kunnen we de extinctie gaan berekenen volgens de formule:

$$K = \frac{6\pi}{\lambda'} \operatorname{Im} (-A_1 - A_2 + P_1).$$

We krijgen dan de extinctie voor een bepaalde golflengte als functie van  $\alpha^2$ ; we willen echter de extinctie kennen als functie van den deeltjesdiameter ( $2\rho$ ). Nu bestaat er tusschen  $\alpha$  en  $2\rho$  de volgende betrekking:

$$2\rho = \frac{\lambda'}{\pi} \sqrt{\alpha^2}.$$

daarmee zijn we dus in staat  $2\rho$  te berekenen bij verschillende waarden van  $\alpha^2$  en  $\lambda$ .

$2\rho$  bij verschillende waarden van  $\lambda$  en  $\alpha^2$ .

$\alpha^2$	$\lambda = 420$	450	500	525	550	600	650
0,2	44,6	47,8	53,1	55,7	58,4	63,8	69,3
0,4	63,1	67,6	75,2	78,9	82,7	90,3	98,1
0,6	77,2	82,9	92,2	96,4	101,3	110,6	120,1
0,8	89,2	95,8	106,5	111,4	117,0	127,5	138,7
1,0	99,7	106,9	118,8	124,5	130,6	143,0	155,0
1,5	122,0	131,0	145,5	152,5	160,0	174,8	190,0
2,0	141,0	151,2	167,9	176,2	184,6	202,0	219,2
2,6	160,6	172,5	192,0	201,7	211,5	231,0	250,0

We construeeren nu de kromme, die voor elke kleur de afhankelijkheid van de extinctie van de deeltjesgrootte weergeeft en uit dat diagram hebben we de extinctiecoëfficiënten voor een reeks van deeltjesdiameters afgelezen. (Zie Tabel XV.)

Deze cijfers stellen het lichtverlies voor over een weg van 1 mm. door een oplossing met de concentratie  $10^{-6}$  (1 cbmm. Se in 1 L. water) en wel in promille. De grootheid K verkrijgt men daaruit dus door vermenigvuldiging met  $10^3$ . De cijfers voor de golflengte 7000 Å zijn grafisch geëxtrapoleerd.

Tabel XV  
Extinctie van seleensolen.  
 $K \times 10^{-3}$ .

$2 \varrho$	$\lambda = 4200$	4500	5000	5250	5500	6000	6500	7000
0	8,31	6,79	6,57	5,80	4,48	2,43	1,08	0,40
20	9,00	7,10	6,80	6,28	4,90	2,66	1,20	0,50
40	11,20	8,72	8,05	7,10	5,40	3,08	1,46	0,61
60	15,78	12,28	10,50	8,96	6,68	3,80	1,85	0,90
80	21,59	18,00	14,62	12,32	9,24	5,20	2,70	1,60
100	32,56	25,94	20,43	17,20	13,40	7,50	4,32	2,70
120	36,76	33,20	26,40	23,16	18,80	10,84	6,72	4,55
150	28,65	30,94	30,80	29,42	27,50	19,30	12,00	8,30
180	20,25	21,20	23,90	25,18	27,60	28,40	21,62	15,66

Met deze cijfers werden de volgende extinctiecurven geconstrueerd. (Zie fig. 5.)

De totale straling kunnen we berekenen met de formule:

$$K' = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot V \cdot \left\{ |A_1|^2 + |P_1|^2 + \frac{3}{5} |A_2|^2 \right\} \quad *$$

Voor zeer kleine deeltjes gaat deze formule over in die van Rayleigh:

$$F = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot V \cdot \left| \frac{m'^2 - 1}{m'^2 + 2} \right|^2$$

Tabel XVI  
Straling van seleensolen.  
 $K' \times 10^{-3}$ .

$2 \varrho$	4200	4500	5000	5250	5500	6000	6500
20	0,12	0,09	0,06	0,05	0,04	0,02	0,02
40	0,98	0,74	0,47	0,37	0,30	0,20	0,14
60	3,52	2,60	1,69	1,33	1,07	0,70	0,49
80	8,06	6,11	4,02	3,22	2,63	1,70	1,21
100	14,20	11,73	7,89	6,32	5,29	3,60	2,51
120	17,76	16,08	11,73	10,16	8,77	6,14	4,54
150	15,87	17,22	15,86	14,85	14,12	11,64	8,72
180	11,65	11,35	12,67	13,70	15,92	17,80	16,21

Met de cijfers van tabel XVI hebben we de grafische voorstelling in fig. 6 geconstrueerd.

\*) In de verhandeling van G. Mie l.c. staat op pag. 439 een drukfout: in formule 101 moet in plaats van  $\pi^2$  een derde macht van  $\pi$  staan.

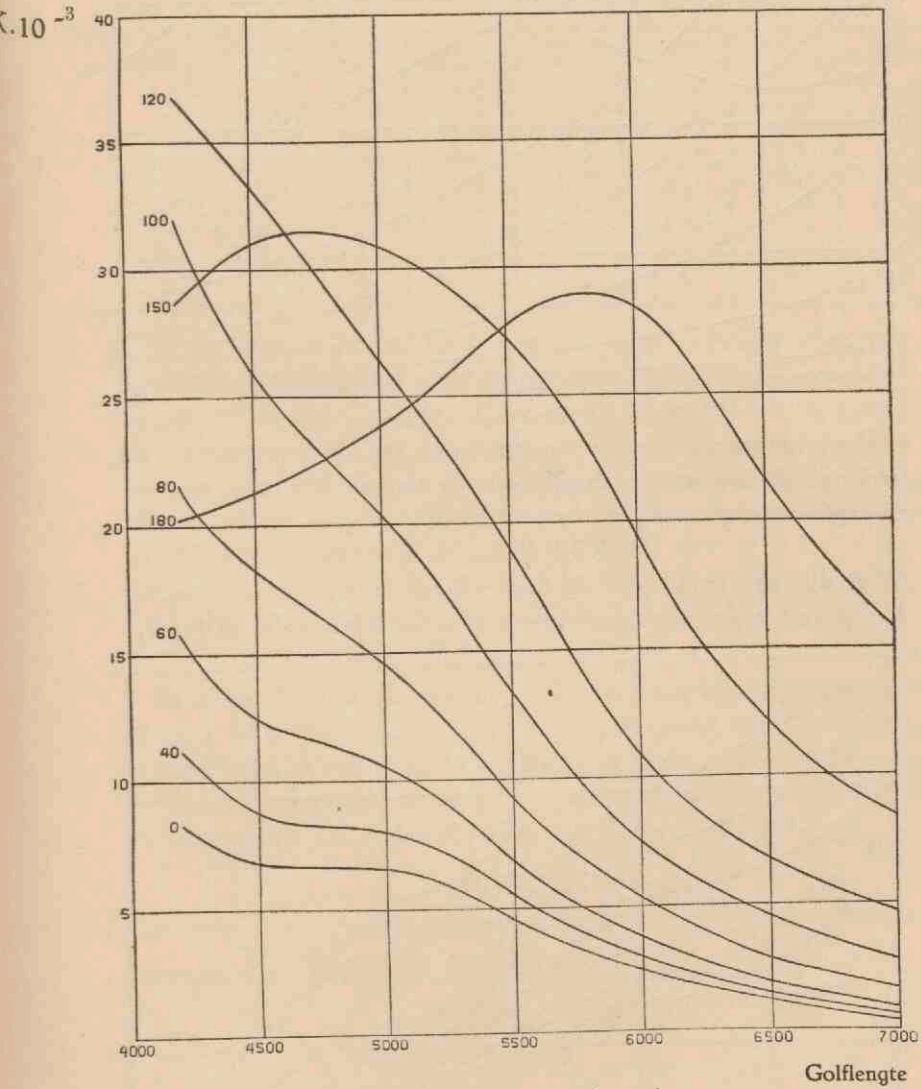


Fig. 5. Extinctie van seleensolen.



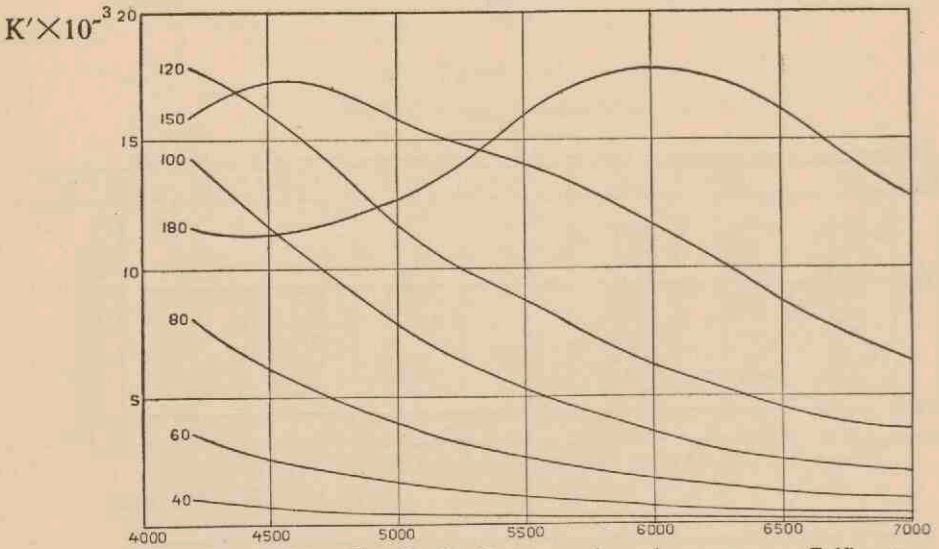


Fig. 6. Straling van seleensolen.

Golflengte.

Door het verschil op te maken tusschen de extinctie en de straling (conservatieve absorptie), vinden we de consumptieve absorptie.

$$K'' = K - K',$$

$K''$  is dus een maat voor de hoeveelheid lichtenergie, die in het deeltje zelf in warmte wordt omgezet. (Zie tabel XVII en fig. 7.)

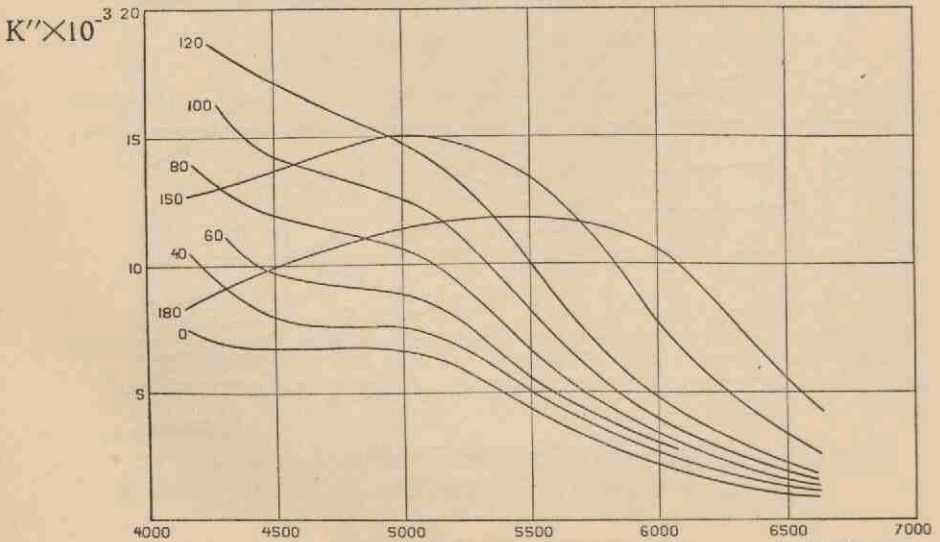


Fig. 7. Absorptie van seleensolen.

Golflengte.

*Tabel XVII*  
Consumptieve absorptie van seleensolen.  
 $K'' \times 10^{-3}$ .

$2\varrho$	4200	4500	5000	5250	5500	6000	6500
0	8,31	6,79	6,57	5,80	4,48	2,43	1,08
20	8,88	7,01	6,74	6,23	4,86	2,64	1,18
40	10,22	7,98	7,58	6,73	5,10	2,88	1,32
60	12,26	9,68	8,81	7,63	5,61	3,10	1,36
80	13,53	11,89	10,60	9,10	6,61	3,50	1,49
100	17,81	14,21	12,54	10,88	8,11	3,90	1,81
120	19,00	17,12	14,67	13,00	10,03	4,70	2,18
150	12,78	13,72	14,94	14,57	13,38	7,66	3,28
180	8,60	9,85	11,23	11,48	11,68	10,60	5,41

De grootheid  $K' \times 10^{-3}$  stelt de totale straling voor van 1 cbmm. van een oplossing, met een concentratie van  $10^{-6}$  (1 cbmm. Se per liter water), en wel in promille van de intensiteit van den door een vierkante mm. heengaanden lichtbundel.

Aan de grafieken voor  $K'$  en  $K''$  kan men duidelijk zien, dat bij seleensolen de extinctie voor een zeer groot deel veroorzaakt wordt door verstrooiing van het licht.

### 3. *De intensiteit van het, loodrecht op den doorgaanden straal, verstrooide licht.*

In verband met onze experimenteele toetsing van het verstrooide licht, is het nog van belang ook de intensiteit van de straling te berekenen in een richting loodrecht op den invallenden, evenwijdigen lichtbundel. De formules daarvoor vinden we ook reeds bij Mie (10); voor kleine deeltjes geldt namelijk:

$$i_1 = \frac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^2} \cdot \left| \frac{a_1}{2} \right|^2,$$

voor grovere deeltjes komt er nog bij:

$$i_2 = \frac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^3} \cdot \left| \frac{a_2 - p_1}{2} \right|^2.$$

Deze formules geven de intensiteit, welke afkomstig is van één deeltje.

Hierbij wordt ondersteld, dat de intensiteit van het invalende licht gelijk is aan de eenheid, terwijl  $r$  de afstand is tot het deeltje. We beschouwen dus eigenlijk een ruimtehoek  $\frac{1}{r^2}$ ; voor de straling per zeer kleine ruimtehoek  $d\omega$  kunnen we dus schrijven:

$$i = (i_1 + i_2) \cdot r^3,$$

waaruit volgt:

$$i = \frac{16 \pi^4 \cdot \varrho^6}{\lambda^4} \cdot \left\{ |A_1|^2 + |-A_2 - P_1|^2 \right\}.$$

Tabel XVIII

$i \times 10^{14}$ .

$2\varrho$	$\lambda = 5000$	5250	5500	6000	6500
60	22,8	18,0	14,4	9,5	6,6
80	129,4	103,5	84,6	54,4	37,8
100	486,4	389,8	327,5	223,7	155,8
120	1231	1063	924,0	653,5	484,3
150	3160	2987	2743	2303	1765
180	4665	5000	5729	6135	5308

#### LITERATUUR

1. H. R. Kruyt, Z. f. anorg. Chem. 64, 305 (1909).
2. A. E. v. Arkel, Diss. Utrecht 1920.
3. Cholodny, J. russ. phys. chem. Ges. 38, 127 (1906).
4. G. Briegleb, Z. f. physik. Chem. A. 144, 321 (1929).
5. Fr. B. Gribnau, Chem. Wkbl. 32, 53 (1935).
6. Försterlingen Freëdericksz, Ann. d. Physik, 43, 1227 (1914).
7. W. Meier, Ann. d. Physik, 31, 1017 (1910).
8. R. Feick, Ann. d. Physik, 77, 573 (1925).
9. E. Müller, Ann. d. Physik, 35, 500 (1911).
10. G. Mie, Ann. d. Physik, 25, 413 (1908).



## HOOFDSTUK VI

### Toetsing van de theorie aan het experiment

#### 1. *Toetsing van de theorie aan goudsolen.*

Mie zelf heeft zijn theorie doorgerekend voor het systeem goud in water, terwijl Steubing (1) de extinctie en verstrooiing van een reeks goudsolen experimenteel heeft bepaald. Tegen het onderzoek van Steubing zijn echter bezwaren in te brengen, o.a.: de solen werden op zeer uiteenlopende manieren bereid en dit maakt het moeilijk de resultaten te interpreteren, aangezien de eigenschappen van kolloïde oplossingen, speciaal het absorptiespectrum, ten nauwste samenhangen met kleine variaties in de bereidingswijze; bovendien maakt Steubing zelf reeds de opmerking, dat niet al het toegevoegde goudzout gereduceerd werd, zoodat er ook een gedeelte moleculair dispers bleef opgelost.

Nieuwere metingen aan goudsolen zijn afkomstig van B. Lange (2) en A. T. Williams (3); het onderzoek van Lange is het belangrijkste. Hij bereidde zijn solen volgens de door Zsigmondy uitgewerkte kiemmethode; van een zestal solen, waarvan de deeltjesgrootte varieerde van 4  $m\mu$  tot ongeveer 160  $m\mu$ , werd de extinctie gemeten en de experimenteel gevonden waarden stemmen behoorlijk overeen met de theoretische. Alleen bij de zeer hoogdisperse solen meent hij afwijkingen te kunnen constateeren, die volgens Lange moeten worden toegeschreven aan het feit, dat de optische constanten, welke door Hagen en Rubens voor massief goud werden bepaald, hier niet meer mogen worden gebruikt, maar dat men in het algemeen die optische constanten moet gebruiken, die gevonden zijn aan dunne laagjes, waarvan de dikte overeenkomt met den dia-

meter van de deeltjes van de beschouwde suspensie. We komen op deze kwestie nog nader terug; we willen eerst een overzicht geven van onze metingen aan goudsolen, waarbij we ter vergelijking ook de theoretische waarden vermelden (tabel XIX en XX).

*Tabel XIX*  
Gemeten extinctiecoëfficiënten van goudsolen.

No.	$2\varrho$	$\lambda = 4750$	5000	5250	5500	6000	6500	7000
1	5	58,1	71,5	73,2	49,9	18,2	8,6	4,8
2	< 20	59,3	73,8	72,5	53,7	19,7	8,4	4,1
3	10	44,0	60,1	68,0	49,6	17,6	7,4	4,9
4	18	41,5	55,3	74,0	57,2	22,4	11,0	7,0
5	30	43,7	64,1	85,5	58,0	18,4	8,8	7,4
6	34	45,6	59,1	79,5	65,3	24,0	11,7	7,1
7	40	45,7	63,8	89,1	64,3	24,6	11,9	7,6
8	57	49,4	63,9	95,8	69,2	27,9	16,0	10,9
9	78	46,4	59,8	92,1	99,1	50,4	28,4	19,7
10	106	34,1	43,5	70,0	72,0	60,5	49,0	44,0

Hieronder volgen de theoretische waarden.

*Tabel XX*  
Extinctiecoëfficiënten volgens M i e voor goudsolen.

$2\varrho$	$\lambda = 4750$	5000	5250	5500	6000	6500	7000
0	41,5	59,6	69,0	55,5	16,4	7,0	5,0
20	43,0	62,2	76,6	61,6	18,5	8,0	7,0
40	46,0	66,0	86,5	77,7	25,0	11,3	7,5
60	49,0	67,4	88,4	96,1	37,3	16,4	11,0
80	49,0	62,5	81,0	97,0	65,0	27,1	17,0
100	44,0	52,2	66,3	82,2	85,0	44,5	22,5
120	38,0	42,8	51,2	61,0	77,5	58,7	36,5

De theoretische cijfers voor de golflengte 7000 hebben we grafisch geëxtrapoleerd.

De twee bovenstaande tabellen stemmen bevredigend met elkaar overeen (vgl. fig. 8).

Wanneer men nog grovere solen onderzoekt, wordt de overeenstemming minder fraai, hoewel de curven inderdaad steeds vlakker gaan loopen, zoals de theorie dit eischt. De minder goede kwantitatieve overeenstemming moet toegeschreven worden aan het feit, dat de grove solen niet behoorlijk isodispers zijn (vgl. hoofdstuk I, § 6). Sol 1 is een  $Au_p$ -kiemsol, waarvan

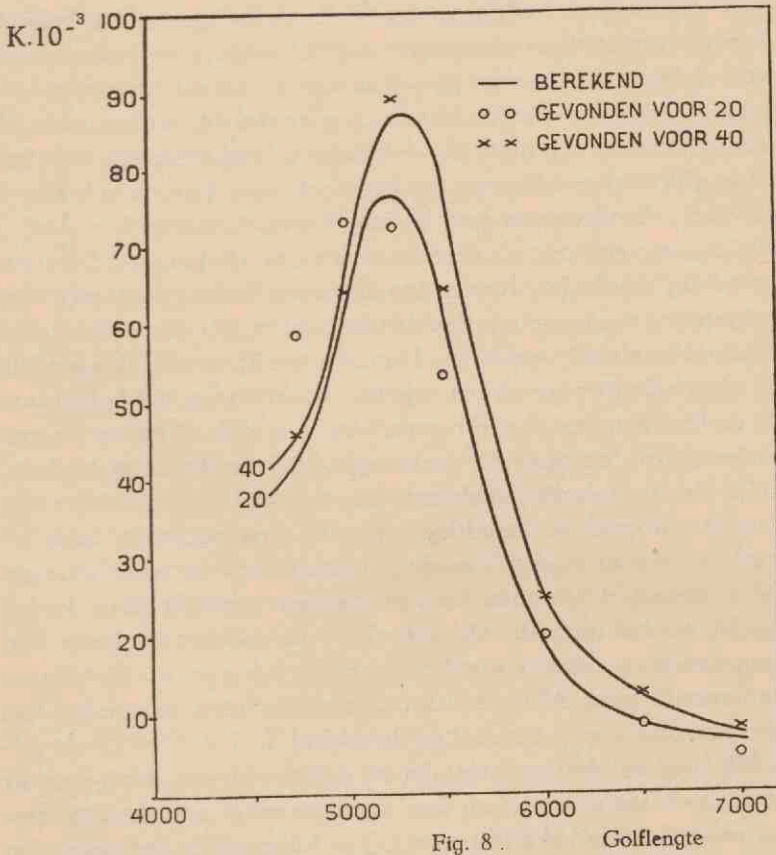


Fig. 8 . Golflengte

de bereiding in hoofdstuk I beschreven is; de solen 3 tot en met 10 werden volgens de kiemmethode bereid. Sol 2 werd gemaakt volgens Bredig door elektrische verstuijing, waarna door centrifugeeren de grove deeltjes werden verwijderd en we een nagenoeg amicronisch goudsol overhielden.

Uit de berekeningen van Mie kan men concludeeren, dat bij zeer hoog disperse solen de lichtabsorptie onafhankelijk van de deeltjesgrootte is. Tusschen de theoretische extinctiecurven voor oneindig kleine deeltjes en die met een diameter van 20  $m\mu$  bestaat slechts een zeer gering verschil; op grond hiervan zou



men dus mogen besluiten, dat moleculair-disperse en kolloïd-disperse goudoplossingen nagenoeg hetzelfde absorptiespectrum moeten bezitten. *L a n g e* is van meening, dat dit zeer zeker niet het geval is. We moeten daar echter tegenover stellen, dat een ware oplossing van goud in water niet te realiseeren is; men kan natuurlijk wel iondisperse oplossingen van bijv. goudchloride bereiden; de kleur van het Au-ion of eventueel van het  $\text{AuCl}_4$ -ion zegt ons echter over deze kwestie niets. De hoogste dispersiegraad bij goudsolen zonder beschermend kolloïd kan men verkrijgen door reductie met fosfor; deze solen zijn nog altijd helder rood tot geelrood van kleur. *L a n g e* tracht de afwijkingen, die bij kleine deeltjes gevonden worden, te verklaren met behulp van de onderzoekingen van *P o g a n y* en *L a u c h* (5) over de verandering van de optische constanten bij zeer dunne metaalspiegels. Het is namelijk gebleken, dat de optische constanten een functie zijn van de laagdikte; eerst bij een bepaalde laagdikte stemmen de gevonden waarden overeen met die van het massieve metaal. De dunne laagjes werden gemaakt door kathodische verstuiwing. Met de door hem gevonden complexen brekingsindex van dunne goudlagen, heeft *P o g a n y* (6) volgens de formules van *M i e* de extinctiecoëfficiënten van solen met overeenkomstige kleine deeltjes berekend.

Hij komt tot de conclusie, dat bij deeltjes kleiner dan ongeveer  $20 \text{ m}\mu$  een verhooging van den dispersiegraad aanzienlijke veranderingen in de lichtabsorptie met zich brengt en wel zoodanig, dat voor kleinere deeltjes de curven steeds vlakker worden.

*Tabel XXI*

Extinctiecoëfficiënten ( $K \cdot 10^{-3}$ ) voor hoogdisperse Au-solen volgens *P o g a n y*.

$2 \varrho$	$\lambda = 4500$	5000	6000	7000
1,0	—	16,6	13,0	—
1,5	16,2	31,4	31,4	27,1
3,4	35,0	44,8	44,8	14,5
9,2	44,8	58,9	58,9	12,7
12,0	46,9	67,5	67,5	6,7
23,1	52,9	62,4	62,4	10,6

Bij vergelijking van tabel XXI met de twee voorgaande tabellen (XIX en XX) komt men tot de conclusie, dat de experimenteel gevonden cijfers veel beter overeenstemmen met die van Mie dan met die van Pogany. Ook de experimenten van Lange zelf aan goudsolen met deeltjes ( $2 \rho$ ) van  $4 \mu$ ,  $7 \mu$  en  $23 \mu$  rechtvaardigen deze conclusie. De onderstelling van Lange en Pogany, dat men bij zeer hoogdisperse solen de optische constanten van de massieve stof niet meer zou mogen gebruiken, komt ons dan ook onjuist voor. Reeds in hoofdstuk III, § 2, hebben we erop gezinspeeld, dat bij metingen aan dunne metaallaagjes complicaties kunnen optreden. Bijna alle onderzoekers op dit gebied deelen mede, dat de dunne lagen nog het een en ander te wenschen overlaten wat betreft zuiverheid en homogeniteit van de laagdikte. Zoo beschrijft Veenemans (7), dat er zeer weinig overeenstemming bestaat tusschen de resultaten van de verschillende methoden ter bepaling van de optische constanten van metalen, ja zelfs gelijke methoden leveren bij verschillende waarnemers verschillende uitkomsten. Ook blijken de resultaten van één waarnemer sterk uiteen te loopen, zoo vindt Lauth (5) bijv. voor zilver bij een golflengte van  $5640 \text{ \AA}$  waarden van  $n$  tusschen 0,135 en 0,818; voor  $k$  waarden, die variëren van 1,69 tot 3,15. Naar aanleiding van deze resultaten ligt het voor de hand om te gaan twijfelen aan de homogeniteit van de onderzochte, dunne metaallaagjes. Een ultramicroscopisch onderzoek van dunne goudlagen bracht aan het licht, dat zoowel verstoven als in vacuum opgedampte lagen een discrete structuur bezitten, d.w.z. het metaal is niet homogeen op het glasplaatje verspreid, maar bestaat uit een groot aantal onderling gescheiden partikeltjes. Men krijgt in het ultramicroscop den indruk van een „tweedimensionaal kolloid“, maar dan zonder Brownsche beweging. De optische parameters bepaald aan dergelijke laagjes, in de onjuiste onderstelling van een homogene verdeling, zijn derhalve grootheden, waarvan de beteekenis niet gemakkelijk is te doorzien, aangezien men het aantal en de grootte van de metaalpartikeltjes in rekening moet brengen; daarbij komt nog, dat ook de laagdiktebepaling eigenlijk

geen zin meer heeft. Van Falkenhagen (8) is een theorie afkomstig, die door onze waarnemingen volkomen bevestigd wordt. Hij beschouwde weliswaar alleen de allerdunste metaalneerslagen, maar de theorie geldt evenzeer voor iets dikkere. De onderstelling werd gemaakt, dat bij het verstuiven — eventueel bij het chemisch neerslaan — van een metaal niet onmiddellijk een samenhangende metaalbedekking ontstaat, maar in eerste instantie vormen zich zeer fijne discrete metaalpartikeltjes, op de wijze van een kolloide oplossing, op het glasoppervlak. De dikte van deze laag hangt samen met de eigenschappen van het glasoppervlak en verandert aanvankelijk niet, alleen neemt het metaalgehalte van de laag toe. Heeft dit een zekere waarde bereikt, dan is er een samenhangende metaallaag gevormd, waarna de tweede phase begint. Dreisch en Rütten (9) hebben doorlatingscurven bepaald van dunne, verstoven Au- en Ag-laagjes en daarbij bleek, dat deze een verloop hadden, dat veel overeenkomst vertoonde met dat van de doorlating van het kolloide metaal. Ook A. T. Williams (10) vindt een dergelijke overeenkomst voor zilver. We moeten er echter op wijzen, dat aan deze overeenstemming niet te veel waarde mag worden toegekend; zolang de deeltjesgrootte niet in aanmerking wordt genomen, moet men voorzichtig zijn met het trekken van conclusies. Immers, de doorlating van een kolloide metaaloplossing is niet gedefinieerd, wanneer deeltjesgrootte, vorm en aantal niet gegeven zijn.

Vervolgens komen we even terug op de volgende kwestie. In hoofdstuk I, § 2, hebben we beschreven, dat men met verschillende reductiemiddelen overeenkomstige solen kan maken van denzelfden dispersiegraad en waarvan toch de kleur verschilt. Neemt men aan, dat de theorie van Mie de feiten streng beschrijft dan moet een blauw goudsol altijd grovere deeltjes hebben dan een rood. De ervaring leert echter, dat men een blauw sol kan maken van hoogere dispersiteit dan een rood, hetgeen dus in strijd zou zijn met Mie's theorie. Deze afwijking in kleur is te verklaren, wanneer men aanneemt, dat dergelijke Au-solen deeltjes bezitten, die een weinig van den bolvorm afwijken, im-



mers Gans heeft aangetoond, dat de kleur dan onmiddellijk van rood naar blauw verschuift. Deze onderstelling wordt gerechtvaardigd door de onderzoeken van Y. Björnstahl (11) en van Frl. S. Berkman, J. Boehm en H. Zocher (12). Björnstahl heeft aangetoond, dat zelfs roode Au-solen in een electricch en in een magnetisch veld dubbelbrekend worden. Hij maakte zijn solen volgens de kiemmethode; bij het kiemsol werd als reductiemiddel aetherische P-oplossing gebruikt, maar bij de bereiding van de te onderzoeken solen werd gereduceerd met waterstofperoxyde. Frl. Berkman c.s. kon bij  $Au_p$ -en  $Au_{Formol}$ -solen geen stroomingsanisotropie ontdekken; daarentegen bleek een Au-sol, dat volgens een afwijkende methode werd gemaakt, bij strooming wel dubbelbrekend te worden. De combinatie van deze feiten vormt dus een sterk argument voor de juistheid van onze verklaring van de abnormale, blauwe kleur. Bij de reductie met waterstofperoxyde loopt men dus de meeste kans deeltjes te verkrijgen, die een weinig van den bolvorm afwijken, terwijl met hydroxylamine of met hydrazine de kans geringer is.

## 2. Metingen aan seleensolen.

Het absorptiespectrum van kolloide seleenoplossingen is weinig onderzocht. De resultaten van Fenaroli (13) hebben slechts kwalitatieve beteekenis; het eenige systematische onderzoek van de extinctie van seleensolen van verschillende dispersiegraad is afkomstig van The Svedberg en N. Pihlblad (14). Zij voerden metingen uit aan solen bereid volgens de methode van Gutbier, waarbij verdund selenigzuur op het waterbad met hydrazine wordt verwarmd; door toevoeging van verschillende hoeveelheden HCl worden de deeltjes door coagulatie vergroot. Het is echter gebleken, dat de reductie op deze manier niet volledig is. De gevonden extinctiecoëfficiënten, omgerekend in de door ons gebruikte eenheden, blijken dan ook veel te laag uit te vallen; de deeltjesgroottebepaling wordt eveneens onjuist.

Hier volgt een overzicht van onze resultaten:

Tabel XXII

Gemeten extinctiecoëfficiënten van seleensolen.

$2\varrho$	$\lambda = 4750$	5000	5250	5500	6000	6500	7000
25	4,40	3,23	—	1,90	0,70	0,50	0,45
30	5,60	4,64	—	2,91	1,46	0,87	0,52
42	8,79	7,73	—	4,04	1,76	1,70	0,95
65	10,57	8,58	—	5,03	2,70	1,39	1,11
70	17,10	13,80	—	7,82	3,57	1,94	1,55
72	17,30	14,5	10,7	8,24	3,82	2,10	1,61
76	17,90	15,2	11,1	8,81	4,20	2,31	1,62
80	17,90	15,2	—	8,80	4,30	2,37	1,74
87	22,1	23,0	—	16,1	8,97	5,46	3,40
92	28,9	29,0	26,3	22,2	10,8	6,20	4,40
102	25,2	26,9	27,9	26,2	14,5	8,39	6,13
110	22,1	22,9	—	25,7	25,6	14,0	9,28
114	21,3	22,7	24,1	25,6	27,0	15,8	10,6
125	21,7	22,8	—	25,6	24,5	22,6	15,7

Vergelijken we de experimenteele resultaten met de theoretische waarden van tabel XV, dan blijkt de overeenstemming zeer bevredigend te zijn.

Tabel XV

Extinctie van Se-solen.

 $K \times 10^{-3}$ .

$2\varrho$	$\lambda = 4500$	5000	5250	5500	6000	6500	7000
0	6,79	6,57	5,80	4,48	2,43	1,08	0,40
20	7,10	6,80	6,28	4,90	2,66	1,20	0,50
40	8,72	8,05	7,10	5,40	3,08	1,46	0,61
60	12,28	10,50	8,96	6,68	3,80	1,85	0,90
80	18,00	14,62	12,32	9,24	5,20	2,70	1,60
100	25,94	20,43	17,20	13,40	7,50	4,32	2,70
120	33,20	26,40	23,16	18,80	10,84	6,72	4,55
150	30,94	30,80	29,42	27,50	19,30	12,00	8,30
180	21,20	23,90	25,18	27,60	28,40	21,62	15,66

Vooral bij solen van een gemiddelde deeltjesgrootte is de overeenstemming nagenoeg kwantitatief (zie fig. 9); bij de hoogdisperse is het mogelijk, dat niet alle Se in den kolloiden toestand is overgegaan, terwijl bij de grove solen de monodispersiteit verloren is gegaan.

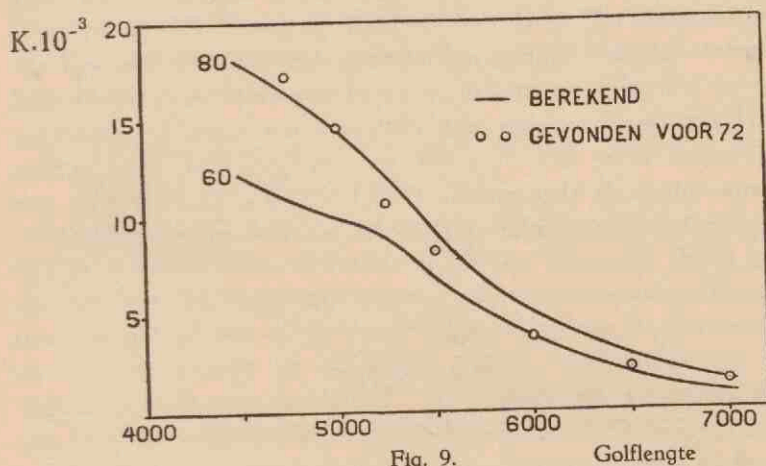


Fig. 9.

Door The Svedberg (14) werd de extinctie bepaald van moleculair-dispers Se, d.w.z. van Se opgelost in zwavelkoolstof. Wanneer we zijn cijfers omrekenen op de door ons gebruikte eenheden, dan krijgen we het volgende tabelletje:

$\lambda$	K
6000	0,047
5800	0,062
5600	0,066
5400	0,096
5200	0,114
5000	0,149
4800	0,291
4600	0,750

Al deze cijfers zijn veel lager dan die voor kolloid-dispers Se, toch vertoonen zij reeds hetzelfde verloop als hoogdisperse seleensolen. Het is dus waarschijnlijk, dat de lichtabsorptie van moleculair-dispers Se continu overgaat in die van het kolloide seleen.

### 3. Metingen aan mastix-suspensies.

Teorell (15) heeft een systematisch onderzoek uitgevoerd van de extinctie van mastix-solen als functie van de golflengte,



concentratie, laagdikte en deeltjesgrootte. De wetten van Lambert en Beer bleken geldig te zijn. Wanneer men de gevonden extinctiecoëfficiënten in dezelfde eenheden uitdrukt, die wij gebruikt hebben, dan blijken onze experimenteele resultaten goed aan te sluiten bij die van Teorell.

De numerische uitwerking van de theorie van Mie voor witte solen heeft T. Casperson (16) gegeven. De theoretische waarden van de extinctiecoëfficiënten van mastix-suspensies, die hier ter vergelijking met onze experimenteele resultaten (tabel XXIII) vermeld worden, zijn ontleend aan diens verhandeling. We geven eerst een overzicht van de experimenteele cijfers, daarna volgen de theoretische (tabel XXIV). De bereiding van de gebruikte mastix-solen hebben we beschreven in hoofdstuk I, § 4.

*Tabel XXIII*

Gemeten extinctiecoëfficiënten van mastix-solen.

$K \times 10^{-2}$ .

No.	$2\varrho$	$\lambda = 4750$	5000	5500	6000	6500	7000
A	—	1,19	0,88	0,61	0,48	0,32	0,30
B	124	3,40	2,65	2,26	1,71	1,43	1,24
C	220	15,6	13,2	11,9	10,3	8,96	8,65

*Tabel XXIV*

Berekende extinctiecoëfficiënten van mastix-solen.

$K \times 10^{-2}$ .

$2\varrho$	$\lambda = 4500$	5000	5500	6000	6500
4	0,29	0,19	0,12	0,08	0,06
80	1,84	1,31	1,14	0,70	0,53
120	4,65	3,25	2,35	1,73	1,41
260	16,2	10,6	8,25	6,48	5,42
340	18,0	20,2	16,2	10,3	8,50

Voor de hoogdisperse solen valt de overeenkomst tusschen theorie en experiment weer niet te ontkennen; wat de grove suspensies betreft, kan men slechts zeggen, dat er overeenstemming in grootteorde bestaat. Een strenge, kwantitatieve toetsing van de theorie van M i e aan een reeks solen van verschillenden dispersiegraad, is hier niet uit te voeren, aangezien de mastix-solen niet isodispers zijn; de deeltjesdiameters, die we door uittellen in het ultramicroscop bepaald hebben, stellen dus zeker slechts gemiddelde waarden voor.

4. *De intensiteit van het verstrooide licht, loodrecht op de richting van het invallende licht.*

In hoofdstuk II, § 3, hebben we beschreven op welke wijze het zijwaarts verstrooide licht werd gemeten. We gaan thans eerst na, hoe deze metingen geïnterpreteerd moeten worden. Daartoe beschouwen we een oppervlakte element  $dF$  van de zijwand van de cuvette, waarop de pyrometer scherp staat ingesteld. We maken gebruik van de stelling, dat de helderheid van het door een lens ontworpen beeld gelijk is aan de helderheid van het voorwerp. De breedte van den invallenden lichtbundel zij  $B$ ; het verlichte volumen, dat beschouwd wordt, is dus  $B \cdot dF$ . Het aantal deeltjes, dat licht bijdraagt, wordt dus  $N \cdot B \cdot dF$ . De straling van één deeltje per zeer kleine ruimtehoek  $d\omega$ , loodrecht op de invalrichting, noemen we  $i \cdot d\omega$ . De pyrometerlens heeft een oppervlak  $O$ ; de afstand van de wand van de cuvette tot de pyrometerlens zij  $R$  en die van deze lens tot de gloeidraad van het pyrometerlampje  $r$ . Van het beschouwde volumen valt dus op de lens de straling:  $N \cdot B \cdot dF \cdot i \cdot \frac{O}{R^2}$ .

Hierbij wordt over de kleine ruimtehoek  $\frac{O}{R^2}$  de straling isotroop ondersteld. De helderheid van het door de lens ontworpen beeld  $df$ , wordt dus:

$$P_s = \frac{N \cdot B \cdot dF \cdot i \cdot \frac{O}{R^2}}{df \cdot \frac{O}{r^2}} = N \cdot B \cdot i.$$

De grootheid  $P_s$  kunnen we bepalen met den pyrometer.

De absolute waarde van  $i$  interesseert ons niet, maar we wenschen  $i$  te kennen als fractie van de intensiteit van den invallenden, evenwijdigen bundel. We gaan daartoe te werk zooals beschreven is in hoofdstuk II, § 3. Op het diffuus reflecteerende, witte vlak valt een evenwijdige lichtbundel met een intensiteit  $I_0$ ; de albedo  $\sigma$ , van het MgO-vlak is bekend, in totaal straalt het witte vlak dus uit  $I_0 \cdot \sigma$ . In de richting van den normaal is de intensiteit van het diffuus gereflecteerde licht  $j_0$  en onder een hoek  $\delta$  met den normaal  $j = j_0 \cdot \cos \delta$ . We kunnen dus schrijven:

$$I_0 \cdot \sigma = 2 \pi \int_0^{\pi/2} j_0 \cdot \sin \delta \cdot \cos \delta \cdot d \delta,$$

waaruit volgt: 
$$j_0 = \frac{I_0 \cdot \sigma}{\pi}.$$

Met den pyrometer bepalen we weer de oppervlaktehelderheid  $P_w$ .

$$P_w = \frac{j_0 \cdot \cos \delta \cdot d F \cdot \frac{O}{R^2}}{\cos \delta \cdot d f \cdot \frac{O}{r^2}} = \frac{I_0 \cdot \sigma}{\pi}.$$

We krijgen dus tenslotte:

$$\frac{P_s}{P_w} = \frac{\pi \cdot N \cdot B \cdot i}{I_0 \cdot \sigma}$$

en hieruit:

$$\frac{i}{I_0} = \frac{\sigma}{\pi \cdot N \cdot B} \cdot \frac{P_s}{P_w}.$$

Deze formule is echter nog niet compleet; we hebben namelijk nog geen rekening gehouden met de absorptie. Op de hoogte in de cuvette, waarop gemeten wordt, is de intensiteit van het invallende licht niet meer  $I_0$ , maar  $I = I_0 \cdot e^{-k \cdot cd}$ . In den T y n-



de 11-bundel zelf heeft ook lichtverzwakking plaats, deze kunnen we als volgt in rekening brengen: we beschouwen van het stralende volumen een zeer klein gedeelte  $dx \cdot dF$ ; hiervan treedt naar buiten:

$$N \cdot i \cdot dF \cdot dx \cdot e^{-k \cdot c \cdot x}$$

in totaal dus:

$$N \cdot i \cdot dF \int_0^B e^{-k \cdot c \cdot x} \cdot dx.$$

We vinden nu:

$$P_s = N \cdot i \int_0^B e^{-k \cdot c \cdot x} \cdot dx = N \cdot i \frac{1 - e^{-k \cdot c \cdot B}}{k \cdot c},$$

en de eindformule luidt:

$$\frac{i}{I_0} = \frac{\sigma \cdot k \cdot c}{\pi \cdot N} \cdot \frac{e^{-k \cdot c \cdot d}}{1 - e^{-k \cdot c \cdot B}} \cdot \frac{P_s}{P_w}.$$

Op deze wijze hebben we van eenige goud-, seleen- en mastix-solen de intensiteit van het verstrooide licht bepaald. Voor goud en mastix hebben we met de formules van hoofdstuk V, § 3, op dezelfde manier als voor seleen, deze intensiteit ook theoretisch afgeleid. Onderstaande tabellen geven een overzicht van de resultaten.

Tabel XXV

 $i/I_0 \times 10^{14}$ .

Berekend voor goudsolen					
$2 \varrho$	$\lambda = 5000$	5250	5500	6000	6500
40	11,2	17,8	23,2	13,3	6,3
60	109	188	258	158	78,2
80	455	914	1173	930	455
100	1077	2622	3090	3554	1854
Gevonden voor goudsolen					
49	17,4	29,6	59,6	49,4	23,7
64	65	129	243	210	112
82	114	170	313	391	375
96	340	650	1370	1990	1296
Berekend voor seleensolen					
60	22,8	18,0	14,4	9,5	6,6
80	129,4	103,5	84,6	54,4	37,8
100	486,4	389,8	327,5	223,7	155,8
120	1231	1063	924	653,5	484,3
150	3160	2987	2743	2303	1765
Gevonden voor seleensolen					
76	78,0	68	57,8	41	28
86	94,2	—	84,5	77,3	47,9
112	300	337	510	580	413
140	425	422	718	1350	1084
Berekend voor mastixsolen					
60	0,91	—	0,61	0,42	0,31
100	14,7	—	10,5	8,08	6,36
120	34,2	—	25,7	20,3	15,5
180	203	—	161	135	121
Gevonden voor mastixsolen					
—	3,53	—	1,69	1,49	1,17
124	30,2	—	19,3	15,5	12,6
220	226	—	177	162	118

Bij de hoogdisperse solen is er een zeer bevredigende overeenstemming; bij de grovere echter kan men alleen bij de groote golflengten nog eenige overeenkomst ontdekken; vergelijkt men de cijfers voor de korte golflengten, dan blijken zoowel voor goud als voor selenium de gevonden waarden beneden de theoretische te blijven. Dat bij de grove suspensies de overeenstemming niet zoo mooi meer zou zijn, was te verwachten, aangezien de isodispersiteit daar verloren gaat, zoodoende vindt men dus gemiddelde waarden. Toch is daarmee de afwijking bij de korte golflengten nog niet verklaard; het is mogelijk, dat nauwkeurige metingen onder verschillende hoeken met de richting van het invallende licht hierin opheldering kunnen brengen.

##### 5. *Polydisperse systemen.*

Alle voorafgaande beschouwingen gelden uitsluitend voor ideale isodisperse systemen. Een volmaakt isodispers systeem is praktisch niet te verwezenlijken; er zal altijd een zekere verdeling van het aantal deeltjes over verschillende diameters bestaan (17). Indien er een scherp maximum in de verdeelingscurve optreedt, dan is praktisch gesproken het sol isodispers, wordt de verdeelingscurve vlakker, dan kan men bezwaarlijk meer van een isodispers sol spreken. Het is van belang na te gaan, hoe het absorptiespectrum van een polydispers sol eruit zal zien. Wanneer de verdeelingscurve van de deeltjesgrootten gegeven is, kan men uit de theoretische curven de extinctiekromme van een polydispers sol berekenen, indien men aanneemt, dat de totale extinctie additief uit die van de verschillende deeltjesgrootten mag worden samengesteld. Het hangt er dan van af, hoe het verloop is van de extinctie als functie van de deeltjesgrootte, of men een resultante krijgt, corresponderend met den gemiddelden diameter — dus alsof het sol isodispers zou zijn — of dat er een verschuiving van de eindwaarde optreedt t.o.v. die van de gemiddelde deeltjesgrootte.

Men kan dit controleren door een kunstmatig polydispers sol te maken, d.w.z. men voegt bekende volumina van isodisperse solen van bekende deeltjesgrootte bij elkaar; de extinctie van de



bestanddeelen is bekend en men kan de totale waarde dus berekenen en toetsen aan het experiment. We hebben dit uitgevoerd voor een aantal goud- en seleensolen; de resultaten waren in overeenstemming met onze verwachtingen.

### 6. Toepassingen.

Metingen van extinctie en straling zijn, behalve voor de toetsing van optische theorieën, ook nog voor andere doeleinden bruikbaar. In de formule van R a y l e i g h komt o.a. de deeltjesgrootte voor; men zou dus door meting van de intensiteit van het T y n d a l l i c h t de deeltjesgrootte kunnen bepalen. M e c k l e n b u r g (18) heeft getracht hiervoor een praktische methode te ontwikkelen. Vat men alle constante grootheden samen, dan kan de formule van R a y l e i g h als volgt geschreven worden:

$$H = k \cdot \frac{N \cdot V^2}{\lambda^4}.$$

De concentratie van het sol,  $C = N \cdot V$ ;

$H$  = de intensiteit van het zijwaarts verstrooide licht.

$V$  = het volumen van één deeltje.

$N$  = het aantal deeltjes per volumeneenheid.

$\lambda$  = de golflengte van het licht in het dispersiemedium.

$k$  = een constante.

Vergelijkt men nu twee solen van dezelfde concentratie, maar van verschillenden dispersiegraad, dan krijgt men:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{H_1}{H_2} \cdot \frac{\lambda_1^4}{\lambda_2^4}.$$

Indien  $V_1$  dus op een of andere manier wordt bepaald, kan men met behulp van deze formule  $V_2$  berekenen. M e c k l e n b u r g vond op deze manier een waarde, die overeenstemde met die, bepaald uit de diffusiesnelheid; B e c h h o l d e n H e b l e r (19) evenals O w e (20) vonden daarentegen geen overeenstemming. In ieder geval heeft men hier slechts een relatieve methode, daar men steeds moet vergelijken met een „standaardsol”, waarvan de deeltjesgrootte langs een anderen weg is bepaald.

Bovendien moet men wel bedenken, dat de formule van Rayleigh is afgeleid in de onderstelling, dat de deeltjes zeer klein zijn t.o.v. de golflengte van het gebruikte licht; voor het algemeene geval moet men gebruik maken van de formules van Mie. Het is echter mogelijk om uit een meting van de intensiteit van het verstrooide licht als fractie van de intensiteit van het invallende licht, direct de deeltjesgrootte te berekenen, indien men aanneemt, dat er alleen rekening moet worden gehouden met de Rayleigh-straling m.a.w. de eerste, elektrische partiaaltrilling en bovendien de grootheden  $u_1$ ,  $v_1$  en  $w_1$  gelijk aan 1 mogen worden gesteld (zie hoofdstuk IV, § 3). Deze onderstelling houdt in, dat de deeltjes oneindig klein zijn t.o.v. de golflengte van het licht; het is dus raadzaam om met licht van groote golflengte te werken. Om dit met een voorbeeld te illustreren, kunnen we gebruik maken van de resultaten uit § 4 van dit hoofdstuk. De theoretische formule voor de intensiteit van het, loodrecht op de richting van den invallenden straal, verstrooide licht, vindt men in hoofdstuk V, § 3. Door uittellen in het ultramicroscop, vinden we voor de deeltjesgrootte van een goud-, seleen- en mastixsol respectievelijk: 49, 76 en 124  $m\mu$ , terwijl de meting van de intensiteit van het verstrooide licht, loodrecht op de invalrichting, de volgende waarden oplevert: 53, 79 en 114  $m\mu$ . De onderstellingen, die we hierbij gemaakt hebben, zijn echter lang niet altijd vervuld; vandaar, dat deze methode slechts in een beperkt gebied mag worden toegepast.

Ook extinctiemetingen kunnen ons iets leeren over de deeltjesgrootte. Wanneer de geldigheid van de theorie van Mie eenmaal is aangetoond en dus de absorptiespectra van een reeks deeltjesgrootten bekend zijn, kan men het experimenteel gevonden absorptiespectrum bijv. van een goudsol vergelijken met de bekende spectra en uitmaken met welk spectrum van de reeks de beste overeenstemming bestaat of tusschen welke twee het inligt; dan kan daaruit een conclusie worden getrokken over den straal van de deeltjes.

Teorell (21) heeft getracht om op een andere manier verband te leggen tusschen de extinctiecurve en den dispersiegraad.

Hij voert daartoe in het „dispersiteitsquotiënt” (DQ), d.i. de verhouding tusschen de extinctiecoëfficiënten voor licht van een kleine en een groote golflengte. Bij de bespreking van de M i e-sche theorie hebben we gezien, dat bij grovere solen de extinctiecurve steeds vlakker gaat loopen; het is dus begrijpelijk, dat het DQ voor hoogdisperse, witte solen een grootere waarde heeft dan voor grovere. Het blijkt nu, dat het DQ voor solen van een gemiddelden dispersiegraad nagenoeg lineair met de deeltjesgrootte varieert. Is dit verband bekend, dan kan men door een DQ-bepaling de deeltjesgrootte berekenen. Wij betwijfelen het echter of deze methode ooit practisch bruikbaar zal zijn; vooral bij gekleurde solen is het verband tusschen het DQ en de deeltjesgrootte veel gecompliceerder, hetgeen T e o r e l l trouwens toegeeft.

De formules van M i e geven het juiste verband, dat er bestaat tusschen de extinctie en straling van een gedefinieerd, heteroog medium en de optische constanten van de gedispergeerde stof. Uitgaande van de bekende, optische constanten kan men dus extinctie en straling berekenen (zie hoofdstuk V).

We willen thans nagaan of omgekeerd uit metingen van extinctie en straling van gedefinieerde, kolloïde oplossingen, de optische constanten van de gedispergeerde stof zijn terug te vinden. Indien dit mogelijk zou zijn, zou men dus uit dergelijke metingen aan kolloïde systemen den complexen brekingsindex kunnen bepalen en daarmee  $n$  en  $k$  van de gedispergeerde stof.

We beschouwen daartoe de volgende formules:

$$K = \frac{6\pi}{\lambda'} \operatorname{Im} (-A_1 - A_2 + P_1) \dots \dots \dots (1)$$

$$i = \frac{16 \pi^4 \cdot \varrho^6}{\lambda'^4} \left\{ |A_1|^2 + |-A_2 - P_1|^2 \right\} \dots \dots \dots (2)$$

$K$ ,  $i$  en  $\varrho$  zijn experimenteel bepaald;  $\lambda'$ , de golflengte in het medium, is bekend.  $A_1$ ,  $A_2$  en  $P_1$  zijn complexe getallen o.a. functies van den complexen brekingsindex. Om een berekening mogelijk te maken onderstellen we, dat de deeltjes klein zijn t.o.v.



de golflengte; in dat geval overweegt  $A_1$  dermate, dat  $A_2$  en  $P_1$  te verwaarloozen zijn. De formules (1) en (2) gaan dan over in:

$$K = \frac{6\pi}{\lambda'} \cdot \text{Im} (-A_1) \dots \dots \dots (3)$$

$$i = \frac{16 \pi^4 \cdot \rho^6}{\lambda'^4} \cdot |A_1|^2 \dots \dots \dots (4)$$

We stellen  $A_1 = x + i \cdot y$ ; dan geeft (3) onmiddellijk  $y$ . Uit (4) vinden we  $(x^2 + y^2)$ , waarmee  $A_1$  dus bekend is. Deze berekening voerden we uit voor Au, Se en mastix. De resultaten vindt men in onderstaand tabelletje:

Sol	$2 \rho$	$\lambda'$	$i$	K	$A_1$
Goud	50	487	23,7	$13 \times 10^{-3}$	1,8196 — 0,33587 . i
Seleen	76	487	28	$2,31 \times 10^{-3}$	0,57630 — 0,05968 . i
Mastix	120	487	13	$1,43 \times 10^{-4}$	0,10021 — 0,00370 . i

Voor de eerste elektrische partiaal golf geldt:

$$A_1 = u_1 \frac{m'^2 - v_1}{m'^2 + 2 w_1} \dots \dots \dots (5)$$

$u_1$ ,  $v_1$  en  $w_1$  zijn complexe functies van  $\alpha$  en  $m'$ . Voor zeer kleine deeltjes zijn  $u_1$ ,  $v_1$  en  $w_1$  gelijk aan 1. In ons geval kunnen we dit bij benadering ook nog wel voor  $v_1$  en  $w_1$  aannemen, daar deze als termen voorkomen t.o.v.  $m'^2$ . Voor  $u_1$ , welke grootheid als factor voorkomt, mogen we dit echter niet doen, daar een geringe afwijking van  $u_1$  een belangrijken invloed heeft op het eindresultaat. De grootheid  $u_1$  is onafhankelijk van den aard van de stof (zie hoofdstuk IV, § 3); voor  $u_1$  geldt:

$$u_1 = i \cdot \frac{3}{2\alpha^3} \cdot \frac{I'_1(\alpha)}{K'_1(-\alpha)} \text{ en } \alpha = \frac{2 \pi \rho}{\lambda'}$$

Voor  $u_1$  berekenen we hieruit de volgende waarden:

Goud: 1,0281 — 0,0237 *i*.

Seleen: 1,0500 — 0,0872 *i*.

Mastix: 0,9625 — 0,3184 *i*.

Met de gemaakte onderstellingen volgt uit (5):

$$m'^2 = \frac{2A_1 + u_1}{u_1 - A_1} \dots \dots \dots (6)$$

$A_1$  en  $u_1$  zijn bekend, dus is  $m'^2$  te berekenen. We merken nog op, dat bij mastix de formule (5) wordt:

$$R(A_1) = R(u_1) \frac{m'^2 - 1}{m'^2 + 2}.$$

R wil zeggen: „reëel gedeelte van”.

Mastix heeft immers in het zichtbare spectrum een absorptiecoëfficiënt nul;  $m'^2$  is dus reëel.

We vinden nu, aangezien  $m^2 = m'^2 \cdot 1,333^2$ , voor  $m$  bij een golflengte 6500 Å:

Goud:  $n(1 - i \cdot x) = m = 0,44 - i \cdot 3,12$

Seleen:  $m = 2,88 - i \cdot 0,051$

Mastix:  $m = 1,55$

Langs geheel anderen weg werden de volgende waarden experimenteel bepaald:

Goud:  $m = 0,41 - i \cdot 3,54$  (Hagen en Rubens)

Seleen:  $m = 2,90 - i \cdot 0,13$  (Försterling)

Mastix:  $m = 1,56$

Gezien het voorloopige karakter van deze berekeningen, zijn deze resultaten zeer bevredigend. We hopen deze methode te zijner tijd verder uit te werken. We kunnen echter nu reeds besluiten, dat de mogelijkheid is aangetoond om de optische constanten van stoffen uit extinctie en stralingsmetingen, aan kolloïde oplossingen ervan, te bepalen. Wanneer men dergelijke metingen aan hoog disperse systemen uitvoert, zullen de resultaten aan nauwkeurigheid winnen. De meting van de straling zal dan echter langs fotografischen weg moeten geschieden.

Een voordeel van deze methode is ook nog het feit, dat men voor het dispersiemedium niet alleen op water aangewezen is. In principe is elk medium, waarvan de brekingsindex bekend is en waarin men een lyophoob sol kan maken voor dit soort metingen geschikt.

### 7. Conclusie.

Wanneer we nu het geheel overzien, komen we tot de conclusie, dat de theorie van Mie zoowel voor metaalsolen, als voor de, al of niet gekleurde, niet-metaalsolen, de verschijnselen goed beschrijft. Speciaal voor de hoogdisperse systemen, die het best voldoen aan den eisch van isodispersiteit, is de overeenstemming tusschen theorie en experiment zeer bevredigend. Bij de grovere suspensies vindt men in het algemeen een gemiddelde waarde. Het universeele karakter van deze theorie blijkt ook nog uit de volgende voorbeelden: Savostianowa (22) onderzocht natuurlijk- en kunstmatig gekleurd steenzout; de theorie van Mie toegepast op het systeem Na—NaCl, bleek in staat de verschijnselen grootendeels te verklaren. Senftleben en Fr. Benedict (23) toonden aan, dat lichtgevende koolstofvlammen beschouwd moeten worden als troebele media en dat de theorie van Mie daarop van toepassing is.

Ook wijzen we nog op het onderzoek van H. Rinde (24) over de intensiteit van het Tyndalllicht van Au-solen in het ultraviolet. Rinde heeft deze intensiteit gemeten aan goudsolen van verschillende deeltjesgrootte, gemaakt volgens de kiemmethode. De resultaten werden echter niet met de theorie vergeleken, daar hij de meening is toegedaan, dat de door Mie gevonden reeksen voor korte golflengten slecht zouden convergeeren en hij komt tot de o.i. onjuiste conclusie, dat de rekenmethode van Mie in dit spectraalgebied niet meer is toe te passen. Het gaat hierbij echter uitsluitend om de verhouding van den straal van het deeltje tot de golflengte; is  $\varrho$  zeer klein t.o.v.  $\lambda$ , dan kan men volstaan met enkele partiaaltrillingen. Wordt de verhouding ongunstiger, d.w.z. krijgt  $\varrho$  een waarde, die vergelijkbaar wordt met  $\lambda$ , dan moet men een grooter aantal partiaal-



trillingen in aanmerking nemen, hetgeen de berekening zeer compliceert en tenslotte onmogelijk maakt (vgl. hoofdstuk IV, § 3). Indien men zich dus beperkt tot hoogdisperse systemen, is de theorie hier ook van toepassing.

Vervolgens zullen we de vraag beantwoorden, of deze onderzoeken kunnen bijdragen tot de kennis van de dynamica der kolloïden; concreter gezegd: leert dit onderzoek ons iets omtrent de elektrische dubbellaag? Het uitgangspunt van alle beschouwingen werd gevormd door het volgende beeld: bolletjes van de zuivere, gedispergeerde stof zweven in het dispersiemedium (water) en het is gebleken, dat we met deze eenvoudige voorstelling niet tot een tegenspraak komen tusschen theorie en experiment. Hieruit mogen we concludeeren, dat bij de absorptie en verstrooiing van het licht in hydrophobe kolloïden in het door ons onderzochte spectraalgebied, de dubbellaag zich niet doet gelden.

Achteraf beschouwd, behoeft dit ook geen verwondering te wekken, immers de dubbellaag is zeer dun t.o.v. den straal van het deeltje; bovendien vormt zij geen aaneengesloten bedekking van een vreemde stof om het deeltje, maar bestaat uit gelocaliseerde plekken, d.w.z. hier en daar op het oppervlak van de micel bevindt zich een ionogene groep. Wordt het deeltje, dat klein is t.o.v. de golflengte, door licht getroffen, dan is het begrijpelijk, dat het oppervlak zich gedraagt alsof het zuiver uit het materiaal van het deeltje bestaat. Het is derhalve mogelijk, dat metingen met licht van zeer kleine golflengte in dit opzicht meer succes zullen hebben. Ook is het mogelijk, wanneer men er in slaagt een methode te vinden om het photo-electrisch effect aan kolloïde systemen te onderzoeken, dat hieruit gegevens omtrent de dubbellaag te verkrijgen zijn.

## LITERATUUR

1. W. Steubing, *Ann. d. Physik*, **26**, 329 (1908) .
2. B. Lange, *Z. f. physik. Chem.* **132**, 1 (1928).
3. A. T. Williams, *J. Chim. physique*, **29**, 117 (1932).
4. Pogany, *Ann. d. Physik*, **49**, 531 (1916).
5. Lauch, *Ann. d. Physik*, **74**, 55 (1924).
6. Pogany, zie 2. B. Lange.
7. C. Veenemans, *Diss. Utrecht*, 1932.
8. Falkenhagen, *Hdb. d. Physik*, Bd. XXI, 189.
9. Dreisch en Rütten, *Hdb. d. Physik*, Bd. XXI, 189.
10. A. T. Williams, *Nature*, 963 (1932).
11. Y. Björnstahl, *Phil. Mag.* **42**, 352 (1921).
12. Frl. Berkman, J. Boehm en H. Zocher, *Z. f. physik. Chem.* **124**, 83 (1926).
13. Fenaroli, *Koll. Z.* **16**, 53 (1915).
14. The Svedberg, *Die Existenz der Moleküle*, Leipzig 1912.
15. Teorell, *Koll. Z.* **53**, 322 (1930).
16. T. Casperson, *Koll. Z.* **60**, 151 (1932).
17. A. Westgren, *Z. f. anorg. Chem.* **94**, 193 (1916).
18. W. Mecklenburg, *Koll. Z.* **16**, 97 (1915).
19. Bechhold en Hebler, *Koll. Z.* **31**, 70 (1922).
20. Owe, *Koll. Z.* **32**, 73 (1923).
21. Teorell, *Koll. Z.* **54**, 58, 150 (1931).
22. Savostianowa, *Z. f. Physik*, **64**, 262 (1930).
23. Senftleben en Benedict, *Koll. Z.* **26**, 97 (1920).
24. H. Rinde, *Koll. Z.* **69**, 1 (1934).





## STELLINGEN

1.

Bij de bepaling van de optische constanten van dunne metaallagen moet rekening worden gehouden met een korrelstructuur.

2.

De methode van I. SAKURADA voor de berekening van het dipoolmoment van geassocieerde moleculen geeft geen betrouwbare resultaten.

I. SAKURADA, *Z. f. physik. Chem. B* **24**, 437 (1934).

E. HERTEL en E. DUMONT, *Z. f. physik. Chem. B* **28**, 14 (1935).

3.

Nephelometrische concentratiebepalingen, waarbij geen rekening is gehouden met den dispersiegraad van de onderzochte troebele oplossing, zijn waardeloos.

4.

De onderstelling, dat er een kritisch punt zou bestaan tusschen de vloeibare en de kristallijne phase, berust niet op experimenteële gronden.

P. W. BRIDGMAN, *Physic. Rev.* **46**, 930 (1934).

5.

Hoewel men met de door GRONWALL en LA MER voorgestelde formule voor den activiteitscoëfficiënt een betere aansluiting kan verkrijgen tusschen theorie en experiment, vormt de door hen aangebrachte wijziging geen wezenlijke uitbreiding van de theorie van DEBIJE.

MIL. QUINTIN, *J. Chim. physique* **30**, 319 (1933).

The first part of the report is devoted to a general description of the country and its resources.

The second part contains a detailed account of the various industries and occupations of the people.

The third part is a statistical summary of the principal facts and figures of the country.

The fourth part is a general conclusion and a summary of the results of the investigation.

The fifth part is a list of the names of the various places and persons mentioned in the report.

The sixth part is a list of the names of the various places and persons mentioned in the report.

The seventh part is a list of the names of the various places and persons mentioned in the report.

The eighth part is a list of the names of the various places and persons mentioned in the report.

The ninth part is a list of the names of the various places and persons mentioned in the report.

6.

De wijziging van de formule voor den verdeelingscoëfficiënt van associeerende stoffen, die door H. J. ALMQUIST wordt voorgesteld, beteekent een verbetering.

H. J. ALMQUIST, *J. physic. Chem.* **37**, 991 (1933).

7.

De bewering van O. DIELS, dat voor de dieensynthese met esters van acetylendicarbonzuur, uitsluitend de methylester te gebruiken zou zijn, is onjuist.

O. DIELS en J. REESE, *A.* **511**, 168 (1934).  
H. LOHAUS, *A.* **516**, 295 (1935).

8.

De argumenten, welke men heeft aangevoerd, voor de formuleering van diphenyldiazomethaan als zg. biradicaal met twee vrije valenties, zijn onvoldoende.

A. SCHÖNBERG, *A.* **483**, 179 (1930).  
E. MÜLLER, *Z. f. Elektrochem.* **40**, 542 (1935).

9.

De grens tusschen hydrophoob en hydrophiel is zelfs bij kolloïde goudoplossingen niet scherp te trekken.

F. L. Usher, *Koll. Z.* **71**, 177 (1935).

10.

Het niet samenvallen van ladingsnulpunt en troebelingsmaximum bij de complex-coacervatie, moet toegeschreven worden aan een optisch effect.

H. G. BUNGENBERG DE JONG en R. F. WESTERKAMP,  
*Biochem. Z.* **248**, 131 (1932).



















