

VERHANDELINGEN
DER
KONINKLIJKE AKADEMIE
VAN
WETENSCHAPPEN.

EERSTE SECTIE.

(Wiskunde. - Natuurkunde. - Scheikunde. - Kristallenleer. - Sterrenkunde. -
Weerkunde en Ingenieurswetenschappen).

DEEL I
MET 12 PLATEN.

AMSTERDAM. — JOHANNES MÜLLER.
1893.

I N H O U D.

1. W. H. JULIUS, Bolometrisch onderzoek van Absorptiespectra. Met 10 platen.
 2. J. A. C. OUDEMANS, Over het onderzoek van verdeelde Luchtbeluizen. Met 2 platen.
 3. A. BRESTER Jz., Théorie du Soleil.
 4. S. HOOGWERFF en W. A. VAN DORP, Het Orthocyaanbenzoëzuur en zijne vorming bij de inwerking van Phtalylchloride op ammoniak.
 5. A. C. VAN RIJN VAN ALKEMADE, Toepassingen der theorie van Gibbs op evenwichtstoestanden van zoutoplossingen met vaste fasen.
 6. J. CARDINAAL, Over het ontstaan van oppervlakken van den vierden graad met dubbelrechte door middel van projectieve bundels van kwadratische oppervlakken.
 7. E. MULDER, Over een Keton-verbinding afgeleid van Wijnsteenzuur.
 8. J. D. VAN DER WAALS, Thermodynamische theorie der Capillariteit in de onderstelling van continue dichtheidsverandering.
-

BOLOMETRISCH ONDERZOEK
VAN
ABSORPTIESPECTRA.

DOOR

W. H. J U L I U S.

Hoogleraar te Amsterdam.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(Wis- en Natuurkundige Vakken).

DEEL I. No. 1.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1892.

BOLOMETRISCH ONDERZOEK VAN ABSORPTIESPECTRA.

INLEIDING.

De volgende bladzijden bevatten het uitvoerig verslag van een onderzoek, waaromtrent den 29^{sten} November 1890 eene korte mededeeling aan den Secretaris der Afdeeling Natuurkunde werd overhandigd door Prof. VAN DER WAALS*.

† In aansluiting op vroegere bepalingen met den spectrobolometer †, waarbij uit de studie der warmtespectra van vlammen de kenmerkende trillingsperioden der moleculen van eenige gassen (verbrandingsproducten) waren afgeleid, wenschte ik voor een grooter aantal stoffen de voornaamste perioden der intramoleculaire beweging te leeren kennen en koos nu als middel het onderzoek van hare *absorptiespectra*. Volgens de wet van KIRCHHOFF toch moeten deze met de emissiespectra — althans bij gelijke temperatuur en in overigens gelijke omstandigheden — volmaakt overeenstemmen; en zij bieden een veel ruimer veld van onderzoek aan dan de emissiespectra, omdat de meeste lichamen uiteenvallen alvorens zij een temperatuur hebben bereikt, hoog genoeg om eene zoo sterke warmtestraling uit te zenden, dat deze, na uitspreiding in een spectrum, met onze hulpmiddelen nog meetbaar is.

Nog een ander voordeel bezit de studie der absorptie boven die der uitstraling. Drukt men namelijk voor iedere plaats van het spectrum de absorptie uit in procenten van de stralingsenergie, aldaar waargenomen wanneer het absorbeerend lichaam verwijderd is, dan geven de aldus verkregen getallen, graphisch voorgesteld, een zuiverder beeld van de betrekkelijke intensiteiten der verschillende trillingsperioden, dan eene emissiekromme dit zou doen. Immers de vorm der emissiekrommen is afhankelijk van het selectief absorptievermogen

* *Versl. en Mededeelingen* d. Kon. Akad. v. Wetensch. Afd. Natuurk. 3e reeks, deel 8 blz. 205.

† W. H. JULIUS, "Recherches bolométriques etc." *Arch. Néerland.* T. XXII, p. 310.
" " "Die Licht- und Wärmestralung verbrannter Gase", *Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes in Deutschland*, 1889. Ook afzonderlijk; Berlin, LEONHARD SIMION 1890.

des bolometers en der steenzoutpraeparaten *; voor de absorptiekrommen geldt dit bezwaar niet.

Daar in den gasvormingen staat de moleculen minder onder elkanders invloed verkeeren dan in de andere aggregaatstoestanden, schijnt vooral het onderzoek naar de warmteabsorptie van gassen en dampen de aangewezen weg, om van de eigenaardige periodieke bewegingen der moleculen eenige kennis te verkrijgen.

De eerste, wien het gelukte van enkele gassen het selectief absorptievermogen voor warmtestralen spectrometrisch te bepalen, was Prof. KNUT ÅNGSTRÖM te Stockholm. Hij onderzocht koolzuur en kooloxyde †. Eerstgenoemd gas vertoont 2 absorptiemaxima, die beide, wat de plaats betreft, volkomen samenvallen met de vroeger door mij gevonden uitstralingsmaxima, doch wier relatieve intensiteit een weinig anders is dan in het emissiespectrum. Het spectrum van kooloxyde verschilt volgens ÅNGSTRÖM slechts weinig van het koolzuurspectrum. Evenals dit en bijna terzelfder plaatse vertoont het 2 maxima van zeer verschillende intensiteit; het zwakke is echter een weinig naar de kleine golflengten, het sterke eenigszins in tegengestelden zin verschoven. Wij mogen dus niet als steeds geldenden regel aannemen, dat de hoofdtrillingsperiode der moleculen aangroeit met het moleculairgewicht, hoewel dit het geval scheen te zijn met het oog op de door mij onderzochte verbrandingsproducten.

Ondanks mijn vermoeden, dat de absorptiespectra van dampen eenvoudiger zouden zijn dan die van vloeistoffen, besloot ik toch mij in de eerste plaats bezig te houden met het onderzoek van eenige vloeistoffen, daar deze in verband met de mij ten dienste staande hulpmiddelen gemakkelijker te behandelen waren. Eerst nadat alle in deze verhandeling vermelde waarnemingen waren verricht, kwam mij een zeer belangrijk stuk van ÅNGSTRÖM § in handen, waarin hij een beschrijving geeft van de spectrale verdeeling der absorptie in het infrarode spectrum van methaan, aethyleen, aether, benzol en zwavelkoolstof. De laatste drie lichamen werden zoowel in vloeibaren als in dampvormigen toestand onderzocht. Uit zijne metingen bleek, dat de selectieve absorptie in beide aggregaatstoestanden geheel het-

* Zuiver steenzout schijnt wel is waar de meest voorkomende warmtestralen niet merkbaar te absorbeeren; maar geringe verontreiniging van de massa of een nauwelijks waarneembaar aanslag op de oppervlakte zou toch de samenstelling van den stralenbundel kunnen wijzigen.

† K. ÅNGSTRÖM. Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1889, p. 549—557.

§ K. ÅNGSTRÖM, Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1890, p. 331—352.

zelfde karakter draagt. Wanneer zorg gedragen werd, dat de warmtestralen in die twee gevallen gelijke hoeveelheden stof te doordringen hadden, bestond er wel is waar een duidelijk verschil in de *quantiteit* der geabsorbeerde warmte, ook in de relatieve sterkte van sommige absorptiemaxima, doch de *qualiteit* van deze, de golflengte der absorptiemaxima, bleef nagenoeg onveranderd. Hoewel ÅNGSTRÖM bij enkele maxima kleine verplaatsingen meent te hebben waargenomen, is hij blijkbaar van het werkelijk bestaan dier verschillen nauwelijks overtuigd.

De eigenaardige relatieve plaatsing der moleculen, die den vloeistoftoestand kenmerkt, schijnt alzoo weinig invloed te hebben op de vibratorische beweging der kleinste deeltjes, en we kunnen dus de perioden daarvan wellicht evengoed uit de absorptiespectra der vloeistoffen als uit die der dampen afleiden.

INSTRUMENTEN.

Behoudens enkele veranderingen van ondergeschikt belang waren de gebruikte toestellen dezelfde, die bij vroeger gepubliceerde proeven dienst deden en waarvan toen eene volledige beschrijving gegeven is*. Ook het thans gebezigde bolometerreepje was van nikkel vervaardigd, 0,26 m.M. breed, 0,002 m.M. dik en aan eene zijde met kamferzwart bedekt; het bezat bij 15° een weerstand van 3,2 Ohm en nam in het spectrum eene ruimte in van ongeveer 3'. Daar onze waarnemingen in het infrarood zich uitstrekten over een afstand van 4 graden, besloeg het bolometerreepje slechts $\frac{1}{80}$ van het gansche onzichtbare warmtespectrum.

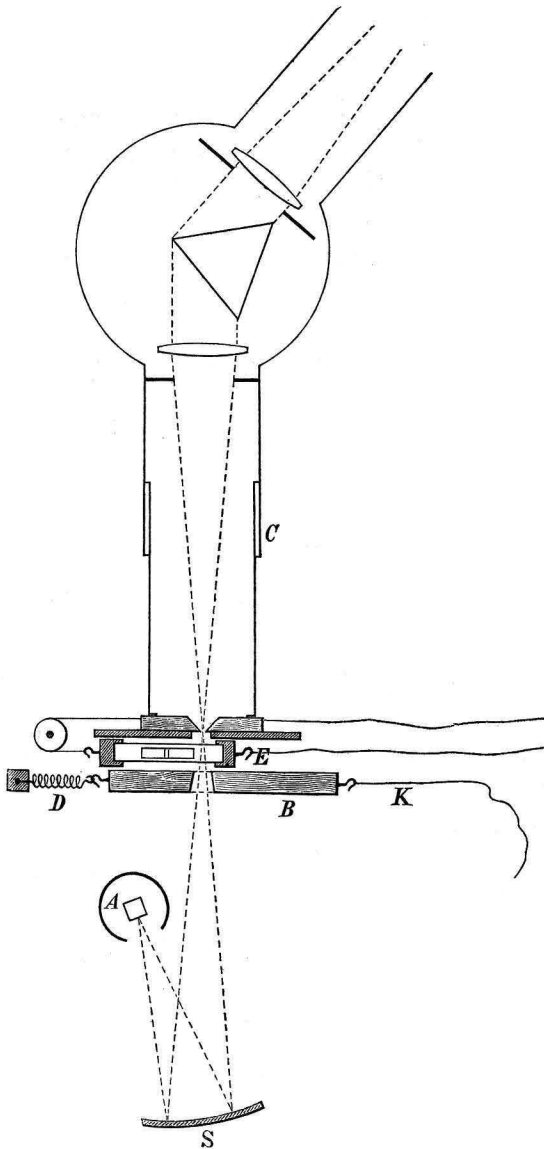
De gevoeligheid van den galvanometer (van ROSENTHAL) was doorgaans zoo geregeld, dat met 1 schaaldeeltje uitwijking een stroomsterkte correspondeerde van 5×10^{-9} Amp.

Als warmtebron diende DRUMMOND's kalklicht. Daar het echter in ons geval van meer beteekenis was, de uitgezonden straling geruimen tijd tamelijk standvastig te houden, dan een bijzonder sterke warmtebron te bezitten, werd gewoon lichtgas gebezigd in plaats van waterstof en het kalkprisma slechts in zwakke gloeiing gebracht. Het lichtgas ging door een kleinen reguleator, de zuurstof echter kwam onmiddellijk uit een met gewicht bezwaarden gaszak. Dientengevolge onderging de intensiteit meestal eene langzame, geleidelijke verandering, waarmede intusschen bij de waarnemingen rekening kon worden gehouden †.

* ll. cc.

† Zie blz. 11.

Fig. 1.



In Fig. 1 stelt *C* den collimator des spectrometers in horizontale doorsnede voor. De beide spleetwanden zijn symmetrisch verstelbaar en bestaan uit metalen, met water gevulde bakjes. Van het gloeiende kalkprisma *A* wordt door den metaalspiegel *S* een beeld gevormd op de spleet, indien namelijk het waterscherm *B* naar rechts getrokken is, zoodat de daarin aanwezige opening de stralen doorlaat. Eene veer *D* trekt het scherm terug wanneer men het koord *K* niet gespannen houdt; dan worden de stralen onderschept. Tusschen het waterscherm en de spleet bevindt zich eene slede *E*, die met behulp van 2 koorden kan worden verschoven en waarop het absorptievat met de te onderzoeken vloeistoffen is geplaatst.

De vroeger gebruikte steenzoutlenzen waren door nieuwe vervangen, wier brandpuntsafstand voor natriumlicht 284 m.M. bedroeg. Zoowel de spleet als de bolometer werden op een afstand van 296 m.M. van de bijbehorende lens geplaatst, zoodat zij zich bevonden in de brandpunten van stralen, voor welke $n = 1,522$, $\lambda = 4 \mu$ is en de deviatie ongeveer 39° bedraagt. De meest mogelijke zorg was besteed aan het polijsten der lenzen en van het prisma, met het gevolg dat ons optisch stelsel, bij het gebruik van een sterk oculair, de natriumlijnen duidelijk gescheiden toonde. De brekende hoek van het prisma bedroeg $59^\circ 52' 22''$,

de deviatie voor natriumlicht, op 10° C. gereduceerd, $40^{\circ} 58' 23''$, waaruit voor den brekingsindex volgt:

$$n = 1,54451.$$

Iedere graad temperatuursverhooging doet de deviatie met ongeveer $11''$ afnemen. Om derhalve de bij verschillende warmtegraad verichte waarnemingen onderling vergelijkbaar te maken, was het noodig, alles op eenzelfde temperatuur, bijv. 10° te reduceeren. Deze correctie werd op de vroeger beschrevene wijze * bij elke waarnemingsreeks onmiddellijk aangebracht.

DE DISPERSIEKROMME.

LANGLEY heeft voor 8 plaatsen in het infrarode spectrum, welke golflengten veelvoudigen waren van $\lambda D = 0,5890$, de brekingsindices in steenzout bepaald. De temperatuur was daarbij niet constant, doch gemiddeld hooger dan 10° C. en daar LANGLEY voor den index van natriumlicht 1,5442 geeft, d. i. 3 eenheden van de 4^e decimaal minder, dan deze volgens onze waarneming bij 10° bedraagt, zullen we alle door LANGLEY bolometrisch bepaalde indices met 3 eenheden van de 4^e decimaal vermeerderen om ze beter te doen correspondeeren met onze normaaltemperatuur.

In de derde kolom van onderstaande tabel zijn de hoeken van kleinste afwijking aangegeven, die voor een brekenden hoek $A = 59^{\circ} 52' 22''$ met de brekingsindices van de tweede kolom overeenkomen volgens de formule:

$$Dev. = 2 \text{ arc sin } (n \sin \frac{1}{2} A) - A.$$

Golflengte	Brekingsindex	Deviatie minima
λD 0,589	1,54451	$40^{\circ} 58' 23''$
$2 \times \lambda D$ 1,178	1,5304	$39^{\circ} 42',8$
$3 \times \lambda D$ 1,767	1,5275	$39^{\circ} 27',3$
$4 \times \lambda D$ 2,356	1,5257	$39^{\circ} 17',9$
$5 \times \lambda D$ 2,945	1,5246	$39^{\circ} 12',1$
$6 \times \lambda D$ 3,534	1,5230	$39^{\circ} 3',7$
$7 \times \lambda D$ 4,123	1,5218	$38^{\circ} 57',3$
$8 \times \lambda D$ 4,712	1,5204	$38^{\circ} 50'$
$9 \times \lambda D$ 5,301	1,5189	$38^{\circ} 42',1$

* *Arch. Néerl.* XXII, p. 335. — „Die Licht- und Wärmestrahlung“ u. s. w., S. 43.

Met behulp van deze tabel is de voor ons prisma geldende dispersiekromme geteekend. (Pl. I fig. 1). Voorbij $38^{\circ} 40'$ is zij natuurlijk geheel onzeker; we hebben haar laten overgaan in eene rechte lijn, welke onderstelling door LANGLEY voor het oogenblik als de meest waarschijnlijke wordt beschouwd.

De dispersiekromme kan dienen om voor de verschillende punten der in de volgende bladzijden beschreven absorptiespectra na te gaan, hoe groot aldaar vermoedelijk de golflengte is. In de tabellen der waarnemingen lieten we die golflengten achterwege ten einde onze opgaven niet noodeloos te verbinden aan eene mogelijke onjuistheid van de dispersiekromme.

ONDERZOEK NAAR HET BESTAAN EENER SELECTIEVE TERUGKAATSING VAN WARMTESTRALLEN.

Wanneer van een stof het absorptievermogen moet worden bepaald, vergenoegt men zich meestal met het onderling vergelijken van de invallende en de doorgelaten straling, terwijl dan voor het verlies door terugkaatsing een correctie wordt in rekening gebracht.

Maar het is niet bewezen, dat deze correctie voor alle stralensoorten dezelfde mag zijn. Evenals de stoffen met oppervlaktekleur sommige lichtsoorten veel sterker reflecteeren dan andere, zou het mogelijk wezen, dat ook in het warmtespectrum een sterksprekende selectieve terugkaatsing plaats vond.

Alle lichamen, die voor lichtstralen selectieve reflexie vertoonen, bezitten volgens KUNDT anomale dispersie en zeer sterke absorptiebanden. Het omgekeerde gaat niet door. WINKELMANN toch nam waar* dat sterk gekleurd uraanglas ondanks zijn krachtige absorptiebanden en anomale dispersie, toch geen selectieve terugkaatsing gaf.

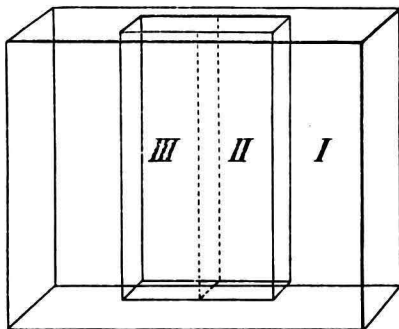
Daarom is het noodig ook voor het warmtespectrum te onderzoeken, of de ongelijke verzwakking, die de verschillende stralensoorten bij het passeeren eener absorbeerende stof ondergaan, uitsluitend is toe te schrijven aan selectieve absorptie, dan wel of daarbij een rol wordt gespeeld door ongelijke terugkaatsing.

Ten einde eene mogelijke verscheidenheid van het reflexievermogen voor de bepaling der absorptie onschadelijk te maken schijnt het voldoende, voor iedere plaats van het spectrum de stof in twee lagen van verschillende dikte te onderzoeken. Het verlies door terugkaatsing is dan in beide gevallen hetzelfde; alle verschil in de doorgelaten

* A. WINKELMANN. Wied. Ann. XL, S. 661 (1890).

straling moet dus uitsluitend aan absorptie te danken zijn. Kent men behalve de in beide gevallen doorgelaten warmte ook nog de oorspronkelijke intensiteit, dan stellen deze drie gegevens bovendien in staat, het selectief reflexievermogen te bepalen.

Fig. 2.



Tot het uitvoeren van metingen volgens deze methode maakte ik gebruik van een absorptievat, vervaardigd uit een enkel stuk volkomen helder steenzout. Het vat had de gedaante van een parallelopipedum, $48 \times 38 \times 12,5$ mM. (fig. 2), welks vóór- en achtervlak gemakkelijk bij den aanvang van elke proevenreeks konden worden gepolijst. Daarin was een opening uit-

gevijld, $20 \times 35 \times 4,85$ mM. groot; vóór- en achterwand van deze werden eveneens gedurende het onderzoek herhaaldelijk met groote zorg gepolijst. Het bovenvlak was gedekt door een glasplaat, die bij de minder vluchtige stoffen los werd opgelegd (slechts door een zwakke veer tegen afschuiven beveiligd), bij de meer vluchtige daarentegen moest worden vast gekit. In de beide helften van de uitholling kon men zoutplaten van willekeurige dikte brengen en zoo de dikte van de te onderzoeken vloeistofflagen naar goedvinden kiezen.

Het absorptievat was geplaatst op de slede *E* (fig. 1). De waarnemer kon van zijne zitplaats uit, door aan de koorden te trekken, naar willekeur de plaatsen I, II en III voor de spleet van den spectrobolometer brengen, terwijl dan telkens de slede in den juiste stand werd vastgehouden door een veer met nok, vallende in behoorlijk aangebrachte inkepingen.

Er werden nu in het absorptievat gebracht twee platen van 4,50 mM. en 3,30 mM. dikte, zoodat vloeistofflagen van $d_1 = 0,35$ en $d_2 = 1,55$ mM. overbleven.

Stellen we, dat een monochromatische bundel van warmtestralen, wiens intensiteit *I* bedraagt op de plaatsen I (alleen steenzout), II (dunnere vloeistofflaag) en III (dikkere vloeistofflaag) respectievelijk uittreedt met de intensiteiten I_1 , I_2 en I_3 ; nemen we verder aan dat:

			aan een scheidingsvlak lucht-zout wordt teruggekaatst	p	$\%$
"	"	"	zout-lucht	"	"
"	"	"	zout-vloeistof	"	"
"	"	"	vloeistof-zout	"	"
				p'	$\%$
				q	$\%$
				q'	$\%$

en zij *a* de constante, die het absorptievermogen der vloeistof bepaalt volgens de vergelijking:

$$I_l = I_o e^{-al}$$

(I_o en I_l stellen daarbij de intensiteiten eens stralenbundels voor in 2 punten van de vloeistof, wier afstand in de richting der stralen l mM. bedraagt).

We vinden, als we de absorptie door het zout mogen verwaarloozen:

$$I_1 = I \left(1 - \frac{p}{100}\right) \left(1 - \frac{p'}{100}\right),$$

en wanneer we den bundel op zijn weg door de verschillende grensvlakken en media volgen, daarbij in aanmerking nemende, dat elk der beide vloeistoflagen d_1 en d_2 door de zoutplaten in 2 deelen van de dikte x en $d_1 - x$, y en $d_2 - y$ wordt gesplitst,

$$I_2 = I \left(1 - \frac{p}{100}\right) \left(1 - \frac{q}{100}\right) e^{-ax} \left(1 - \frac{q'}{100}\right) \left(1 - \frac{q}{100}\right) e^{-a(d_1-x)} \left(1 - \frac{q'}{100}\right) \left(1 - \frac{p'}{100}\right)$$

$$I_3 = I \left(1 - \frac{p}{100}\right) \left(1 - \frac{q}{100}\right) e^{-ay} \left(1 - \frac{q'}{100}\right) \left(1 - \frac{q}{100}\right) e^{-a(d_2-y)} \left(1 - \frac{q'}{100}\right) \left(1 - \frac{p'}{100}\right)$$

waaruit:

$$\frac{I_2}{I_3} = \frac{e^{-ad_1}}{e^{-ad_2}} = e^{a(d_2-d_1)}$$

$$a = \frac{1}{d_2 - d_1} \log. \text{ nat. } \frac{I_2}{I_3} \dots \dots \dots (1)$$

en verder

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{e^{ad_1}}{\left(1 - \frac{q}{100}\right)^2 \left(1 - \frac{q'}{100}\right)^2}$$

$$\left(1 - \frac{q}{100}\right) \left(1 - \frac{q'}{100}\right) = \sqrt[4]{\frac{I_2}{I_1}} \cdot e^{\frac{ad_1}{2}}$$

Aannemende dat $q' = q$, wordt dit

$$\left(1 - \frac{q}{100}\right) = \sqrt[4]{\frac{I_2}{I_1}} \cdot e^{\frac{ad_1}{4}}$$

$$q = 100 \left\{ 1 - \sqrt[4]{\frac{I_2}{I_1}} \cdot e^{\frac{ad_1}{4}} \right\} \dots \dots \dots (2)$$

Op deze wijze werd in de eerste plaats onderzocht zuivere amyloalcohol, in het pharmaceutisch laboratorium te Utrecht bereid. De waarnemingen, hierop betrekking hebbende, zijn eenigszins uitvoerig

medegedeeld ten einde de wijze van werken toe te lichten. Steeds werd eerst een bepaling gedaan van de warmte, doorgelaten door het steenzout alleen (I), dan door de dunnere (II), vervolgens door de dikkere vloeistoflaag (III) en eindelijk de waarnemingen II en I herhaald om geleidelijke verandering van de warmtebron te elimineren *. Elk dezer getallen is afgeleid uit 3 aflezingen: den neutralen stand (bij gedekte spleet), den stand bij bestraling, en weer den neutralen stand, welke laatste dan doorgaans een weinig veranderd is. Deze verplaatsing geschiedt echter in den regel zoo langzaam en gelijkmatig, dat het gemiddelde der beide aflezingen veilig mag worden beschouwd als de nulstand op het oogenblik van bestraling.

Onderstaande tabel heeft betrekking op waarnemingen van 19 Juni 1890 bij een temperatuur van 17° C; a en q zij berekend volgens de formules (1) en (2).

T A B E L I.

AMYLALCOHOL.

Kleinste Afwijking.	Uitwijking van den galvanometer bij de drie standen van het absorptievat.					Intensiteit der doorgelaten straling.			Absorptie coëfficiënt a	Reflexie coëffic. q
	I	II	III	II	I	I_1	I_2	I_3		
40°20'	119	115	112½	113½	116½	117½	114½	112½	0.0125	0.17
10'	205½	197	193	197	202½	204	197	193	0.0171	0.72
0'	377	360	354	361	375	376	360½	354	0.0155	0.94
39°50'	447	431	409	433	449	448	432	409	0.0456	0.50
40'	408½	372	328½	374	402	405½	373	328½	0.1059	1.10
30'	467½	402	269	400½	466½	467	401½	269	0.3332	0.81
20'	416	241½	105½	240	417	416½	240½	105½	0.6875	7.21
15'	322	99½	33	99	320	321	99½	33	0.9218	18.88
10'	546	64	20	62½	544	545	63½	20	0.9594	36.37
5'	398	19½	5½	19½	394	396	19½	5½	1.058	48.19
0'	553	55	7	56½	551	552	55½	7	1.729	34.14
38°55'	415	112½	9	112	415½	415½	112½	9	2.103	12.87
50'	401½	149	13½	150½	398	399½	149½	13½	2.006	6.29
45'	469½	185	18½	186½	467	468½	185½	18½	1.922	5.65
40'	422	184½	21½	186	426	424	185½	21½	1.795	4.44
35'	349	151½	17	150½	351½	350½	151	17	1.820	4.55
30'	317½	98½	10	96½	315½	316½	97½	10	1.898	11.63
20'	243	30	3	31	246	244½	30½	3	1.932	29.28
10'	157	5½	?	6	158	157½	5½			
0'	144	4	?	4	143	143½	4			

* Zie blz. 5.

Een dergelijke waarnemingsreeks werd verricht voor propylalcohol, met het volgend resultaat:

T A B E L II.

PROPYLALCOHOL.

Kleinste afwijking.	α	q	Kleinste afwijking.	α	q
40° 10'	0.0238	0.17	39° 5'	1.0033	53.38
0'	0.0342	0.25	0'	1.984	41.08
39° 50'	0.0389	0.52	38° 55'	2.411	19.07
40'	0.1300	2.69	50'	2.589	11.99
30'	0.3921	1.21	45'	2.580	9.23
20'	0.7952	7.97	40'	1.631	14.42
15'	1.0024	18.62	35'	2.556	7.31
10'	0.9351	38.13	30'	2.604	18.73

De aanwezigheid eener sterksprekende selectieve terugkaatsing, waarvan het maximum gelegen is bij ongeveer 39°5' voor beide alcoholen, schijnt hiermede bewezen te zijn.

En toch is dit besluit aan gegronnen twijfel onderhevig zoodra we letten op den enormen invloed, dien eene betrekkelijk geringe *diffusie* der warmtestralen op de gevonden getallen kan hebben uitgeoefend. Want nemen we voor een oogenblik aan dat bijv. bij 39°5' het groote verschil tusschen I_1 en I_2 uitsluitend een gevolg van absorptie was, dan zou α daar een zoo groote waarde bezitten, dat er voor I_3 (d. i. de intensiteit na 't passeeren van een ruim 4 maal dikkere laag) geen meetbaar bedrag overbleef. Maar zelfs indien I_3 absoluut = 0 behoorde te zijn, kan men toch moeilijk verwachten, dat het bolometerreepje op de bedoelde plaats van het spectrum geen temperatuursverhooging zou ondergaan, daar het steeds blootgesteld blijft aan *diffuse* straling. Vooral zal deze zich doen gevoelen wanneer op korten afstand van het absorptiegebied de doorgelaten straling vrij aanzienlijk is, zooals hier bijv. bij 39° 20' en verder naar het rood. Reeds bij het gebruik van glazen prisma's en lenzen in de gewone spectroscopie kan de diffuse straling hinderlijk zijn; hoeveel te meer is dit te verwachten wanneer men te doen heeft met een optisch stelsel van steenzout. Dit materiaal toch laat zich nooit zoo volkomen polijsten als glas, terwijl bovendien de oppervlakte bij blootstelling aan de atmosfeer veel kans heeft om met een aanslag van vocht te worden bedekt en zulk een vochtlaag niet verdwijnt zonder sporen (etsfiguren) achter te laten. Kleine oneffenheden geven ter-

stond diffusie en daarvan zou dus de waargenomen uitwijking van $5\frac{1}{2}$ schaaldeeltje zeer goed het gevolg kunnen zijn.

Het is duidelijk, dat door deze omstandigheid de berekende waarden van a en q zeer weinig vertrouwen verdienen en we hebben dus hier een treffend voorbeeld van eene schijnbaar volkomen juiste methode, die door een betrekkelijk geringe fout in de instrumenten geheel onbruikbaar wordt. Hoe sterksprekend dan ook in deze proeven een selectieve reflexie voor den dag scheen te treden, toch was het noodig een anderen weg te kiezen om het al of niet bestaan van dit verschijnsel te constateeren.

Volgens vergel. (1), blz. 10 kon men, indien er geen diffusie in het spel ware, uit I_2 en I_3 onmiddellijk de absorptie afleiden, daar de reflexen, als in beide gevallen aan elkaar gelijk, waren geëlimineerd. Evenzoo moet het nu mogelijk zijn, in twee gevallen de *absorptie* gelijk te maken, doch eenerzijds een paar reflexievlakken meer in te voegen. Daartoe is het slechts noodig, bij II een enkele zoutplaat in de vloeistof te dompelen, bij III 2 zoutplaten achter elkaar, die te zamen met de enkele plaat gelijke dikte hebben. Dan zal, indien het vat op beide plaatsen even wijd is, de vloeistoflaag bij II en III even dik zijn, doch bij II zijn 4 grensvlakken tusschen vloeistof en zout, bij III zijn er 6. Vindt men dan, dat I_3 voor sommige stralensoorten aanmerkelijk kleiner is dan I_2 , zoo valt het bestaan eener selectieve terugkaatsing niet te loochenen, want door diffusie kunnen dergelijke verschillen nu niet in het leven worden geroepen.

De volgende uitkomsten werden verkregen met amylalcohol. Onder I_2 vindt men weer de gemiddelden van 2 waarnemingen, waarvan een vóór en een na de corresponderende bepaling van I_3 werd verricht.

Kleinste afwijking.	I_2	I_3	%
39°40'	370	372	
30'	486	489	0,6
20'	347	355	2,2
15'	149	153	2,6
10'	173	180	3,6
5'	88,5	94	6
0'	169,5	176,5	4
39°55'	226	234	3,5
50'	258,5	267	3,2
45'	237	244	2,9

Hieruit blijkt, dat van eene sterke selectieve reflexie geen sprake is. Nergens is I_3 kleiner dan I_2 ; ja zelfs heeft overal het omgekeerde plaats: I_2 is zooveel % kleiner dan I_3 als aangegeven is in de 4e kolom. Dit kan een gevolg zijn van de omstandigheid, dat de vloeistoflaag bij III een weinig dikker is geweest dan bij II en dus de absorptie aanzienlijker. Inderdaad komt de gang der getallen in de 4e kolom overeen met den loop der absorptie, zooals die later zal worden opgegeven.

Het was zeer moeilijk, bij het uit één stuk vervaardigde absorptievat te bereiken, dat de uitholling overal even wijd was. Gemiddeld bedroeg de wijdte 4,87 m.M.; de dikte der zoutplaten was 4,70 m.M., dus er bleef voor de vloeistof slechts 0,17 m.M. over. Een laag van deze dikte nu absorbeert, volgens later te vermelden proeven, reeds meer dan 90 % van stralen, wier afwijkingshoek in het steenzoutprisma $39^\circ 5'$ is; er behoeft dus slechts een uiterst gering verschil in dikte tusschen de beide vloeistoflagen te zijn geweest om het verschil van 6 % in de doorgelaten warmte te verklaren.

Ik heb er niet verder naar gestreefd, de absorbeerende lagen rigoureuus aan elkaar gelijk te maken en zoo te onderzoeken, of het verlies door terugkaatsing inderdaad volkomen gelijk is voor alle golfengten; mijn hoofddoel was voorloopig, het *selectief absorptievermogen* te leeren kennen en te weten, in hoeverre de gewone bepaling daarvan kon worden gestoord door selectieve terugkaatsing. Door de beschreven waarnemingen nu is 1°. de invloed der diffuse straling in het licht gesteld en 2°. voldoende gebleken, dat althans bij amyralcohol eene selectieve terugkaatsing, zoo ze al bestaat, tegenover de absorptie geheel op den achtergrond treedt, en dat deze stof dus voor warmtestralen geen „oppervlaktekleur” vertoont.

ABSORPTIESPECTRA.

Indien bij het passeeren van de scheidingsvlakken vloeistof-zout de wetten van FRESNEL ook voor warmtestralen blijven gelden, zal bij loodrechten inval de intensiteit van den teruggekaatste straal, uitgedrukt in de sterkte van den opvallenden straal, bedragen :

$$\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

waarbij n de relatieve brekingscoëfficiënt is van vloeistof en zout. Waar deze weinig van de eenheid verschilt, is derhalve de teruggekaatste warmte uiterst gering en kan men, door met elkander te vergelijken de warmte, doorgelaten op de plaats I en op de plaats II van het absorptievat, vrij nauwkeurig het absorptievermogen van

de vloeistof bepalen. Deze methode verdient de voorkeur boven het vergelijken van de plaatsen II en III (als zich daar zoutplaten van verschillende dikte bevinden); want hoewel in dat geval de reflexen zijn geëlimineerd, is in gedeelten van het spectrum, waar sterke absorptie plaats heeft, de intensiteit van de doorgelaten straling dan voor *beide* lagen zóó gering, dat bijkomende diffuse straling op de verhouding $\frac{I_2}{I_3}$ aanzienlijken invloed uitoefent.

Daarom werd bij de volgende waarnemingen bijna altijd gewerkt met een enkele zoutplaat in II en een dubbele van gelijke dikte in III; het absorptievermogen kon dan worden afgeleid uit de intensiteiten der doorgelaten stralen bij I en II, terwijl nu en dan een meting bij III werd verricht (vooral op plaatsen, waar I_2 veel van I_1 verschilde) om te zien, in hoeverre het warmteverlies soms een gevolg was van terugkaatsing. Voor alle onderzochte vloeistoffen bleek steeds I_3 nagenoeg gelijk te zijn aan I_2 , zoodat aanmerkelijke terugkaatsing nergens werd geconstateerd.

De verstrooiing der warmtestralen blijft intusschen ook bij deze methode eene storende omstandigheid met welke uiterst moeilijk rekening te houden is. Als men den spectrometer instelt op de lijn D en sterk natriumlicht voor de spleet plaatst, ziet men wel is waar een scherp begrensd beeld van de spleet, doch ter weerszijde daarvan is een monochromatische, gelijkmatig afnemende lichtglans, welke, hoewel zwak, toch over een breedte van 10' tot 20' zichtbaar kan zijn, al naar gelang van de intensiteit des hoofdbundels en van den graad van volkomenheid der gepolijste oppervlakten. Een dergelijke diffusie ondergaat natuurlijk elke stralensoort van een polychromatischen bundel, en daardoor wordt de verstrooide warmte op zeer ingewikkelde wijze over het spectrum verdeeld.

Minder hinderlijk zou de diffusie zijn, wanneer men kon beschikken over een warmtebron, die alle stralensoorten in gelijke mate uitzond. Van dit ideale geval blijft men steeds zeer ver verwijderd, doch men komt het iets nader indien men de straling bezigt van een vast lichaam op niet al te hooge temperatuur, dan bij het gebruik van een gasvormige warmtebron, zooals een vlam *). Het door mij gebruikte zwakke kalklicht had zijn uitstralingsmaximum bij omstreeks $39^\circ 25'$ ($\lambda < 2\mu$) †), terwijl van alle onderzochte absorp-

*) Vergel.: „Die Licht- und Wärmestrahlung verbr. Gase.” S. 74.

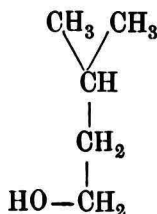
†) De getallen, in de verschillende tabellen onder I_1 aangegeven, stellen geenszins het uitstralingsspectrum van het gloeiend kalkprisma voor; zij zijn niet onderling vergelijkbaar, daar de wijde van de spleet binnen de grenzen $\frac{1}{3}$ en $\frac{1}{30}$ mM. telkens veranderd werd om behoorlijke uitwijkingen van den galvanometer te verkrijgen.

tiespectra de maxima eene grootere golflengte bezitten. De spectra liggen dus alle in een gebied, waar zich de storing der diffusie, ruw gesproken, in afnemende mate doet gevoelen naarmate de golflengte grooter wordt.

In het algemeen zal de invloed van de verstrooiing op de absorptiespectra eene *nivelleerende* zijn. Er bestaat grooter waarschijnlijkheid, dat essentiele onregelmatigheden daardoor worden verborgen, dan dat valsche verheffingen worden te voorschijn geroepen. Daarom mag men de eigenaardige golvingen der navolgende kromme lijnen inderdaad aan selectieve absorptie toeschrijven; doch daar de diffusie (vooral aan de grenzen van een absorptiegebied) constante fouten kan geven van eenige procenten, is de mogelijkheid niet uitgesloten, dat dientengevolge sommige maxima zelfs eene kleine verplaatsing schijnen te hebben ondergaan. Slechts door het prisma en de lenzen optisch meer volkomen te maken, zou men deze onzekerheid kunnen verminderen.

Amylalcohol.

De voor het onderzoek gebezigde zuivere amylicalcohol (uit het pharmaceutisch laboratorium der Universiteit te Utrecht) had tot hoofdbestanddeel primaire α isoamylicalcohol:



doch was vermoedelijk niet geheel vrij van isomeren.

Daar de vloeistof weinig vluchtig is, kon de dekplaat los op het absorptievat worden gelegd, zoodat de mogelijkheid van verontreiniging met eenig kitmiddel was buitengesloten.

De aan het hoofd der tabel opgegeven waarden voor de dikte der lagen gelden slechts bij benadering, niet alleen in dit geval, maar ook bij alle verder te vermelden reeksen. Want tengevolge van het herhaald polijsten, dat in den loop van het gansche onderzoek (Juni—October 1890) zeker wel honderd maal moest geschieden, bleven de binnenwanden van het absorptievat niet volkomen evenwijdig en plat, zoodat men slechts van eene *gemiddelde* wijdte kan spreken, die telkens door schatting werd bepaald. Hoewel de onzekerheid daarbij nauwelijks

enkele honderdsten van een m.M. bedroeg was het dus niet mogelijk, met behulp van onze gegevens de absorptiewet te verifiëren*. Maar hierin bestond dan ook niet het doel, waarmede 2 lagen van verschillende dikte aan de proef werden onderworpen; de tweede reeks is enkele maanden na de eerste verricht, bij eene andere temperatuur, en diende slechts ter controle.

T A B E L III.

AMYLALCOHOL.

Kleinste afwijking.	Dikte der laag 0.85 mM.			Dikte der laag 0.24 mM.		
	I_1	I_2	Absorptie.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 20'	117.75	114.25	3 %	30.5	29.5	3.3 %
10'	204	197	3.4	57.25	56	2.2
0'	376	360.5	4.1	122.75	118	3.9
30° 50'	448	432	3.6	256.5	251	2.1
40'	405.25	378	8.0	335.5	323	3.7
30'	467	401.25	14.0	339	300	11.5
20'	416.5	240.75	42.2	344	241	30.0
15'	321	99.75	68.9	252.25	104	58.8
10'	545	63.25	88.4	205.25	32.5	84.2
5'	396	19.5	95.1	290	19	93.5
0'	552	55.75	89.9	242.5	44	81.9
38° 55'	415.25	112.25	72.9	192.25	84	56.3
50'	399.75	149.75	62.5	194.25	110	43.4
45'	468.25	185.75	60.3	173.5	102	41.2
40'	424	185.25	56.3	345.5	218	36.9
35'	350.25	151	56.9	302	185.5	38.6
30'	316.5	97.5	69.2	219.5	105	52.2
25'				167.5	38	77.4
20'	244.5	30.5	87.5	178.5	43	76.0
15'				109.25	19.5	82.2
10'	175.5	5.75	96.3	114.25	5	95.7
0'	143.5	4	97.2	107	3	97.2
37° 50'				88	P	100
40'				67.5	P	100
30'				53	P	100

Bij beschouwing van de graphische voorstelling der resultaten

* Ook de voor beide gevallen ongelijke invloed der diffusie zou dit trouwens onmogelijk hebben gemaakt.

(Pl. I fig. 2) blijkt nu, dat de twee absorptiekrommen elkaar in alle bijzonderheden volgen. Het hoofdmaximum bij $39^{\circ} 5'$ valt voor beide lijnen volkomen samen, ook de uitbuiging bij $38^{\circ} 45'$.

Dat het maximum, gelegen in de tweede reeks bij $38^{\circ} 25'$, niet voorkomt bij de andere kromme is een gevolg van de omstandigheid, dat bij de vroegere bepaling de plaats $38^{\circ} 25'$, zoowel als $38^{\circ} 15'$, was overgeslagen.

Butylalcohol.

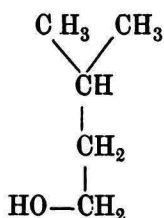
In lagen van gelijke dikte en bij nagenoeg dezelfde temperatuur ($17,5$ en 17°) werden onderzocht *normale* en *iso*-butylalcohol, beide afkomstig uit de fabriek van SCHUCHARDT in Görlitz en afgeleverd als zeer zuiver.

T A B E L IV.

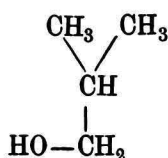
BUTYLALCOHOL.

Kleinste afwijking.	Normale ; $d = 0.23$ mM.			Iso- ; $d = 0.23$ mM.		
	I_1	I_2	Absorptie.	I_1	I_2	Absorptie.
$40^{\circ} 10'$	265	250.5	5.5 %	100	98	2 %
0'	333	315	5.4	180.5	173	4.1
$39^{\circ} 50'$	315	299	5.1	{ 326	312.5	4.1 }
40'	338.25	312	7.7	{ 136	131	3.7 }
30'	259	227	12.3	239	227	5.0
20'	224.25	155	30.8	379	338	10.8
15'	377	193	48.8	403	271	32.8
10'	302.75	47.5	84.3	{ 335	134	60.0 }
5'	313.5	16.5	94.8	{ 411.5	158	61.5 }
0'	284	48	83.2	{ 319	33.5	89.5 }
$38^{\circ} 55'$	221.25	96.5	56.4	{ 382	41	89.3 }
50'	221.25	126	43.0	253.5	12	95.3
45'	200.5	116	41.9	{ 208.5	29	86.1 }
40'	187.25	109	41.8	{ 293.5	49	83.5 }
35'	154	88	41.8	214	86	59.8
30'	199.5	65.5	67.2	200	112.5	43.7
25'	131.5	43.5	67.0	417.25	242.5	41.9
20'	145.5	40.5	72.2	373	233.5	37.4
15'	95.25	14	85.3	309.5	185	40.2
10'	102.75	5	95.2	220.5	108.5	50.8
0'	95	3	96.8	172.5	58	66.5
$37^{\circ} 50'$	81.5	?	100	176.5	49.5	72.0
40'	72	?	100	107	17.5	83.6
				100	5.5	95.0
				100.25	3	97

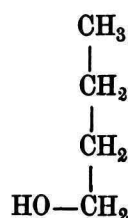
De waarnemingen werden nog voortgezet tot $36^{\circ} 30'$; voorbij $37^{\circ} 50'$ bleef de doorgelaten warmte onmerkbaar. Wij zien (Pl. II fig. 1) dat beide absorptiekrommen in hoofdtrekken overeenstemmen met die van amylalcohol; dat althans het voorname maximum bij $39^{\circ} 5'$ voor de drie vloeistoffen binnen de grenzen der waarnemingsfouten volkomen op dezelfde plaats gelegen is. Verder verdient opgemerkt te worden, dat het spectrum van *iso*-butylalcohol zelfs in bijzonderheden groote gelijkenis vertoont met dat van onzen *iso*-amylalcohol. In beide komt eene verheffing voor bij $38^{\circ} 45'$ en ook het maximum bij $38^{\circ} 25'$ vindt men, hoewel minder scherp geteekend, bij isobutylalcohol terug. De absorptiekromme van den normalen butylalcohol wijkt echter in de bijzonderheden zeer merkbaar af, daar deze een maximum bezit bij $38^{\circ} 30'$. Ter onderlinge vergelijking mogen hier den structuurformulen dezer drie alcoholen in herinnering worden gebracht.

Prim. α . isoamylalc.

Isobutylalc.



Normale butylalc.



Propylalcohol.

De gebezigde propylalcohol was afkomstig uit 't pharmaceutisch laboratorium te Utrecht en gold voor zuiver.

Onlangs bleek mij echter, bij eene kookpuntbepaling van een restant der onderzochte vloeistof, dat het koken aanving bij 92° , dat de temp. vervolgens steeg en constant bleef bij 97° . Daar isopropylalcohol kookt bij 85° , normale prop. alc. bij 97° , hadden we dus wellicht te doen met een mengsel van deze beide isomeren.

Tabel V bevat de uitkomsten, met deze vloeistof verkregen.

De beide absorptiekrommen (Pl. II fig. 2), die de twee met een tussenruimte van drie maanden verrichte waarnemingsreeksen graphisch voorstellen, zijn weder onderling geheel in overeenstemming, behoudens de plaats $38^{\circ} 25'$ waar, evenals bij den amylalcohol, de waarneming in de eerste reeks was verzuimd. En bij vergelijking met de spectra der andere alcoholen valt de volkomen coïncidentie in het oog van het hoofdmaximum bij $39^{\circ} 5'$, evenals de aanwezigheid van een maximum bij $38^{\circ} 25'$; doch de inzinking tusschen deze

beide is veel minder diep dan het geval was bij butyl- en amylalcohol' hoewel de dünnere vloeistoflaag voor die drie gevallen niet noemenswaard in dikte verschilde.

T A B E L V.

PROPYLALCOHOL.

Kleinste afwijking.	$d = 0.35 \text{ mM.}$			$d = 0.24 \text{ mM.}$		
	I_1	I_2	Absorptie.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 20'	125	122	2.4	49.5	48	3.0 %
10'	251	247.25	1.5	88.75	86	3.1
0'	432.5	423	2.2	146.5	143	2.4
39° 50'	351.5	339.5	3.4	265.75	260	2.2
40'	291.5	270	7.3	477.5	454	5.0
30'	388	321	17.2	303.75	266.5	12.3
	439.25	364	17.1			
20'	361.5	194.75	46.1	290	189	34.8
15'	495.5	151.5	69.4	236.75	87.5	63.1
10'	411	43	89.5	314.5	36.5	88.5
5'	303.5	10	96.7	241.5	10	95.9
0'	416.25	25	94.0	189	22	88.4
38° 55'	344.5	62.5	81.8	340	98.5	71.1
50'	327	77.25	76.4	336.75	125.5	62.7
45'	461.5	126	72.7	299	125	58.2
40'	427.5	127.5	70.2	374.5	159	57.5
35'	365.5	107.5	70.6	267.5	119.5	55.4
32'5				221.25	101	54.5
30'	266.25	45.5	82.9	268.25	111	58.7
25'				225	72	68.0
20'	207.5	10	95.2	171.25	17.5	89.8
15'				221.25	24	89.3
10'	132.5	3.5	97.7	134.25	10.5	92.2
0'				139	3	97.9
				103	?	100

Aethylalcohol.

Nadat de voor het onderzoek bestemde alcohol geruimen tijd met uitgegloeid kopersulphaat was geschud en het poeder bezonken, werd snel eene zekere hoeveelheid in het absorptievat gebracht en de sluitplaat daarop vastgekleefd met een zeer dunne laag was en vaseline. Daarbij werd zorg gedragen, dat de vloeistof met dit afsluitmiddel niet in aanraking kwam.

* Waar dubbele waarnemingen zijn aangegeven, geschieden deze steeds ter controle nadat op nieuw op die plaatsen van het spectrum was ingesteld, vaak zelfs op een anderen dag, dus met nieuwe vulling.

T A B E L VI.

AETHYLALCOHOL.

Kleinste Afwijking.	$d = 0.35$ mM.			$d = 0.20$ mM.		
	I_1	I_2	Absorptie.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 20'	185	179.5	3 %			
10'	371.5	366	1.5			
0'	237.5	224	5.7			
39° 50'	430.5	417	3.1	345.5	338.5	2.1 %
40'	{ 439 323	{ 406 301	{ 7.5 6.8 }	354	341	3.7
30'	{ 460 482	{ 380.5 398	{ 17.3 17.4 }	473.25	423.5	10.5
20'	{ 419 504.5	{ 228 263	{ 45.6 47.8 }	460.5	342	25.7
15'	314.5	86.5	72.5	338	170	49.7
10'	503	45.5	91.0	237.5	47	83.8
5'	379.5	14	96.3	362.5	22	94.0
0'	304	17	94.4	278.75	37	86.5
38° 55'	366.5	65.5	82.1	313.75	117	63.0
50'	367	91.5	75.0	333.25	181.5	45.6
45'	446	143.5	66.7	292.25	185.5	36.6
40'	419	101	75.9	262	132	49.7
35'	357.5	95	73.4	218	126	42.2
30'	272	41	84.9	244	112	54.1
25'				185	54	70.9
20'	210	10.5	95.0	194	50.5	74.0
10'				116	8	93.2
0'	125	2	98.4	109.5	3.5	96.9
37° 50'				94.5	1	99
40'				74	3	96
30'				63	6	90.6 (?)

Ook de absorptiekromme van aethylalcohol (Pl. III fig. 1) ver-
toont dus het eerste hoofdmaximum bij 39° 5' en eene uitbuiging
bij 38° 25'; doch bovendien vinden we hier eene duidelijke verhef-
fing bij 38° 40', die we in het spectrum der andere alcoholen te
vergeefs zoeken. Of de kleine uitbuiging bij 40° 0' inderdaad aan
het spectrum van aethylalcohol eigen is, is twijfelachtig. Het kalk-
licht is namelijk in den eersten tijd na het ontsteken het meest
veranderlijk; vooral in het gedeelte van het donkere spectrum, dat
nabij het rood gelegen is; en daar ik bij het doorloopen van het

spectrum steeds aan den kant der sterkst gebroken stralen begon, heerschte daar vaak eenige onzekerheid in de bepalingen.

Methylalcohol.

Het onderzoek van dit lichaam stuitte herhaaldelijk af op een eigenaardig bezwaar. Hoewel de vloeistof was afgeleverd als „volkomen water- en acetonvrij”, zag men op de zoutoppervlakten, die er mede in aanraking kwamen, terstond geheel ondoorzichtige, matte vlekken verschijnen, vooral op die plaatsen, welke nabij het aan de lucht blootgestelde oppervlak der vloeistof gelegen waren. Deze matte vlekken schenen een half ingedrongen neerslag te zijn, te oordeelen naar het langdurig polijsten dat noodig was om ze te verwijderen. Verschillende pogingen om het ontstaan der vlekken te beletten mochten niet tot het gewenschte doel voeren; maar het bleek, dat de matgeworden plaatsen na verloop van korten tijd zich niet meer uitbreidden en dat de storende invloed, wat hij ook geweest moge zijn, dus vrij spoedig uitgeput raakte. Dit gaf aanleiding om den alcohol met fijngestooten zout te schudden; de zoo behandelde vloeistof liet de wanden van het absorptievat nu ook werkelijk onaangetast.

Wederom werd was met vaseline als afsluitmiddel gebruikt.

T A B E L VII.

METHYLALCOHOL. $d = 0.25$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking	I_1	I_2	Absorptie.
40° 20'	71.25	68	4.6 %	38° 55'	218	56.5	74.1 °
0'	167.5	163.5	2.4	50'	{ 217.25	73	66.3 }
39° 50'	291.5	283	2.9	47½'	{ 343	115.5	66.4 }
40'	331.25	310	6.4	45'	258.25	82	68.2
30'	370	313	15.4	42½'	317.75	96	69.8
25'	433.5	340	21.6	40'	305.5	120.5	60.6
20'	{ 282.5	165	41.6 }	35'	295	131	55.6
	{ 369.5	219	40.9 }	30'	257.25	99	61.5
	{ 283	163.5	42.2 }	25'	192.5	48	75.1
17½'	{ 288.25	113.5	52.4 }	20'	182.75	19.5	89.5
15'	{ 419.75	209	50.3 }	15'	179.25	7.5	95.8
	463.25	154.5	66.7	10'	114.5	2.5	97.9
10'	423.5	43.5	89.8	5'	110	1	99.2
5'	329.5	12.5	96.3	0'	102	?	100
0'	262.75	16	33.9				

Wij zien, dat ook hier weer bij 39°5' een voornaam absorptie-maximum gelegen is, maar in tegenstelling met hetgeen de andere

alcoholen vertoonen, bezit de absorptiekromme van methylalcohol een maximum bij $38^{\circ}46'$. (Pl. III fig. 2).

Een geleidelijke verandering in de spectra der alcoholen wanneer men afdaalt van de hoogere termen der reeks tot de lagere valt niet met zekerheid aan te wijzen. Het sterke maximum bij omstreeks $39^{\circ}5'$ komt bij alle zonder onderscheid voor; indien er sprake is van eene verschuiving daarvan, zoo kan deze nauwelijks 1' bedragen en zou dan (volgens de graphische voorstellingen) moeten plaats hebben naar den kant der grootere golfengten. Verder schijnt het totale bedrag der absorptie, bij gelijke dikte der vloeistoflaag, toe te nemen naarmate men daalt in de reeks. Wellicht staat dit (bij lichamen, die overigens zoo na aan elkander verwant zijn) in verband met de toeneming van het aantal moleculen, in de volume-eenheid aanwezig.

Op welke wijze echter de ligging van de kleinere absorptiemaxima samenhangt met den moleculairen bouw der alcoholen kan niet worden beslist alvorens een uitvoerig spectrometrisch onderzoek zal zijn verricht van talrijke volkomen zuivere verbindingen met bekende structuurformulen.

Aetylaether.

„Zuivere” aether uit den handel werd met uitgegloeid chloorcalcium geschud, gedestilleerd en daarna terstond in het absorptievat gebracht.

T A B E L VIII.
AETHYLAETHER. $d = 0.23$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I	Absorptie.
$40^{\circ} 10'$	109.5	104.5	4.6 %	$38^{\circ} 40'$	361.25	202.5	44.0 %
0'	438	395	8.8	35'	295.75	229	22.6
$39^{\circ} 55'$	{ 332.5	300	9.8	30'	223.5	165	26.2
	{ 323	293	9.3	25'	171.75	125	27.2
50'	356	335	5.9	20'	176.75	115.5	34.6
45'	342	324.5	5.1	15'	112.5	50	55.5
40'	396	360	9.1	10'	111	10.5	90.6
35'	362	333.5	7.9	5'	109.5	4	96.4
30'	{ 307.5	286.5	6.8	0'	100	6	94.0
	{ 333	312.5	6.2	$37^{\circ} 55'$	96	4.5	95.8
20'	260	196	24.6	50'	88.75	12.5	86.0
15'	195.75	138.5	29.0	45'	80.25	7	91.3
10'	532.75	284	46.7	40'	71.5	15	79
5'	395	90	77.2	35'	64	12.25	81
0'	313	142.5	54.5	30'	61.5	4	93.5
$38^{\circ} 55'$	{ 237.5	140.5	40.8	10'	54	?	100
	{ 232	135	41.8				
50'	322.25	210.5	34.7				
45'	282.75	189.5	33.0				

De naar deze tabel geconstrueerde absorptiekromme (Pl. IV fig. 1) wijkt in gedaante veel meer af van de krommen der alcoholen, dan deze laatste onderling verschillen. En toch is aether met één lid uit de reeks, den butylalcohol, volkomen isomeer. Hieruit blijkt wederom duidelijk, wat ook reeds uit de beschouwing van de spectra der beide butylalcoholen volgde, dat het absorptievermogen voor warmtestralen — en dus de aard der moleculaire bewegingen — niet uitsluitend wordt bepaald door den chemischen aard van de atomen, waaruit de moleculen zijn opgebouwd, maar evenzeer afhankelijk is van de wijze waarop de atomen in de moleculen gerangschikt zijn, van de structuur.

Opmerkelijk is het, dat we hier het maximum bij $39^{\circ}5'$, zij het dan ook met geringer intensiteit dan bij de alcoholen, terugvinden; evenzoo de sterke absorptie voorbij $38^{\circ}10'$, en dat bij $38^{\circ}40'$ zeer duidelijk dezelfde verheffing aanwezig is, die ook den *aethyl*alcohol kenmerkte.

De kleine golvingen vóór $39^{\circ}30'$ zijn om de vroeger (blz. 21) gemelde reden weer eenigszins twijfelachtig. Omdat echter dit gedeelte van het donkere spectrum nog zeer goed langs photographischen weg te bereiken is en op die wijze veel beter in bijzonderheden kan worden onderzocht, heb ik aldaar den meer standvastigen toestand van de warmtebron niet afgewacht. In het voor ons doel belangrijker deel van het absorptiespectrum, te beginnen bij $39^{\circ}30'$, verdienen de waarnemingen wederom meer vertrouwen.

Ook door ÅNGSTRÖM* is de selectieve absorptie van aether onderzocht. Hij vond voor aetherdamp de maxima:

$$\lambda = 3,45 \qquad \lambda = 5,53 - 5,92 \qquad \lambda = 9,89$$

terwijl de voornaamste der door ons waargenomen maxima volgens de dispersiekromme tot golflengte hebben:

$$\lambda = 3,45 \qquad \lambda = 5,58 \qquad \lambda = 8,55$$

De volmaakte overeenstemming van de eerste dezer banden, in een deel van het spectrum waar de dispersiekromme het minst onzeker is, doet vermoeden dat de plaats der maxima voor den damp en de vloeistof inderdaad niet verschilt. ÅNGSTRÖM echter vond, dat de eerste en de derde absorptieband van den vloeibaren aether ongeveer $4'$ meer naar het zichtbare deel van het spectrum gelegen waren, dan de corresponderende banden van den damp. Tot mijn

* l. c.

spijt ben ik nog niet in de gelegenheid geweest, naar de oorzaak van deze tegenstrijdigheid te zoeken door evenals ÅNGSTRÖM ook aetherdamp te onderwerpen aan de proef.

Aethylmercaptan.

Het onderzochte mercaptan was afkomstig van SCHUCHARDT. Aangezien deze vloeistof bij 36° kookt, is bij zomertemperatuur de dampspanning reeds vrij aanzienlijk, zoodat het eenige moeite kostte, het vocht geruimen tijd binnen het absorptievat besloten te houden. Dit mocht eerst gelukken nadat de bovenkant van het absorptievat volkomen vlak geslepen was tegen de dekplaat, terwijl bovendien een weinig was met vaseline als kitmiddel niet gemist kon worden. De zeer sterke, hoogst onaangename geur van mercaptan maakte het gemakkelijk, zich te overtuigen of de afsluiting al dan niet voldoende was. Vooral met het oog op dergelijke zeer vluchtige lichamen was het absorptievat uit één stuk vervaardigd.

T A B E L IX.

AETHYLMERCAPTAN. $d = 0.25$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 20'	140.25	138	1.6 %	38° 5'	114.5	3.5	97 %
10'	216.5	212	2.1	0'	{ 109	6	94.6
0'	385	378	1.8		{ 129.25	7.5	94.2
39° 50'	328	324	1.2	37° 55'	103.5	23	77.7
40'	271.5	264.5	2.6	52'5	111.5	28.5	74.5
30'	300	284	5.8	50'	96.75	19.5	79.9
20'	493	398.5	19.2	45'	87.75	3.5	96.0
15'	418	304.5	27.2	40'	75.5	4	94.7
10'	371.5	212.5	42.8	35'	72.75	20.5	71.8
5'	{ 293.5	109.25	62.8	30'	65.5	33.5	48.9
	{ 240	89.5	62.7	25'	58.75	36	38.8
2'5	{ 264.75	97	63.4	20'	111.75	65	41.8
	{ 214	80.5	62.4	15'	102.75	42	59.1
0'	{ 246.5	93	62.3	10'	{ 92.5	18.5	80.0
	{ 190	69.5	63.5		{ 103	21	79.6
38° 55'	{ 205	136.75	33.3	5'	94.25	12.5	86.8
	{ 305	200	34.4	0'	89.5	16	82.2
50'	211.5	162.5	28.2	36° 55'	79.25	20	74.8
45'	315	270.5	14.1	50'	76	25	67.1
40'	297.5	255.25	14.2	45'	71	24	66.2
35'	259.5	229.5	11.6	40'	66.25	14.5	78.1
30'	190	147	22.6	30'	57	4.5	92.2
25'	190.25	137	28.0	20'	49.25	16	67.5
20'	190.75	125	34.5	10'	43.5	20	54.0
15'	116.75	61	47.8				
10'	114.5	19	83.4				

T A B E L IX a.

AETYL MERCAPTAN. $d = 0.96$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
39° 5'	293.5	22	92.6 %	38° 55'	205	51.5	75.0 %
2'5	264.75	16.5	94.0	45'	315	165.5	47.5
0'	246.5	15	94.0	40'	297.5	161	46.0

Ondanks de groote overeenkomst in structuur tusschen aethylalcohol en aethylmercaptaan brengt de vervanging van zuurstof door zwavel blijkbaar sterke veranderingen te weeg in het absorptiespectrum. Wel stijgt de kromme van het mercaptaan wederom steil op tot 39° 5' (Pl. IV fig. 2), doch het maximum ligt iets verder en de intensiteit van den absorptieband is geringer dan bij den alcohol. Te oordeelen naar de steilere helling aan de zijde der grootere golflengten heeft het intusschen den schijn alsof een tweede, zwakke verheffing met den top bij 39° 0' het hoofdmaximum bij 39° 5' aan eenen kant versterkt. Enkele waarnemingen met een dikkere vloeistoflaag, in dit gedeelte van het spectrum verricht, zijn met deze opvatting niet in tegenspraak. We schijnen dus inderdaad den karakteristieken absorptieband der alcoholen en van aether hier terug te vinden. Verder is de inzinking tusschen 39° en 38° aanmerkelijk dieper dan bij gewonen alcohol; van het maximum bij 38° 40' is slechts een flauwe aanduiding aanwezig; bij 38° 5' is, evenals bij aether en de alcoholen wederom een gebied van sterke absorptie; doch voor stralen van grootere golflengte is het mercaptaan veel meer diathermaan dan de reeds behandelde stoffen, ofschoon nog 3 sterke absorptiebanden in dat deel van het spectrum werden aangetoond.

Hexaan (normaal dipropyl.)

Terwijl de voorgaande lichamen uit 3 elementen waren opgebouwd, hebben we hier te doen met een zuivere koolwaterstof, welke niettemin met de andere stoffen scheikundig nauw verwant is. De vloeistof was afkomstig van SCHUCHARDT.

In hoofdtrekken vertoont de naar tabel X geconstrueerde absorptiekromme (Pl. V. fig. 1) weer gelijkenis met de voorafgaande. De maxima bij 39°5' en 38°5' zijn aanwezig; maar de inzinking daartusschen is dieper dan bij de zuurstofhoudende verbindingen, ja

zelfs dan bij het mercaptaan; en voorbij het tweede hoofdmaximum is de absorptie zeer veel geringer.

T A B E L X.
NORMAAL DIPROPYL $d = 0.20$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 20'	94.5	92	2.6 °	38° 0'	{ 100	16	84.0 } %
10'	163	160	1.8 °		{ 98	14	85.7 }
0'	309.5	305	1.4	37° 55'	{ 95	18	81.0 }
39° 50'	296.5	294	0.8		{ 94.25	19.5	79.3 }
40'	341.5	333	2.5	50'	{ 87.75	37	58.0 }
30'	421.5	400	5.1		{ 74.5	30.5	59.0 }
25'	289.5	261	9.9	45'	{ 78.75	37	53.0 }
20'	{ 369	288	22.0 }	40'	{ 71.5	36	49.6 }
	{ 353.5	274	22.5 }		{ 94.5	47.5	49.7 }
15'	{ 510.5	400	21.7 }	35'	{ 64	39.5	38.3 }
	{ 309.75	244	18.0 }		{ 128	80	37.5 }
10'	440	261	40.7	30'	119	77	35.3
5'	{ 317	108	66.0 }	25'	108	55	49.0
	{ 208.5	72	65.4 }	20'	101	45	55.5
0'	384	223	42.0	15'	93.5	54	42.3
38° 55'	299	226	24.4	10'	85.75	59	31.2
50'	308.5	258.5	16.2	0'	73.25	42.5	42.0
45'	271.5	241	13.1	36° 55'	69.5	35.5	49.0
40'	344	309	10.2		{ 63	33	47.7 }
30'	220	187.5	14.8	50'	{ 58.5	29.5	49.5 }
25'	{ 173	136	21.4 }		{ 55	29	47.3 }
	{ 161	127.5	21.1 }	45'	{ 55.75	27.5	50.7 }
20'	{ 175.25	132.5	24.5 }		{ 52.25	26	50.3 }
	{ 160	120.5	24.7 }	40'	{ 49	22.5	54.1 }
15'	106.75	65	39.2	35'	{ 47.25	23	51.3 }
10'	109.25	17.5	84.0		{ 47.5	22.5	53.7 }
5'	{ 107.75	12	89.7 }	30'	{ 42	24	42.9 }
	{ 94.75	10.5	89.0 }	20'	{ 41	22	46.3 }
				10'	37	19	48.6

Een uitbuiging bij 39° 20', ook in het spectrum van aether duidelijk merkbaar, vinden we hier eenigszins verscherpt terug. Dat de procenten, afgeleid uit de beide waarnemingen bij 39° 15', zooveel van elkander verschillen is waarschijnlijk toe te schrijven aan de in die twee gevallen verschillende breedte van de spleet. Wanneer de spleet smaller is moet de inzinking tusschen 2 in elkanders nabijheid gelegen maxima natuurlijk dieper worden gevonden.

Volgens ÅNGSTRÖM * levert *methaan* een absorptie-maximum met de golflengte $3,18\mu$, voorafgegaan door eene uitbuiging, voor welke $\lambda = 2,12\mu$ werd bepaald. Naar onze metingen vertoont het spec-

* l. c. p. 337.

trum van *hexaan* een maximum $\lambda = 3,45\mu$ met uitbuiging $\lambda = 2,30\mu$. Het tweede absorptiegebied van *methaan* ($\lambda = 10,59\mu$) schijnt echter naar de bepalingen van ÅNGSTRÖM verder in het infrarood gelegen te zijn dan ons tweede hoofdmaximum van *hexaan* ($\lambda = 8,5\mu$).

Benzol.

Als voorbeeld van een koolwaterstof met geheel andere structuur werd *benzol* gekozen (van SCHUCHARDT.)

T A B E L X I.

BENZOL. $d = 0.21$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 0'	372	371	0.3 %	38° 20'	172.5	107	38.0 %
39° 50'	453	449	0.9	15'	104	37	64.4
40'	447.25	442	1.2	10'	106	13.5	87.2
30'	298.5	285	4.5	5'	104.5	62.5	40.2
20'	336.5	296	12.0	0'	96.5	48.5	49.8
15'	253	215.5	14.3	37° 55'	92.75	73	21.3
10'	442.5	302	31.8	50'	86	66.5	22.7
5'	318.5	222	30.3	45'	121.5	95.5	21.4
0	246	209	15.0	40'	110	72	33.6
38° 55'	187	157.5	15.8	35'	99.5	44	55.8
50'	442	394	10.9	30'	90	35.5	60.5
40'	363.5	240.5	33.9	25'	112	35.5	68.3
35'	309.5	135	56.5	20'	103	43	58.2
30'	222.5	166	25.4	10'	86	60	30.2
25'	171.5	130	24.2	0'	78.5	38	48.3

De eerste absorptieband van *benzol* is minder ontwikkeld dan die van *hexaan*. Ook valt hij daarmee niet samen, want het maximum ligt bij 39° 7'5. (Pl. V fig. 2).

Wanneer we met elkander vergelijken de absorptiespectra die ÅNGSTRÖM * gevonden heeft voor *aether* en *benzol*, beide in vloeistofvorm, dan zien we dat ook volgens hem de golflengte van het eerste voorname maximum bij *benzol* een weinig kleiner is. In het overige gedeelte van het spectrum bezit de absorptiekromme van *benzol* hoegenaamd geen punten van overeenkomst meer met die van

* l. c. p. 341 en 344.

hexaan — tenzij men als zoodanig zou willen aanzien, dat het hoogste maximum van benzol ($38^{\circ} 11'$) van het hoogste maximum van hexaan ($38^{\circ} 5'$) niet zeer ver verwijderd is.

De afgeleiden van benzol bieden vermoedelijk een vruchtbaar arbeidsveld aan om den invloed van geringe wijzigingen in chemische samenstelling op het absorptiespectrum te leeren kennen. Alvorens echter dit meer subtiële onderzoek ter hand te nemen kwam het mij wenschelijk voor, eerst enkele ruwere grepen te doen door stoffen van meer uiteenlopenden aard aan de proef te onderwerpen.

Chloroform.

Het gebruikte chloroform was vrij van zuur, en bij langdurige aanraking met sterk zwavelzuur werd de grenslaag niet bruin gekleurd; de vloeistof kon dus als voldoende zuiver worden beschouwd.

T A B E L XII.

CHLOROFORM. $d = 0,20$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
$40^{\circ} 10'$	189	186	1.6 ‰	$38^{\circ} 10'$	112	68	39.8 ‰
0'	378	374	1.2	5'	{ 110.75	58	47.7
$39^{\circ} 50'$	295.5	294	0.5	3'	{ 105	54	46.6
40'	347.5	341	1.9	0'	{ 102.5	53	48.2
30'	212	206	2.8	$37^{\circ} 55'$	{ 102.5	61.5	40.0
20'	338	311.5	7.8	55'	{ 98.5	61	38.0
15'	266.5	229	14.1	50'	{ 96.5	75	22.3
10'	507	390	23.1	40'	88.75	68.5	22.8
5'	375.5	284	24.4	35'	76	22	71.1
0'	288	250	13.4	30'	67.5	4	94.0
$38^{\circ} 50'$	344	329.5	4.2	25'	89	17	81.0
40'	284.75	276	3.1	20'	79.5	41	48.5
30'	232	217	6.5	10'	75	55	26.7
20'	185	163.5	11.6	0'	62.5	48.5	23.2
15'	109	69	36.7	$36^{\circ} 55'$	51.75	26.5	48.8
12'5	104.5	57.25	45.2	55'	68	24.5	64.0
				50'	64.25	26	59.5
				40'	56.25	39.5	29.7

De eerste band van dit spectrum (Pl. VI fig. 1) heeft zijn grootste intensiteit bij $39^{\circ} 7'$ en valt dus weer niet volkomen samen met het herhaaldelijk besproken maximum bij $39^{\circ} 5'$, noch de kleinheid der afwijking doet toch denken aan gemeenschappelijke oorsprong.

Ook het tweede absorptiegebied, bij de verbindingen der alcoholradicalen $C_n H_{2n+1}$ aangetroffen, vinden we hier terug in den band bij $38^\circ 4'$. Mogelijk is het nog, dat 't maximum bij $36^\circ 54'$ in eenig verband staat met de verheffing, terzelfder plaatse aanwezig in het spectrum van hexaan, doch zeer waarschijnlijk is dit met het oog op de relatieve intensiteiten der verschillende maxima niet. Overigens heeft het chloor blijkbaar groote veranderingen gebracht in de perioden der moleculaire bewegingen, want de twee verheffingen bij $38^\circ 13'$ en $37^\circ 35'$ zijn geheel nieuw.

Koolstoftetrachloride.

De onderzochte vloeistof was geleverd door SCHUCHARDT.

T A B E L XIII.

KOOLSTOFTETRACHLORIDE. $d = 0.20$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
$40^\circ 20'$	88.5	86	2.8 %	$38^\circ 10'$	107	90	15.9 %
10'	150	143	4.7	0'	98.5	92.5	6.1
0'	265	257	3.0	$37^\circ 50'$	88.5	84	5.1
$39^\circ 50'$	483.5	471	2.6	40	{ 71	46	35.2
					{ 65.75	42	36.1
40'	407.5	398	2.3	35'	{ 66.5	29.5	55.6
					{ 59	25	57.6
30'	366.5	382.5	3.5	30'	{ 59.5	40	32.8
					{ 39.5	26.5	32.9
20'	383.5	378	2.7	25'	{ 79.5	72	9.4
10'	395.5	378	4.4	20'	{ 90	80.5	10.5
0'	403	394	2.2	10'	76	70	8.0
$38^\circ 50'$	326.5	319	2.3	0'	89	83.5	6.2
40'	348	334.5	3.9	$36^\circ 55'$	78	71	9.0
30'	212	205	3.3	50'	75.5	68.5	9.3
20'	169.5	118	30.4	50'	65.75	59	10.3
16'	100.5	50.5	49.8	40'	54.75	38	12.3
15'	104	53	49.0	35'	49.5	35.5	28.3
				30'	45.5	35.5	22.0

Het is voorzeker opmerkelijk dat, nu in de verbinding geen waterstof meer aanwezig is, in de omgeving van $39^\circ 5'$ ook te vergeefs een absorptiemaximum wordt gezocht. Het spectrum van CCl_4 bestaat uit drie betrekkelijk smalle banden. De eerste heeft zijn grootste intensiteit bij $38^\circ 16'$ en ligt dus zeer nabij een absorptiemaximum van

chloroform; de tweede, bij $37^{\circ} 35'$, valt met het hoofdmaximum van chloroform nagenoeg volkomen samen; de derde band bij $36^{\circ} 34'$ kon in het spectrum van chloroform niet gevonden zijn, omdat de waarnemingen zich daartoe niet ver genoeg in het infrarood hadden uitgestrekt.

Phosphortrichloride.

Bij het onderzoek naar het absorptievermogen van dit lichaam (afkomstig uit het scheikundig laboratorium te Utrecht) was zijn ontleding door den waterdamp in de atmosfeer zeer hinderlijk. Zoodra het absorptievat niet volkomen hermetisch was afgesloten, kwamen witte nevels te voorschijn, het gevormde zoutzuur, het phosphorigzuur en het phosphorzuur (waarin het phosphorigzuur spoedig overgaat) trokken steeds meer water uit den dampkring tot zich en bedekten in korten tijd de buitenwanden van het vat met een vochtige laag. Vele malen moest dan ook het absorptievat opnieuw gepolijst en gevuld worden alvorens voor alle plaatsen van het spectrum vertrouwbare uitkomsten waren verkregen.

T A B E L XIV.

PHOSPHORTRICHLORIDE. $d = 0.25$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
$40^{\circ} 20'$	90	87	3.3 %	$37^{\circ} 50'$	116	65	44.0 %
10'	161	156.5	2.8	47'	110.5	28	74.6
0'	299	292	2.3	45'	106.5	41.25	61.3
$39^{\circ} 50'$	258	252	2.3	40'	95.5	81.5	14.7
40'	345	342.5	0.7	30'	76.25	72.5	4.9
30'	533	533	0	20'	59	55	6.8
20'	518	511	1.3	10'	104.75	102.5	2.1
10'	315	312	0.9	0'	{ 92	83	9.8
0'	350	331	5.4	{ 88.5	78	11.8	
$38^{\circ} 50'$	264	259	1.9	$36^{\circ} 55'$	{ 84.5	72	14.8
40'	375	370	1.3	{ 79	60	24.1	
30'	228.5	226.5	0.9	{ 77.25	58	24.9	
20'	177	174	1.7	{ 75	46	39.4	
10'	106.25	102	4.0	40'	69.5	29.5	58.0
0'	186.25	132.5	2.7	35'	65.75	25	62.0
$37^{\circ} 55'$	123.5	119	3.6	30'	60.5	27.5	54.5
				20'	53.5	37	30.9

Ook werden nog eenige waarnemingen verricht met eene dikkere laag.

T A B E L XIV a.

PHOSPHORTRICHLORIDE. $d = 0.70$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
37° 55'	123.5	107	13.4%	37° 0'	92	68.5	25.6 %
47'	110.5	11	90.0	36° 45'	75	18	76.0
45'	106.5	17	84.0	40'	69.5	9	87.1
40'	95.5	61.5	35.6	35'	65.75	3.5	94.7

Phosphortrichloride is derhalve voor alle stralen, wier golflengte kleiner is dan $9,5\mu$ zoo goed als volkomen diathermaan. De kleine verheffingen nabij 39° en $38^\circ 10'$ hebben haar ontstaan wellicht te danken aan geringe verontreiniging met het kitmiddel. Zeer sterke absorptie daarentegen ondergaan de stralen bij $37^\circ 47'$. In het midden van dezen betrekkelijk smallen band schijnt reeds door een dunne laag de straling volkomen te worden geabsorbeerd. Die plaats van volledige absorptie moet zeer smal zijn, want ook bij het onderzoek van de veel dikkere laag werd het bolometerreepje aldaar nog eenigszins verwarmd (de absorptie scheen slechts 90 pCt. te bedragen), wat slechts aan verwarming der randen door de naastliggende stralen kan worden toegeschreven. Het tweede absorptiegebied, welks maximum bij $36^\circ 36'$ gelegen is, heeft een aanzienlijke breedte; hoewel hier de absorptiekromme voor de dunnere laag slechts tot 62 stijgt, dus lager dan bij $37^\circ 47'$, komt zij voor de dikkere tot 95; de oorzaak daarvan is, dat hier het bolometerreepje met zijn geheele breedte binnen het absorptiegebied valt.

Het eerste maximum treffen we bij de overige onderzochte chloorverbindingen niet aan; het tweede daarentegen wijkt slechts weinig af van het derde maximum in het spectrum van koolstoftetrachloride, en we vinden het ook terug, zooals later zal blijken, bij chloorzwavel.

Bromofom.

Het voor ons doel gebezigde bromofom was geleverd door de firma VAN DE WAAL SPRUYT, handel in chemicaliën te Utrecht. De zuiverheid van het monster werd niet nader onderzocht.

T A B E L X V.

BROMOFORM. $d = 0.21$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 10'	276	273	1.1 %	38° 10	{ 107.75 67	84.5 55	{ 21.6 18.0 } %
0'	349	344	1.4	5'	{ 105.75 77.75	75 52.5	{ 29.0 32.5 }
39° 50'	483.25	478.5	1.0	0'	{ 98.5 68.25	63 45	{ 36.0 34.0 }
40'	385	379	1.6	37° 55'	{ 93.5 65	58.5 41	{ 37.5 36.9 }
30'	292.5	281	3.9	50'	86.5	27.5	68.3
20'	272	257	5.5	47'5	71.5	17	76.2
15'	{ 426 305	{ 398 286	{ 6.8 6.2 }	45'	80.5	23	71.5
10'	380.5	305.5	19.7	40'	146.5	81	44.7
7'5	150.5	105	30.2	35'	132.25	81.5	38.3
5'	285.5	228.5	20.0	30'	120.25	45.5	62.1
0'	{ 376 255.5	{ 343 232	{ 8.8 9.2 }	25'	110.5	12	89.1
38° 55'	{ 270 185	{ 215.5 145.5	{ 20.2 21.3 }	20'	102.5	4	96
52'5	159	118.5	25.5	15'	95	3	97
50'	273.25	232.5	14.9	10'	83.75	7.5	91
45'	235.25	225	4.3	5'	79	9.5	88
40'	279	266	4.7	0'	67.5	8	88
35'	255	229	10.4	36° 55'	60	12.5	79
30'	{ 178.75 178	{ 110.5 106	{ 38.2 40.5 }	50'	59.5	20	66.5
25'	166.25	148	11.0	40'	48.75	29.5	39.5
20'	167.5	153	8.7	30'	42	38.5	20.2
15'	101.5	95	6.4				

De gelijkenis tusschen dit spectrum en dat van chloroform is slechts gering (zie Pl. VII, Fig. 2); het maximum bij 39°7',5 en de uitbuiging bij 38°5' vormen misschien de eenige punten van overeenkomst. Maar opmerkelijk is het en geheel onverwacht, dat het sterke maximum bij 37°47' zoo goed als volkomen samenvalt met den eersten absorptieband van phosphorichloride. Misschien is het toeval; we zien hier althans een van de zeer weinige gevallen voor ons, dat coïncidentie bestaat tusschen absorptiebanden van lichamen, die geen enkel element gemeen hebben.

Siliciumtetrachloride.

Als tegenhanger van koolstoftetrachloride vormde dit lichaam een belangrijk voorwerp van onderzoek.

In de behandeling leverde het intusschen niet minder bezwaren op dan phosphorichloride, daar het ook onder vorming van zout-

zuur door het water uit den dampkring wordt ontleed terwijl dan, behalve vochtig zoutzuur, korsten van kiezelzuur de plaatsen omringen, waar de damp van het siliciumtetrachloride heeft kunnen ontsnappen. Na iedere waarneming moest men zich overtuigen of de buitenwanden van het absorptie-vat droog waren gebleven; herhaaldelijk was het noodig, dit laatste te reinigen en op nieuw te vullen.

De vloeistof was in toegesmolten buis afgezonden door SCHUCHARDT.

T A B E L XVI.

SILICIUMTETRACHLORIDE. $d = 0.22$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 10'	152	149	2 %	37° 35'	56.75	29	49.0 %
0'	99.25	98	1.3				
38° 50'	270.25	266.5	1.4	30'	63	32	49.3
40'	204	203	0.5	25'	91.25	70.5	22.7
30'	{ 324 207	{ 319 202	{ 1.5 2.4 }				
20'	367.5	366	0.4	20'	102	76	25.5
10'	264.75	262	1.0				
0'	{ 174.5 181.5	{ 171.5 177	{ 1.7 2.5 }	15'	96.5	65.5	32.6
88° 55'	130.75	129	1.3				
50'	{ 137 152.5	{ 136 151	{ 0.7 1.0 }	12½	90	50	44.5
40'	{ 295 265	{ 283 253.5	{ 4.1 4.4 }				
34'	{ 220.5 236	{ 151 161	{ 31.5 31.8 }	10'	60	30.75	48.7
30'	{ 192 189	{ 175.5 172	{ 8.6 9.0 }				
25'	{ 139 148.5	{ 127.5 134.5	{ 8.3 9.4 }	5'	43	25.5	40.7
20'	{ 132.5 148.75	{ 127.5 145	{ 3.8 2.5 }				
10'	97	93	4.1	0'	39	24.5	37.2
0'	86.5	82.5	4.6				
37° 50'	{ 78.25 78.5	{ 71.5 73	{ 8.6 7.0 }	36° 55'	43	21	51.2
45'	69.5	64	7.9				
40'	63.25	46	22.3	50'	40	19.5	51.3
				45'	41.75	32.5	22.2
				40'	52.25	44.75	14.4
				35'	35.25	32	12.2
				30'	32	30	8.1

Waar op eenzelfde plaats van het spectrum verschillende waarnemingen zijn verricht (meestal na hernieuwde vulling), zijn wegens de genoemde stoornissen de gevonden procenten minder goed met elkander in overeenstemming dan bij andere van de onderzochte lichamen; doch de afwijkingen zijn niet zoo groot, dat zij het algemeen karakter van het spectrum kunnen doen miskennen. De absorptiekromme (Pl. VIII fig. 1) heeft met die van koolstoftetrachloride en chloroform slechts gemeen het maximum bij 37°35'; de

overige maxima vinden we in geen der tot nu toe beschreven spectra terug. Wel ligt de verheffing bij $38^{\circ}34'$ zeer nabij het tweede absorptiemaximum van benzol, doch het ligt voor de hand, deze coïncidentie als eene schijnbare of althans toevallige te beschouwen.

Siliciumchloroform.

Ook deze vloeistof ontving ik in een toegesmolten glazen buis van SCHUCHARDT. Geheel zuiver was zij niet, te oordeelen naar de lichtgele kleur. Siliciumchloroform kookt reeds bij 36° , is dus nog vluchtiger dan CCl_4 en wordt evenals dit lichaam door den waterdamp der atmosfeer ontleed.

T A B E L XVII.

SILICIUMCHLOROFORM. $d = 0.22$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
$40^{\circ} 0'$	179	177.5	0.8 %	$37^{\circ} 50'$	108	101	6.5 %
$39^{\circ} 50'$	350	345.5	1.3	40'	66	41.5	37.2
40'	346.5	339.5	2.0	35'	{ 120	54	55.0 }
30'	340.5	336	1.3	30'	{ 98	45	51.6 }
20'	334	331	0.8	27'5	113	56.5	50.0
10'	{ 269.5	253	6.1 }	25'	73.5	40.5	44.9
5'	{ 172	169.5	1.4 }	20'	100	48.5	51.5
0'	231.5	216	6.7	15'	83.25	28	66.4
$38^{\circ} 50'$	155.5	149	4.2	10'	84	12.5	85.2
40'	299.5	292	2.5	0'	73	10	86.4
35'	236	230.5	2.3	36° 55'	44.25	22	50.2
34'	192.5	179	7.0	55'	44	22.5	48.9
30'	{ 360.5	347.5	3.6 }	50'	52	25.5	51.0
25'	{ 177.5	169	4.3 }	40'	52	42	19.2
10'	132	127	3.8	30'	44	39	11.4
0'	198.5	195.5	1.5	20'	35.25	32	9.2
	129.5	126.5	2.3				
	120.5	117.5	2.5				

Dit absorptiespectrum (Pl. VIII, Fig. 2) bezit veel punten van overeenkomst met het voorgaande. Alle maxima van dit laatste worden er in teruggevonden, doch de band bij $37^{\circ}12'$ is aanmerkelijk versterkt (evenals in 't spectrum van gewoon chloroform het maximum bij $37^{\circ}35'$ veel hooger was dan het corresponderende van koolstoftetrachloride). De verheffing bij $38^{\circ}35'$ daarentegen is hier uiterst zwak; wellicht heeft zij haar ontstaan te danken aan verontreiniging met siliciumtetrachloride, tot welk vermoeden de gewone bereidingswijze van siliciumchloroform aanleiding geeft. Verder vinden we nog

een zeer weinig ontwikkelden absorptieband bij omstreeks $39^{\circ}7'$, waarvan het bestaan zelfs twijfelachtig was, omdat een tweede waarneming, na hernieuwde vulling verricht, bij $39^{\circ}10'$ slechts eene absorptie van 1,4 % aanwees.

Ten einde te onderzoeken of de twee genoemde kleine maxima al dan niet eigen zijn aan de vloeistof, werd van een dikkere laag het absorptievermogen voor deze stralensoorten bepaald.

T A B E L XVII a.

SILICIUMCHLOROFORM. $d = 0.46$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
$39^{\circ} 20'$	368.5	362.5	1.6 %	$38^{\circ} 50'$	194.25	187	3.7 %
10'	219.5	209.5	4.5	40'	262	250.5	4.4
5'	{ 148.25 154.25 }	{ 139 146.5 }	{ 6.2 5.0 }	35'	209	179.5	14.0
0'	265.5	252.5	4.9	30'	142.25	135	5.1
				20'	181.25	178	1.8

Wij zien, dat hier de verheffing bij $39^{\circ}5'$ lager en die bij $38^{\circ}35'$ hooger is dan voor de dunnere laag. Laatstgenoemde absorptieband schijnt dus werkelijk aan de onderzochte vloeistof (misschien aan bijgemengd SiCl_4) toe te komen; het eerste maximum echter dankt zijn verschijnen met wisselvallige intensiteit vermoedelijk aan verontreiniging met was en vaseline, daar het nauwelijks mogelijk was, de zoo vluchtige en opkruipende vloeistof hiervan geheel vrij te houden.

Chloorzwavel, $\text{S}_2 \text{Cl}_2$.

De onderzochte vloeistof kwam van SCHUCHARDT. Bij verdamping aan de lucht liet zij veel zwavel na. Dit kan een gevolg zijn van ontleding met waterdamp in zwavel, zwaveligzuur en zoutzuur, maar ook is het mogelijk, dat bovendien zwavel in opgelosten toestand reeds aanwezig was.

Chloorzwavel bleek bij eene voorloopige proef een hoogst diathermane stof te zijn; daarom werd naast de dunne laag tegelijkertijd eene dikkere aan het onderzoek onderworpen, door op de plaats III van het absorptievat in stede van de dubbele zoutplaat eene enkele van geringere dikte in de vloeistof te plaatsen.

De banden bij $39^{\circ}0'$ en $38^{\circ}30'$ schijnen, al zijn ze zwak, toch inderdaad aan de stof eigen te zijn, want de dikkere laag toont ze

T A B E L XVIII.

CHLOORZWAVEL. S₂ Cl₂.

Kleinste afwijking.	d = 0.23 mM.			d = 0.68 mM.		
	I ₁	I ₂	Absorptie.	I ₁	I ₂	Absorptie.
40° 10'	213.5	205	4.0 %			
0'	891.5	373	4.7			
39° 50'	342.25	323.5	5.2			
40'	371.5	359	3.4			
30'	323.5	319	2.9			
20'	278	269	3.2	278	268	3.6 %
10'	317.25	303	4.5			
0'	{ 345.5 233.5	{ 324.5 216.25	{ 6.1 7.4 }	233.5	209.5	10.3
38° 50'	245.5	237	3.5			
40'	390.25	376	3.7	390.25	375	4.0
30'	{ 227.25 217.25	{ 212.5 200	{ 6.5 7.9 }	217.25	189	13.0
20'	177.25	167	5.8			
10'	{ 110.5 104	{ 104.5 97.5	{ 5.4 6.2 }	104	95.5	8.2
0'	99.5	92.5	7.0			
37° 55'	88	75.5	14.4	88	57	35.2
51'	{ 83.25 83.5	{ 64 66.25	{ 23.1 20.7 }	{ 83.25 83.5	{ 38 38.5	{ 54.4 53.9 }
50'	{ 85.5 85	{ 69 69	{ 19.3 18.7 }	85	47	44.7
47'5	80	72	10.0	80	61	23.8
45'	75.5	71	6.0	75.5	62	17.9
40'	67.5	65	3.7	67.5	60.5	10.4
35'	{ 62 61.75	{ 59.5 58.5	{ 4.0 5.3 }	61.75	52	15.8
30'	117.25	104.5	10.8			
25'	105.25	93	11.6	105.25	82.5	21.6
20'	97.5	86.5	11.3			
15'	86	74.5	13.4	86	61	29.1
10'	79	67.75	14.3	79	55	30.4
0'	66.75	49	26.6	66.75	27.5	58.8
36° 50'	62	53.5	13.7	62	41.5	33.1
45'	54.5	47.5	12.8	54.5	37	32.1
40'	53.75	40	25.6	53.75	22	59.0
35'	51.5	33	35.9	51.5	13.5	73.9
30'	45	30.75	31.7	45	13	71.1
25'	38	32.5	14.5	38	20.5	46.0
20'	40.5	31.25	22.8	40.5	19	51.9

versterkt (Pl. IX, Fig. 1). Ook in het overige gedeelte van het spectrum volgen de beide absorptiekrommen elkander in alle bijzonderheden.

Bij vergelijking van dit spectrum met vroeger gevondene blijkt, dat het maximum bij $36^{\circ}34'$ samenvalt met een maximum van chloorkoolstof en wellicht ook met den tweeden absorptieband van chloorphosphor. Eenige gelijkenis in algemeene trekken tusschen de spectra van $S_2 Cl_2$ en $P Cl_3$ valt niet te miskennen.

Verder wordt nog het maximum bij $37^{\circ}0'$ teruggevonden onder de vele verheffingen, die de absorptiekromme van bromoform te aanschouwen geeft; doch het is gewaagd, hierbij aan eenig physisch of chemisch verband te denken.

Zwavelkoolstof.

Eerst werd het absorptiespectrum bepaald van volkomen zuivere zwavelkoolstof, vervolgens van dezelfde vloeistof nadat eene ruime hoeveelheid zwavel daarin was opgelost. Het absorptievat werd gesloten met vischlijm. De uitkomsten van beide waarnemingsreeksen zijn in tabel XIX vereenigd.

Wij vinden hier twee sterke absorptiebanden; verder is zwavelkoolstof volkomen diathermaan (Pl. IX, Fig. 2). De absorptiekromme der oplossing wijkt van die der zuivere vloeistof opmerkelijk weinig af; slechts zijn haar maxima iets lager, vermoedelijk omdat wegens de aanwezigheid van den zwavel hier in dezelfde ruimte zich minder zwavelkoolstof bevindt; in de overige deelen van het spectrum daarentegen is zij gemiddeld een weinig hooger, misschien omdat hier door terugkaatsing meer warmte verloren ging dan bij zuivere zwavelkoolstof, daar de brekingsindex der oplossing grooter is. De opgeloste zwavel schijnt de warmtestralen in het geheel niet te absorbeeren*.

De selectieve absorptie van zwavelkoolstof is ook door ÅNGSTRÖM onderzocht. Volgens diens metingen bedraagt de goflengte der beide maxima ongeveer :

$$\lambda = 4,65 \text{ en } \lambda = 8,4,$$

naar onze bepalingen

$$\lambda = 4,65 \text{ en } \lambda = 8,05,$$

voorzeker eene zeer bevredigende overeenstemming.

* Gaarne had ik mij er van overtuigd, of zwavel in vasten (gekristalliseerden) toestand voor alle stralen tot circa 18μ eveneens volkomen diathermaan is, doch ik kon mij geen voor het onderzoek geschikte objecten verschaffen. Later ontving ik door de welwillende bemiddeling van prof. WICHMANN enkele plaatjes van rhombischen zwavel, die naar ik hoop goede diensten zullen kunnen bewijzen.

T A B E L XIX.

ZWAVELKOOLSTOF. $d = 0.22$ mM.

Kleinste afwijking.	Zuiver.			Verzadigd met zwavel.		
	I_1	I_2	Absorptie.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 0'	167	165	1.2 %	258.5	252	2.5 %
39° 50'	261.25	258.5	1.0	169.25	167.5	1.0
40'	195	191.5	1.8	396	393.5	0.6
30'	289	287.5	0.5	325.25	321	1.3
20'	301.5	299	0.7	385.75	327	2.6
10'	215.5	209.5	2.8	219	208.5	4.8
0'	230.25	219.5	4.7	277.25	264	4.8
38° 55'	266	186.5	29.9	223.75	164.5	26.5
50'	270.25	114	57.8	227	104.5	54.0
47½'	330.75	208	37.2			
45'	232.5	197.5	15.0	333.75	323.5	15.7
40'	219.75	211.5	3.7	357.75	343.5	4.0
35'	191.25	187.5	2.0			
30'	152.75	147.5	3.4	221	214	3.2
25'	120.25	100	16.6	177.5	149	16.0
20'	119	24.5	79.5	175	45	74.3
15'	72.5	5	93.2			
10'	93.5	4.5	95.2	112	6	94.6
5'	93	11.5	87.6			
0'	88.5	56.5	36.2	100.5	63	37.3
37° 50'	78.75	73	7.3	89	83	6.7
40'	63.25	63	0.4	73.25	70	4.8
30'	107.5	103.5	3.7	87.75	83	5.4
20'	90.25	86.5	4.2	73.25	69	5.8
10'	76.25	73.5	3.6	62.5	58.5	6.4
0'	65	63	3.1	71.25	67	6.0
36° 50'	55.25	54.5	1.4	62	58	6.5
40'	49.25	47	4.6	54.25	50	7.8
30'	45.5	46	0	46	42.5	7.6
20'	39.25	39	0.6	41.5	39	6.0

Duidelijke coïncidentie van deze banden met banden van andere spectra is niet aan te wijzen. Slechts kunnen we opmerken, dat zoowel het hoogste maximum van benzol als het meest breekbare van chloorkoolstof binnen de grenzen van den breedten tweeden band gelegen zijn. — Het eerste absorptiemaximum van zwavelkoolstof ligt volgens ÅNGSTRÖM zeer nabij het tweede absorptiemaximum van

koolzuur, waarvan het slechts 3' naar den kant der grootere golf-lengten zou afwijken. Door mij is de absorptie van koolzuur niet onderzocht; doch de door gloeiend koolzuur in een Bunsensche vlam uitgestraalde warmte heeft haar maximum bij $38^{\circ}53'$, terwijl ons absorptiemaximum van zwavelkoolstof bij $38^{\circ}51'$ gelegen is, alzoo een verschil van 2' in denzelfden zin.

Koolstof (Diamant.)

Evenals ÅNGSTRÖM was ook ik op de gedachte gekomen, naast de vele koolstofverbindingen, tevens het element koolstof, als diamant, te onderzoeken met betrekking tot zijn absorptievermogen voor warmtestralen. Moeilijk was het intusschen, een voor het beoogde doel bruikbaar object te vinden, daar de steen twee behoorlijk plat geslepen, niet te kleine, evenwijdige vlakken moest bezitten, eene voorwaarde, die men in 't algemeen noch bij den roset- noch bij den brillantvorm verwezenlijkt ziet. Door de vriendelijke bemiddeling van den Heer BEGEER, juwelier en fabrikant van goud- en zilverwerken te Utrecht, kreeg ik echter eenige dagen ter beschikking een fraaien zoogenaamden portretsteen, ter zwaarte van ruim 1,5 gram of 7,35 karaat, die aan de vereischten voldeed. Ik wil deze gelegenheid niet ongebruikt laten om den Heer BEGEER voor zijn belangelooze hulp nogmaals dank te zeggen.



De portretsteen is hiernevens in natuurlijke grootte, van twee kanten gezien, voorgesteld. De kleine gestippelde cirkel wijst de opening aan van het metalen diaphragma, waarachter de steen zoodanig was gemonteerd, dat men hem om de as der opening kon draaien. De beide groote vlakken waren namelijk niet volkomen evenwijdig; door de genoemde opstelling kon men gemakkelijk aan de brekende ribbe van het door die vlakken ingesloten zwakke prisma verschillende standen geven. Met behulp van een goniometer van FUESS was de hoek tusschen de beide vlakken gevonden = $1^{\circ} 23' 32''$; de deviatie minima voor natriumlicht bedroeg $1^{\circ}57'25''$; uit deze voor het bepalen van een brekingsindex niet bijzonder gunstige gegevens volgt $n_D = 2,405$.

De niet-evenwijdigheid der vlakken leverde voor het onderzoek van het absorptiespectrum wel eenig bezwaar op. Want de door de spleet in de collimatorbuis tredende divergeerende stralenbundel had dientengevolge eene verschillende richting naarmate de diamant zich al of niet voor de spleet bevond. Het zou derhalve kunnen gebeuren, dat een zeker deel van den stralenbundel bij afwezigheid

van den steen het prisma bereikte, bij aanwezigheid door het diafragma werd opgevangen, of omgekeerd, en men kon dus niet zeker zijn, dat het verschil in intensiteit van de in beide gevallen op het zoutprisma invallende stralen inderdaad uitsluitend was toe te schrijven aan terugkaatsing of absorptie door den diamant.

T A B E L XX.

 DIAMANT. $d = 4.25$ mM.

Kleinste Afwijking.	Eerste reeks.			Tweede reeks.		
	I_1	I_2	Absorptie.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 20'	44.75	36.5	18.4 %			
10'	64	49.5	22.7	73.75	64	18.2 %
0'	105.75	88	21.5	136.5	115.5	15.4
39° 50'	190.75	148	22.4	263	228	13.8
40'	354.25	276	22.1	323.5	267.5	17.3
30'	278	216	22.3	254.5	210	17.5
20'	293	208.5	28.8	281.75	216	23.2
15'	217	119	45.1	235.5	142	39.7
10'	402.5	174.5	56.6	223.75	105	53.1
5'	314.5	138	56.2	242	114	52.9
0'	262	63	76.0	195.5	56	71.4
38° 55'	191.5	25.5	86.7	152.5	22	85.2
50'	244.25	8	96.8	185.25	8.5	95.5
45'	218.75	5	97.7	166.5	4	97.6
40'	196.5	6.5	96.8	156	6	96.2
35'	163.75	21	87.2	138	15.5	88.8
30'	113.25	31	72.7	101	27.5	72.8
25'	86.25	35.5	58.9	73	30.5	58.2
20'	89	44	50.6	80	40.5	49.5
15'	53.5	28	47.6	95	49.5	47.9
10'	108	57	47.2	88.75	49	44.8
0'	108.5	44.5	59.0	91.25	39	57.3
0'	102.5	19	81.5	86.5	18.5	78.7
37° 50'	94.5	6	93.7	83.75	5	94.0
40'	87.25	2	97.8	79	2	97.5
30'	73	?	100			

Om de hierdoor onvermijdelijk teweeggebrachte fouten zoo klein mogelijk te doen zijn was 1° de diamant zeer dicht bij de spleet geplaatst en 2° voor enkele stralensoorten een groot aantal voorloo-

pige waarnemingen verricht bij verschillende standen van den steen ter bepaling, ten naaste bij, van de grootte en den zin der afwijkingen. Daarbij was bovendien nog de plaats van de warmtebron en den metaalspiegel telkens gewijzigd ten einde de meest gunstige richting van de direct invallende stralen te zoeken. De beste stand van den diamant bleek die te wezen, waarbij zijn brekende ribbe horizontaal was en dus de afwijking der stralen naar boven of naar beneden plaats had. Dit is een gevolg van de omstandigheid, dat het naar den collimator toegekeerde brekende vlak van het steenzoutprisma, van de spleet uit gezien, in vertikalen zin grooter afmeting had dan in horizontalen zin en het voor de collimatorlens geplaatste diaphragma dienovereenkomstig eene rechthoekige opening had, waarvan de grootste zijde vertikaal stond.

De beide in tabel XX vermelde waarnemingsreeksen zijn verricht terwijl de brekende hoek van den diamant naar beneden gekeerd was; bij de tweede reeks stond de warmtebron iets lager dan bij de eerste. Een derde, minder volledige reeks gaf eene absorptiekromme, die bijna geheel tusschen de twee andere viel; daarbij was de brekende hoek naar boven gericht.

In hoofdtrekken stemmen de naar deze reeksen geconstrueerde absorptiekrommen (Pl. X Fig. 1) volmaakt met elkaar overeen; het absolute bedrag der absorptie blijft echter eenigermate twijfelachtig. Waarschijnlijk wordt dit door de eerste kromme beter weergegeven dan door de tweede, want voor verlies door terugkaatsing tegen vooren achtervlak moeten we minstens 20 % in rekening brengen, daar voor stralen met brekingsindex $n = 2$ de intensiteit van den eersten teruggekaatste bundel reeds is

$$\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 = 0,11.$$

Bij de tweede reeks daalt de (niet voor terugkaatsing gecorrigeerde) absorptiekromme zelfs beneden 15 %; daar moet derhalve (wegens eene minder gelukkige plaatsing van de warmtebron) door het prisma des spectrometers een kleiner deel van den stralenbundel zijn opgevangen wanneer deze onmiddellijk door de spleet ging, dan na het tusschen brengen van den diamant.

In de plaatsen der absorptiemaxima kan intusschen, na de genomen voorzorgen, door de afwijking des stralenbundels slechts weinig verandering zijn gebracht. We vinden hier een zwak maximum bij $39^\circ 10'$, een zeer sterk bij $38^\circ 45'$ en verder volledige absorptie voorbij $37^\circ 40'$. ÅNGSTRÖM vond in hoofdtrekken hetzelfde. Volgens

hem zijn de golflengten der beide maxima en van het sterke minimum achtereenvolgens

$$\lambda = 2,62 \quad \lambda = 4,12 \quad \text{en} \quad \lambda = 7,42;$$

naar onze metingen zouden de corresponderende waarden bedragen

$$\lambda = 3,00 \quad \lambda = 5,15 \quad \text{en} \quad \lambda = 8,13.$$

Wij zien, dat de overeenstemming hier minder fraai is, dan in een paar andere gevallen. Maar ÅNGSTRÖM zelf vermeldt, dat de oppervlakken zijner diamanten niet volkomen vlak waren; in de optische onvolkomenheid van zijne objecten en misschien ook van het mijne ligt dus waarschijnlijk de oorsprong van deze verschillen.

Bij de vergelijking van dit spectrum met de spectra van koolstofhoudende vloeistoffen vinden we geene coïncidenties. Wanneer we de geheele absorptiekromme van diamant ongeveer 20' verschoven denken naar den kant der kleinere golflengten, valt wel is waar eene sterke gelijkenis met de krommen der alcoholen in het oog, doch het is zeer de vraag of deze wellicht toevallige omstandigheid onze aandacht waard is.

Water.

Zuiver water kon natuurlijk in het absorptievat van zout niet worden onderzocht. Ik liet daarvoor dus bij Dr. STEEG und REUTER te Homburg een absorptievat vervaardigen met wanden en een aantal inzetstukken van vloeispaat, geheel op de wijze zooals het eerste vat was ingericht, behalve dat de bodem en de twee zijwanden van glas waren en het derhalve niet uit één stuk bestond. Eene hori-



zontale doorsnede is hiernevens in natuurlijke grootte afgebeeld; de gearceerde deelen zijn van glas; de diepte van het vat bedroeg 16 m.M. Het vloeispaat der wanden zoowel als van de verschillende fraai geslepen inzetstukken was volkomen helder, kleurloos en vrij van splijtvlakken.

Vooraf werd nagegaan, of vloeispaat voldoende diathermaan was, dan wel of men voor zijne selectieve absorptie correcties zou moeten aanbrengen.

Daartoe bepaalde men over het geheele spectrum het warmteverlies, teweeggebracht door 2 vloeispaatplaten van 1,49 en 2,88 m.M. dikte.

T A B E L XXI.

VLOEISPAAT.

Kleinste Afwijking.	Warmteverlies.		Warmteverlies.		Kleinste Afwijking.
	$d = 1.49$	$d = 2.88$	$d = 1.49$.	$d = 2.88$.	
40° 50'	8.1 ‰	8.1 ‰	38° 50'	5.8 ‰	7.4 ‰
40'	8.0	8.0	40'	6.6	6.6
30'	7.2	6.7	30'	6.7	8.4
20'	7.4	8.4	20'	6.9	6.9
10'	9.0	9.5	10'	7.5	7.8
0'	8.4	8.8	0'	6.1	7.9
39° 55'	8.2	8.0	37° 50'	9.0	9.3
50'	8.4	9.4	40'	9.1	11.4
40'	7.9	8.3	30'	8.2	11.7
30'	8.1	8.4	20'	12.2	19.5
20'	5.2	6.5	10'	15.9	26.4
10'	6.1	6.9	0'	19.6	33.3
0'	7.2	8.3	36° 50'	24.0	38.0

Het resultaat is graphisch voorgesteld door de beide onderste lijnen, c, Pl. X, fig. 2. Een verlies van 7 à 8 pCt. mag aan terugkaatsing worden toegeschreven; wij zien dus, dat vloeispaat kan worden beschouwd als volkomen diathermaan voor alle stralen wier golflengte kleiner is dan 11μ .

Eene laag water van slechts 0,17 m.M. dikte absorbeert blijkens onderstaande tabel de warmtestralen voorbij $39^{\circ} 10'$ reeds in zoo sterke mate, dat bij $39^{\circ} 0'$ ternauwernood nog eene inzinking van de absorptiekromme is waar te nemen. Bij deze bepalingen was van de mij ten dienste staande vloeispaatplaten reeds de dikste in het absorptievat geplaatst; om eene dünnere waterlaag aan het onderzoek te kunnen onderwerpen bleef mij dus voor 't oogenblik niets anders over, dan een steenzoutplaat te vervaardigen, die de inwendige ruimte van het absorptievat bijna geheel opvulde. In de overige ruimte werd nu in plaats van zuiver water eene verzadigde oplossing van NaCl gebracht, opdat niet door de aantasting van het klipzout de dikte van de vloeistoflaag (die ongeveer 0,04 m.M. bleek te bedragen) langzamerhand zou vermeederen. Op die wijze onderwierp men wel is waar geen zuiver water aan de proef, doch ook in oplossing zal zout wel volkomen diathermaan zijn; en naar analogie van hetgeen bij eene oplossing van zwavel in zwavelkoolstof gezien was mocht men het waarschijnlijk achten, dat ook hier de opgeloste stof

het absorptiespectrum van het oplossingsmiddel slechts weinig zou veranderen.

T A B E L XXII.

WATER.

Kleinste Afwijking.	Zuiver , $d=0.17$ mM.			Verzadigd met NaCl , $d=0.04$ mM.		
	I_1	I_2	Absorptie.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 20'	86	76.5	11.0 %			
10'	138	124	10.1			
0'	249	226	10.0			
39° 50'	466	413	11.4	267	242	9.4 %
40'	{ 435 232	{ 349.5 238	{ 19.7 15.6 }	{ 471.5	{ 415.5	{ 11.9
35'	{ 448.25 356	{ 315 247	{ 29.7 30.6 }	{ 234.75	{ 201	{ 14.4
30'	{ 420 419	{ 276 273.5	{ 34.3 34.8 }	{ 482.25 279	{ 397 (P) 236	{ 17.7 15.4 }
25'	{ 453.75 462	{ 234.5 237	{ 48.4 48.7 }	{ 291	{ 223	{ 23.4
20'	{ 429.75 444.5	{ 172.5 177	{ 60.0 59.7 }	{ 459 265.75	{ 311 177.5	{ 32.3 33.2 }
15'	{ 501 399.5	{ 83.5 63.5	{ 83.5 84.1 }	{ 365 355.25	{ 132 130	{ 63.9 63.5 }
13'	397	35.5	91.1	{ 339	{ 74	{ 78.2 }
10'	{ 465 863.75	{ 23 15.5	{ 95.1 95.9 }	{ 349.5 299.25	{ 81.5 44	{ 76.7 85.3 }
5'	{ 361.5 286.5	{ 12.5 9	{ 96.9 96.0 }	{ 321.5 224	{ 51 75	{ 84.2 66.8 }
0'	{ 291.25 229	{ 18.5 15	{ 93.8 93.5 }	{ 253.25 176.5 211.75	{ 92 94.5 117.5	{ 63.7 46.5 44.5 }
38° 55'	227.3	7.5	96.7	{ 127.5 164.25	{ 57 77	{ 55.3 53.1 }
50'	227	3.5	98.5	{ 365.5 299.5	{ 85.5 81	{ 76.6 73.0 }
45'				{ 272.25	{ 61	{ 77.7 }
40'	462	7	98.5	{ 290.25 247	{ 87 81	{ 70.0 67.2 }
35'				{ 206	{ 73	{ 64.6 }
30'	280.5	3	98.5	{ 170 147.75	{ 29.5 28	{ 82.7 81.0 }
25'				{ 114	{ 4.5	{ 96.0 }
20'				114	3	97.4
10'				69	8.5	87.7
0'				112.25	13	88.5
37° 50'				99	11.5	88.4

Het heeft den schijn alsof het eerste maximum bij de dikkere laag (het zuivere water) een weinig meer naar den kant der groote golflengten gelegen is dan bij de zoutoplossing. De oorzaak hiervan moet echter gezocht worden: 1°. in de diffuse straling (die aan de grens van een gebied van sterke absorptie vrij groote fouten kan geven vooral wanneer, gelijk hier het geval is, het uitstralingsmaximum van de warmtebron zich in de nabijheid bevindt) en 2°. in

de omstandigheid, dat kort na het eerste maximum een tweede volgt zoodat in de ruimte daartusschen de beide verheffingen van de absorptiekromme elkander als het ware omhoog stuwen en de onderlinge afstand der maxima daardoor kleiner schijnt te zijn.

Wanneer, zooals bij de dunnere laag, de absorptie niet zoo sterk is, is ook de fout, door de genoemde omstandigheden te weeg gebracht, geringer. Bij de tweede waarnemingsreeks is dus de plaats der maxima beter te vertrouwen. Neemt men aan, dat inderdaad het opgeloste zout op het absorptiespectrum van water geen invloed uitoefent, dan bezit derhalve dit laatste een maximum bij $39^{\circ} 10'$ en nog twee andere bij $38^{\circ} 47'$ en $38^{\circ} 20'$. De eerste dezer absorptiebanden valt *niet* samen met het uitstralingsmaximum van waterdamp, zooals dit zich voordoet bij de Bunsen'sche vlam. Ik heb mij daarvan overtuigd door onmiddellijk na het absorptiespectrum der zoutoplossing en zonder aan de toestellen iets te veranderen het emissiespectrum dezer vlam te bepalen; het resultaat van die meting vindt men in dezelfde figuur graphisch voorgesteld door de kromme *d*; wij zien, dat de afstand der beide maxima niet minder dan $3,5$ à $4'$ bedraagt. Dit is geheel in overeenstemming met hetgeen vroeger door mij gevonden werd bij de bepaling van de selectieve absorptie eener vrije, niet in een vat besloten waterlaag*. De toen uitgesproken verwachting, dat nader onderzoek de coincidentie der maxima zou bewijzen, heeft zich dus niet bevestigd. En wat de beide andere absorptiemaxima van vloeibaar water betreft, deze vinden we evenmin terug in het uitstralingsspectrum van gloeienden waterdamp, want de emissiekromme eener waterstofvlam bezit nevens het voorname maximum bij $39^{\circ} 13\frac{3}{4}$ slechts enkele nauwelijks merkbare verheffingen.

Of de oorzaak van dit groote onderscheid tusschen de spectra van water en waterdamp hoofdzakelijk gelegen is in het temperatuursverschil dan wel in het verschil van aggregaatstoestand, kan blijken zoodra het absorptiespectrum van waterdamp bij gewone temperatuur bekend zal zijn.

SLOTWOORD.

De hier meegedeelde waarnemingen vormen natuurlijk een nog veel te beperkt materiaal om een poging tot het maken van algemeene gevolgtrekkingen omtrent oorsprong, beteekenis of onderling verband der absorptiemaxima van de verschillende stoffen te rechtvaardigen.

* Arch. Neerl. T. XXII, pag. 373.

Die Licht- und Wärmestrahlung etc., pag. 68.

Maar wel geven onze uitkomsten recht tot de verwachting, dat het geen ijdel streven zijn zal, in den schijnbaren chaos van warmte-trillingen, waarop de lichamen „gestemd” zijn, orde te zoeken.

Nimmer hebben we bij de onderlinge vergelijking der verschillende krommen de mogelijkheid van coïncidentie tusschen maxima geopperd, wanneer deze meer dan $2'$ van elkaar verwijderd waren. Dit in aanmerking genomen, valt het niet te loochenen, dat veel meer gevallen van overeenkomst tusschen absorptiebanden van verschillende vloeistoffen zijn aangetroffen, dan uit een spel van het toeval zou kunnen worden verklaard. Hieraan moet dus wel eenig physisch verband ten grondslag liggen, waarvan de kennis zeer zeker eenmaal zal medewerken om ons inzicht in den bouw en de eigenschappen der moleculen te vermeerderen.

Want dat we hier werkelijk in hoofdzaak te doen hebben met trillingsperioden, die de afspiegeling zijn van kenmerkende intramoleculaire of moleculaire bewegingen en niet van bewegingen, door molecuulaggregaten uitgevoerd of uitsluitend beheerscht door het aantal en den aard der botsingen — is zeer waarschijnlijk. Volgens ÅNGSTRÖM toch stemt het absorptiespectrum van vloeistoffen in hoofd-trekken overeen met dat der dampen, en voor deze laatste is men wel genooddaakt de absorptie der warmte-trillingen uitsluitend aan het meeklinken van moleculaire of intramoleculaire bewegingen toe te schrijven.

Wanneer we overwegen, dat het warmtespectrum, voorzoover wij dat onderzochten, zich uitstrekt over golven van 1 tot 18μ , terwijl de talloze lijnen en banden, die zoowel emissie- als absorptiespectra in het zichtbare deel vertoonen, alle gelegen zijn tusschen 0 en 1μ , dan treft ons de bijzonder eenvoudige gedaante onzer warmteabsorptiekrommen.

Natuurlijk is het denkbaar, dat bij nauwere spleet, smalleren bolometerdraad en scherpere instelling de breede absorptiebanden zullen blijken uiteen te vallen in een groot aantal dicht bij elkander gelegen lijnen, doch zeer waarschijnlijk is dit niet.

De groote verheffingen der absorptiekrommen zijn namelijk meerendeels nagenoeg symmetrisch en de hellingen aan weerszijde van de maxima zoo gelijkmatig, dat we hierbij moeilijk kunnen denken aan stelsels van vele zelfstandige perioden. Deze toch zouden dan telkens bij toenemende golflengte eerst geleidelijk in intensiteit (of gedrongenheid) moeten vermeerderen om vervolgens, na het bereiken van een maximum weer in gelijke orde zwakker te worden, en dat wel voor alle stoffen ongeveer volgens dezelfde wet.

Veel meer ligt het daarom voor de hand, de verschillende, een

maximum omgevende perioden te beschouwen als eene ononderbroken reeks van trillingen, wier duur door botsingen of eenige andere oorzaak min of meer gewijzigd is, doch die in ongestoorden toestand de periode van het maximum, althans onderling dezelfde periode, zouden bezitten. In deze opvatting worden wij versterkt door de groote gelijkenis, die alle alleenstaande verheffingen der absorptiekromme vertoonen met eene $e^{-\lambda^2 x^2}$ kromme.

Om meer dan eene reden belooft de studie der warmtespectra — mits de daarbij gevolgde methoden van onderzoek niet in nauwkeurigheid te kort schieten — minstens evenveel omtrent den inwendigen bouw der moleculen te zullen leeren, als die van de lichtende spectra.

Vooreerst toch is in het warmtespectrum de verscheidenheid der trillingen, waarover het onderzoek loopen kan, zeer veel grooter dan in het zichtbare deel. Verder verdienen van eenig vibreerend stelsel de langzame perioden eerder den naam van hoofdperioden, dan de snellere; zij geven ons in het algemeen meer een overzicht van hetgeen er omgaat in het stelsel, terwijl de korte perioden de fijnere bijzonderheden der beweging doen kennen. En als later voor een groot aantal stoffen de selectieve absorptie van warmtestralen bepaald is, zal wellicht wegens het eenvoudig karakter der absorptiekrommen het vinden van betrekkingen tusschen de verschillende perioden gemakkelijker wezen, dan dit bijv. bij de zichtbare lijnspectra der elementen gebleken is te zijn.

Maar voor het oogenblik zijn de uitkomsten van ons onderzoek nog zeer bescheiden. Hoogstens zou men als algemeen, min of meer negatief resultaat kunnen aanmerken, dat de duur der warmtetrillingen geen zuiver *additieve* eigenschap van de atomen blijkt te zijn, doch, evenals de meeste eigenschappen, een *constitutief* karakter draagt. Wanneer de elementen in verschillende verbindingen treden, behouden zij hunne kenmerkende bewegingen in geen geval volledig. Wel schijnt het, dat daarbij sommige perioden kunnen blijven voortbestaan; andere daarentegen worden blijkbaar uitgedoofd of gewijzigd; misschien zelfs komen er nu en dan geheel nieuwe trillingsperioden voor den dag, die slechts aan eene bepaalde *combinatie* der atomen eigen zijn.

Ook het warmtespectrum levert derhalve het bewijs, dat de atomen, al mogen zij stoffelijk aan zich zelve gelijk blijven, toch in eene molecule niet kunnen worden beschouwd als eenvoudig naast elkan- der gelegen. Bij hunne vereeniging verliezen zij een deel hunner individualiteit en gaan om zoo te zeggen op in het nieuw gevormde geheel.

Ten slotte een woord van dank aan Prof V. A. JULIUS te Utrecht, die voor dit onderzoek de noodige localiteit, hulpmiddelen en werkkrachten van het Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit aldaar in ruime mate tot mijne beschikking stelde.

