

ABSORPTIE EN REFRACTIE VAN LICHT
DOOR OPLOSSINGEN

J. SCHUYER

**BIBLIOTHEEK
GORLAEUS LABORATORIA**

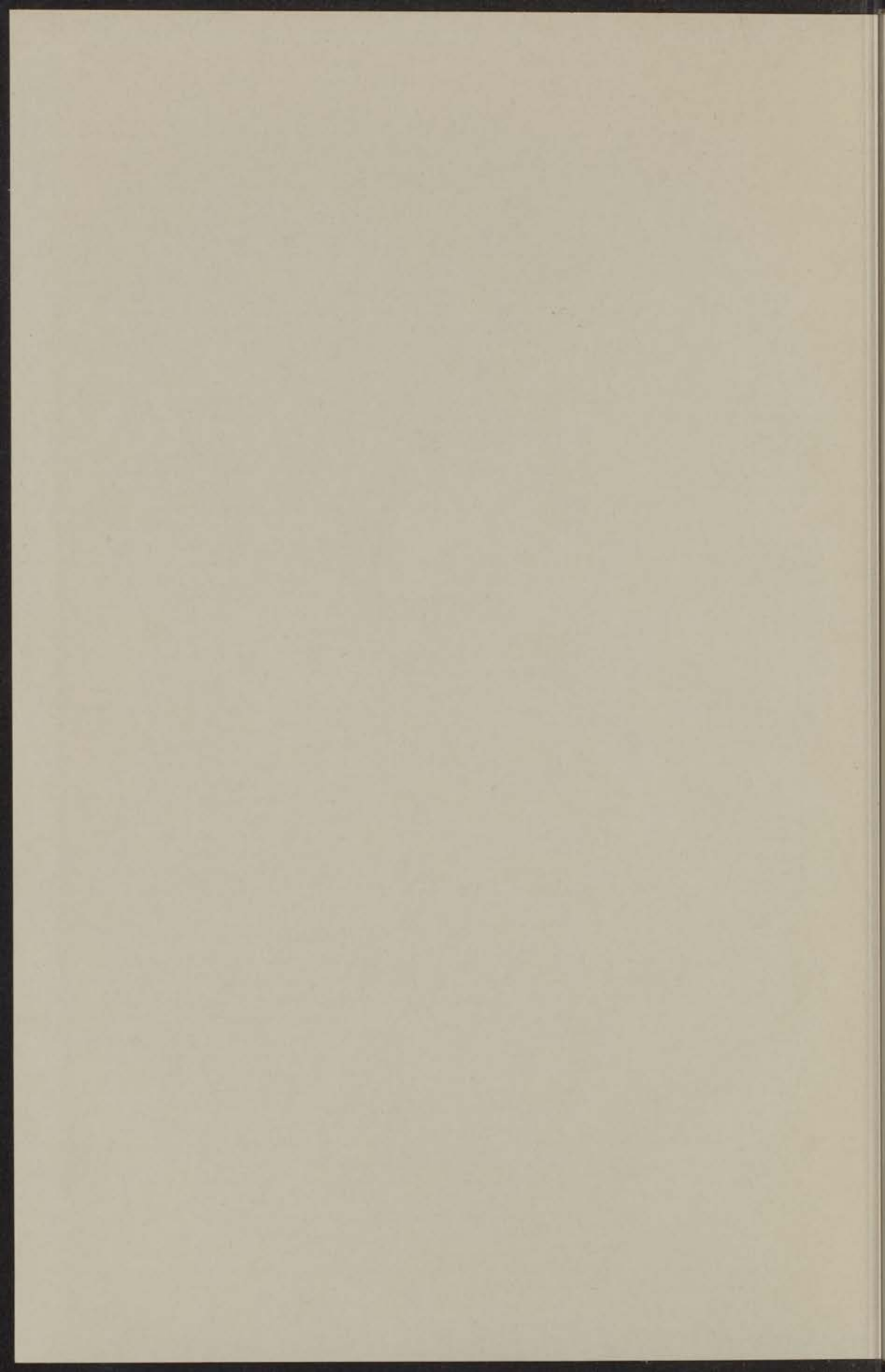
Postbus 9502
2300 RA LEIDEN
Tel.: 071 - 527 43 66 / 67

Universiteit Leiden



1 481 410 2

ORGANIC CHEMISTRY LABORATORY
LEIDEN.



ANATOMISCH CHEMISCH LABORATORIUM
LEIDEN.

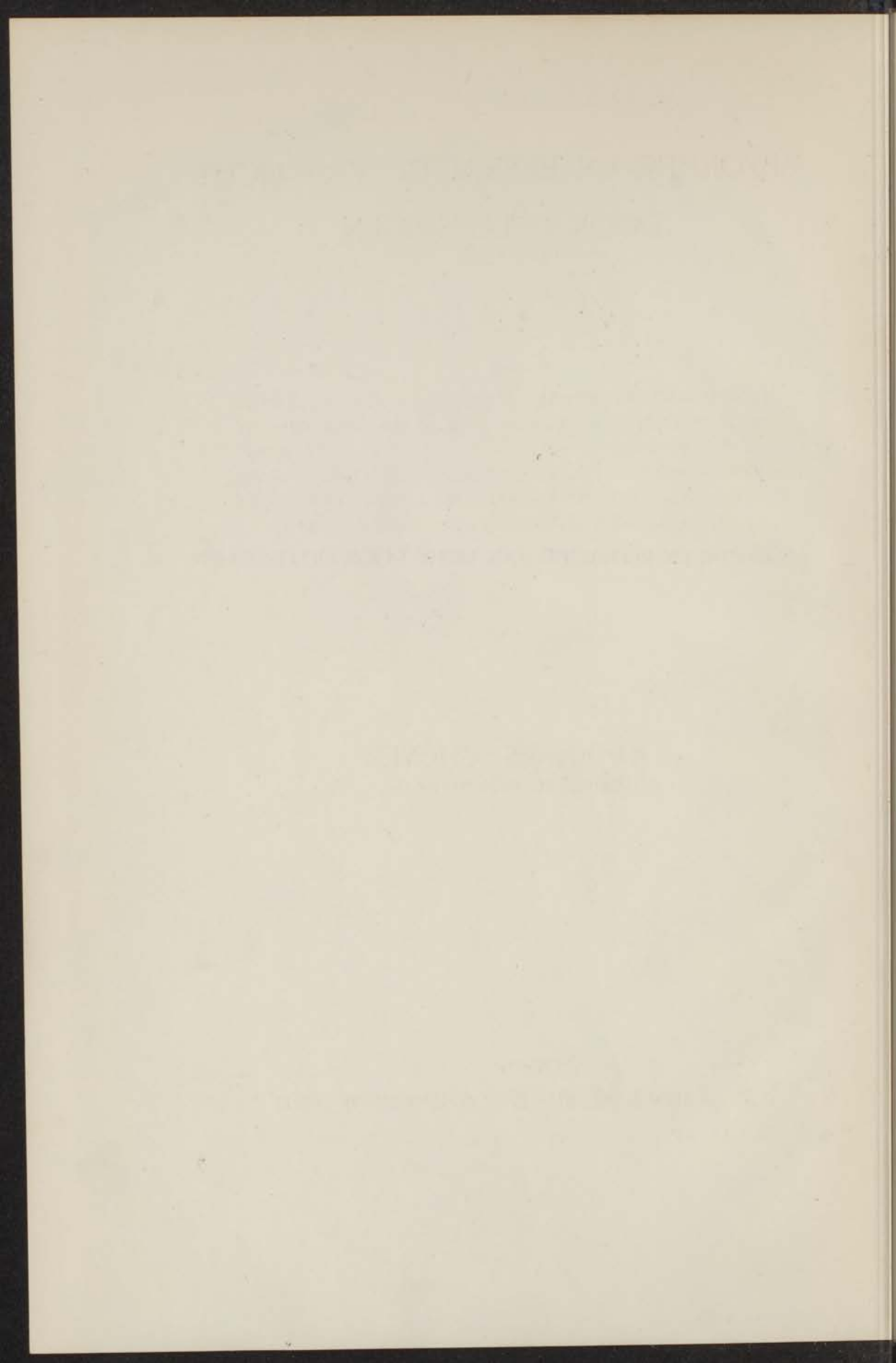
DOOR J. SCHUYER

ABSORPTIE EN REFRACTIE VAN LICHT DOOR OPLOSSINGEN

J. SCHUYER

PROFESSOR IN DE FYSICA

DE WETENSCAPEN EN LETTEREN VAN DE UNIVERSITEIT VAN LEIDEN



ABSORPTIE EN REFRACTIE VAN LICHT
DOOR OPLOSSINGEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE
LEIDEN, OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS Dr. J. H. BOEKE,
HOGLERAAR IN DE FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID, TEGEN
DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP VRIJDAG 13 JUNI 1952 TE 16 UUR

DOOR

JOHANNES SCHUYER
GEBOREN TE HELMOND IN 1921

LEIDEN

N.V. GRAFISCH BEDRIJF EN UITGEVERIJ DE JONG

AAN DE NAGEDACHTENIS VAN MIJN VADER
AAN MIJN MOEDER
AAN MIJN VROUW

INHOUD

	pag.
Inleiding	7
Hoofdstuk I Theoretische beschouwingen	11
1 De wet van Lambert-Beer	12
2 Afleiding van de wet van Lambert	15
3 Afleiding van de wet van Beer	20
4 De correctie van de molaire absorptiecoëfficiënt	33
5 Vereenvoudiging van de nieuwe correctieformule voor bijzondere gevallen	39
Hoofdstuk II Experimentele resultaten	49
6 Inleiding	50
7 Apparatuur en meetmethode	51
8 Bepaling van de polariseerbaarheid en de holtestraal van enige organische vloeistoffen bij verschillende golflengten	53
9 Experimentele toetsing van de nieuwe correctieformule	62
Samenvatting	78
Summary	80

INLEIDING

Op het gebied van de lichtabsorptie in oplossingen is reeds veel experimenteel werk verricht. Evenwel hebben pogingen tot een dieper inzicht te komen in de theoretische achtergrond van dit verschijnsel nog niet geleid tot een algemene theorie die een bevredigende beschrijving van de lichtabsorptie geeft. In het bijzonder in het gebied waar electronenovergangen optreden - dat is het zichtbare en het ultraviolette gebied, waartoe wij ons in dit proefschrift zullen beperken - is het absorptiemechanisme namelijk vrij gecompliceerd. Immers, waar de absorptiespectra van eenvoudige moleculen in damptoestand uit banden van dicht bijeengelegen lijnen bestaan treden in de absorptiespectra van oplossingen continue banden op. De fijnstructuur is hier verdwenen doordat de lijnen tot bandjes verbreed worden die elkaar overlappen. Dit geschiedt onder invloed van de storing door krachtvelden van naburige deeltjes op de energieniveau's van de absorberende deeltjes.

Wel komt veelal een fijnstructuur van een *lagere orde* voor, onder andere in het absorptiespectrum van benzeen in het gebied van 210 - 280 m μ en van een oplossing van kaliumpermanganaat in water in het zichtbare gebied. In dergelijke gevallen heeft de absorptieband een bepaalde structuur doordat er binnen het gebied van de band meerdere maxima optreden. Vaak zijn deze maxima echter minder goed zichtbaar door gedeeltelijke overlapping der banden, waardoor het spectrum een grillige vorm verkrijgt, die kenmerkend is voor de chemische structuur van de absorberende deeltjes.

Een exacte behandeling van de lichtabsorptie in het algemeen en van het verband tussen de chemische structuur van de deeltjes en hun absorptiespectrum in het bijzonder is in principe slechts met behulp van de quantummechanica te geven. Bij eenvoudige atomen en moleculen is men daar reeds aanzienlijk mee gevorderd, maar bij minder eenvoudig gebouwde moleculen strandt men op zeer grote mathematische moeilijkheden. Hier hebben benaderingsmethoden tot goede resultaten geleid.¹⁾

1) Voor een overzicht zie bijvoorbeeld: Th.Förster - Z.Elektrochem. 45 (1939) 548

Het vele experimentele werk, dat reeds verricht is, omvat voornamelijk identificatie en structuuronderzoek van verbindingen. Bij dit laatste maakt men gebruik van semi-empirische regels, die uit de metingen zijn afgeleid.

De waarde van deze regels mag men geenszins onderschatten. In het bijzonder bij het chemische structuuronderzoek zijn op deze wijze bevredigende resultaten bereikt. Zo is het bijvoorbeeld gelukt uit de absorptiespectra van de carotenoiden de plaatsen te bepalen, waar cis- en waar trans-configuraties optreden.²⁾

Cis-configuraties blijken namelijk een karakteristieke band te veroorzaken, de z.g. *cis-piek*, die niet van het aantal cis-configuraties afhangt, maar waarvan de hoogte van het maximum samenhangt met de plaatsen van deze configuraties in het molecuul.

In andere gevallen is echter van enige regelmaat geen sprake en het is dan zelfs niet mogelijk empirische regels op te stellen. Als voorbeeld kan hier genoemd worden de invloed die het substitueren van alkylgroepen in aethyleen heeft op de plaats van de absorptieband in het spectrum. Deze blijkt namelijk naar het langgolfige deel van het spectrum te verschuiven tengevolge van deze substituties, maar enige wetmatigheid is hierbij niet vast te stellen.³⁾

Een ander probleem, waarmee bij oplossingen altijd rekening moet worden gehouden, is de invloed van het milieu op de lichtabsorptie. Deze komt voort uit de diëlectrische eigenschappen van het milieu, daar het absorptiemechanisme in wezen een electrisch verschijnsel is. Deze invloed kan tweeledig zijn: in de eerste plaats kunnen door de invloed van de omgeving de energieniveau's, waarin het beschouwde deeltje kan voorkomen, vrij sterk veranderd worden, waardoor ook hun verschil en dus de overgangenergie anders wordt. Dit veroorzaakt een verbreding van de absorptieband, terwijl ook een verplaatsing van het zwaartepunt hiervan kan optreden. In de tweede plaats oefent het milieu een invloed uit op de lichtgolf, waardoor zowel de intensiteit als de phase ter plaatse van het beschouwde deeltje kan veranderen.

Onafhankelijk hiervan kan het milieu ook een chemische verandering van de absorberende deeltjes veroorzaken. Dit is bijvoorbeeld het geval bij toevoeging van alkalihalogeniden aan oplossingen van loodhalogeniden in water, waarbij loodhaloogen-

2) L. Pauling e.m. - *J. Am. Chem. Soc.* 65 (1943) 1940

3) G. Scheibe en H. Grieneisen - *Z. physik. Chem.* B 25 (1943) 52

complexen ontstaan, die een ander absorptiespectrum vertonen dan de loodhalogeniden zelf.⁴⁾

In dit proefschrift zal getracht worden een bijdrage te leveren tot de kennis van het absorptiespectrum van oplossingen. Slechts één der vele problemen zal worden besproken, namelijk de invloed van de diëlectrische eigenschappen van de oplossing, zoals deze in de brekingsindex tot uiting komen, op de mate waarin de deeltjes het licht absorberen, uitgedrukt in de molaire absorptiecoëfficiënt. Daarbij wordt gebruik gemaakt van het model uit de klassieke dispersietheorie waarbij de electronen als oscillatoren worden voorgesteld, die onder invloed van de elektrische veldsterkte van het licht gedempte trillingen uitvoeren. Dit model heeft tot goede resultaten geleid zoals door de quantummechanische behandeling van de dispersie bevestigd werd.⁵⁾⁶⁾

In het algemeen wordt voor het verband tussen de brekingsindex n van de oplossing en de molaire absorptiecoëfficiënt $[a]$ een correctieformule gebruikt, die gegeven wordt door de vergelijking:

$$\frac{[a]_n}{(n^2 + 2)^2} = \text{constant}$$

Bij de afleiding van deze betrekking ⁷⁾⁸⁾, die wij de *klassieke correctieformule* zullen noemen, gaat men er van uit dat de elektrische kracht, die op de electronen werkt, bepaald wordt door het inwendige veld zoals dit door Lorentz is gegeven. In de praktijk bleek de *klassieke correctieformule* echter niet te voldoen, zoals door Chako⁷⁾ uitvoerig is nagegaan. De moderne theorie der diëlectrica heeft tot een bevredigende correctie geleid op het inwendige veld van Lorentz.⁹⁾¹⁰⁾

Getracht zal nu worden tot een verbetering van de *klassieke correctieformule* te komen door met behulp van deze theorie de wet van Beer (zie I § 1 en § 3) af te leiden.

4) H. Fromherz en Kun Hou Lih - Z.physik.Chem. A 135 (1931) 321

5) H.A.Kramers - Nature 113 (1924) 673; 114 (1924) 310

6) H.A.Kramers en W.Heisenberg - Z.Physik 31 (1925) 681

7) N.Q.Chako - J.Chem.Phys. 2 (1934) 644

8) G.Kortüm - Z.physik. Chem. B 33 (1936) 243

9) R.P.Bell - Trans.Farad.Soc. 27 (1931) 797

10) C.J.F.Böttcher - Physica 9 (1942) 937, 945

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mirrored and difficult to decipher.

HOOFDSTUK I

THEORETISCHE BESCHOUWINGEN

1 DE WET VAN LAMBERT - BEER

Bij meting van de lichtabsorptie in oplossingen maakt men gebruik van de wet van *Lambert - Beer*, die het verband tussen de intensiteit I_0 van het invallende licht, de intensiteit I van het uittredende licht, de afstand l die het licht door de oplossing aflegt en de concentratie C van de absorberende deeltjes als volgt weergeeft:

$$I = I_0 e^{-[a]Cl} \quad (1)$$

Hierin is $[a]$ de molaire absorptiecoëfficiënt*), die afhankelijk is van de chemische structuur der absorberende deeltjes, van de golflengte van het licht en van eventuele milieuinvloeden. *Lambert*¹¹⁾ nam namelijk op grond van experimentele gegevens aan dat de afname van de lichtintensiteit over een oneindig kleine afstand dx evenredig is met de intensiteit I_x ter plaatse en met dx :

$$-dI_x = aI_x dx \quad (2)$$

De evenredigheidsconstante a noemt men de absorptiecoëfficiënt. Deze blijkt af te hangen van de samenstelling van de oplossing en van de golflengte van het licht.

Integratie over de gehele lichtweg door de oplossing geeft:

$$I = I_0 e^{-al} \quad (3)$$

Dit is de vergelijking van *Lambert*, volgens welke de extinctie - gedefiniëerd als de waarde van $10 \log I_0/I$ - evenredig is met de afstand die het licht door de oplossing aflegt.

*) De hier gebruikte nomenclatuur komt overeen met de meest gangbare, terwijl de gebruikte symbolen door de *Union Internationale de Physique Pure et Appliquée* zijn opgesteld op de bijeenkomst in Juli 1948 te Amsterdam - zie: *Ned. T. Natuurk.* 15 (1949) 81

11) *J.H. Lambert - Photometria sive de mensura et gradibus luminis colorum et umbrae; Augsburg 1760*

Beer¹²⁾ veronderstelde nu dat de absorptiecoëfficiënt evenredig is met de concentratie van de absorberende deeltjes in de oplossing:

$$a = [a]C \quad (4)$$

Substitutie van (4) in (3) leidt tot de vergelijking van Lambert - Beer.

Een strenge afleiding van deze wet is hiermee echter niet gegeven. Hoogstens kan gezegd worden dat men op deze wijze tot een plausible verklaring is gekomen. Een bezwaar is verder dat uit deze afleiding op geen enkele wijze blijkt hoe de molaire absorptiecoëfficiënt van de golflengte van het licht en van de chemische structuur van de absorberende deeltjes afhangt, terwijl de invloed van het milieu op de molaire absorptiecoëfficiënt evenmin tot uitdrukking komt.

Met behulp van de electromagnetische lichttheorie van Maxwell is de vergelijking van Lambert streng af te leiden (zie I, § 2). Proefondervindelijk is dan ook bewezen dat deze vergelijking algemeen geldig is, mits men met zo zuiver mogelijk monochromatisch licht werkt. Bovendien verdient het aanbeveling bij constante extinctie te werken, hetgeen in de praktijk betekent dat het product Cl zo goed mogelijk constant wordt gehouden.¹³⁾

De wet van Beer daarentegen bleek slechts in beperkte mate geldig te zijn. Meestal geldt deze wet - binnen de grenzen van de meetnauwkeurigheid - tot een bepaalde concentratie, bij overschrijding waarvan afwijkingen optreden. De waarde van deze grensconcentratie blijkt van de samenstelling van de oplossing af te hangen, zoals onder andere door Kortüm¹⁴⁾ aan de hand van vele voorbeelden is aangetoond.

Pogingen, met behulp van de *klassieke correctieformule* verbeteringen aan te brengen, mislukten, zoals in de inleiding reeds werd opgemerkt. Men heeft daarom getracht de wet van Beer op een andere wijze af te leiden, namelijk met behulp van een statistische

12) A. Beer - *Ann. Physik und Chemie* 86 (1852) 78; *Grundriss der photometrischen Kalküls*; Braunschweig 1854

13) G. Kortüm en H. von Halban - *Z. physik. Chem.* A 170 (1934) 212

14) G. Kortüm - *Z. physik. Chem.* B 30 (1935) 317 B 33 (1936) 1, 234; B 34 (1936) 255

methode. ^{15) 16)} Deze pogingen zijn echter van weinig belang voor de theorie, daar de auteurs zich bij deze wijze van afleiden van de wet van Beer niet uitspreken over het absorptiemechanisme; daarom is het voor hen ook niet mogelijk de invloed van de chemische structuur der absorberende deeltjes, van de golflengte van het licht en van het milieu op de molaire absorptiecoëfficiënt na te gaan. Deze methode zal hier dan ook niet verder besproken worden.

Teneinde een inzicht te verkrijgen in het probleem van de beperkte geldigheid van de wet van Beer is het noodzakelijk deze wet streng af te leiden. Dit is van belang, daar de wet van Lambert - Beer op grote schaal wordt toegepast in de analytische chemie. In I, § 3 zal op deze afleiding nader worden ingegaan.

15) E.A. Braude - Nature 155 (1945) 753

16) A. Sippel - Z. Naturforsch. 4a (1949) 179

2 AFLEIDING VAN DE WET VAN LAMBERT

Uitgaande van de electromagnetische lichttheorie van *Maxwell* heeft men gepoogd een inzicht te verkrijgen in de problemen van de lichtabsorptie. Men heeft daarbij aangegeven hoe de wet van *Lambert* uit deze theorie is af te leiden.

Hiertoe drukt men de intensiteit van het licht uit met behulp van de vector van *Poynting*. Deze vector geeft het energietransport per seconde door een doorsnede, loodrecht op de transportrichting, van 1 cm^2 :

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} [\mathbf{E} \mathbf{H}] \quad (5)$$

Hierin is \mathbf{S} de vector van *Poynting*, c de snelheid van het licht in vacuum, terwijl \mathbf{E} en \mathbf{H} de vectoren van de elektrische en de magnetische veldsterkten van de lichtgolf zijn. Voor de afleiding van de wet van *Lambert* dient men dus het vectorieel product van \mathbf{E} en \mathbf{H} te berekenen.

Eenvoudigheidshalve wordt aangenomen dat men met een vlakke lineair gepolariseerde golf te maken heeft. Immers, indien dit niet het geval is kan het probleem altijd tot dit uitgangspunt worden herleid door de vectoren langs de assen van het coördinatenstelsel te ontbinden.

De vectoren van de elektrische en de magnetische veldsterkten staan loodrecht op elkaar en bovendien loodrecht op de voortplantingsrichting van de golf, welke langs de X-as gekozen wordt. Wordt voorts $E_z = 0$ gekozen, dan is ook $H_y = 0$ en uit de *Maxwell*-vergelijkingen volgt dan¹⁷⁾.

$$E_y = \sqrt{\mu} A \cos \omega \left(t - \frac{\sqrt{\epsilon \mu}}{c} x \right) \quad (6)$$

$$H_z = \sqrt{\epsilon} A \cos \omega \left(t - \frac{\sqrt{\epsilon \mu}}{c} x \right) \quad (7)$$

A is hierin een amplitudefactor, die onafhankelijk is van de diëlectrische constante ϵ en de magnetische permeabiliteit μ van het medium, terwijl voorts t de tijd en ω de cirkelfrequentie voorstellen. Daar bij de problemen die hier beschouwd worden μ

17) Zie bijv. *G. Joos - Theoretical Physics, Glasgow 1947, pag. 317*

practisch 1 is wordt deze in de hierna volgende formules aan 1 gelijk gesteld.

Nu zijn de vergelijkingen (6) en (7) voor de beschrijving van de lichtabsorptie ongeschikt, daar deze slechts gelden voor frequentiegebieden waarin geen licht wordt geabsorbeerd. Dit hangt samen met het feit dat aan ϵ in deze gebieden geen reële betekenis meer kan worden toegekend. Door het optreden namelijk van een phaseverschil tussen de diëlectrische verschuiving D en de veldsterkte E bij frequenties waarbij energie uit het veld wordt geabsorbeerd wordt het verband tussen D en E niet meer beschreven door de eenvoudige relatie¹⁸⁾:

$$D = \epsilon E \quad (8)$$

Daar echter zowel D als E een sinusvormig verloop met de tijd hebben kan men in dit geval toch tot een relatie verwant aan (8) komen door formeel complexe grootheden \hat{D} en \hat{E} in te voeren, waarvan D en E de reële gedeelten zijn. Het $\hat{}$ - teken betekent dat de bedoelde grootheid complex is. \hat{D} en \hat{E} worden dan gegeven door:

$$\hat{D} = D_0 e^{j(\omega t - \delta)} \quad (9)$$

$$\hat{E} = E_0 e^{j\omega t} \quad (10)$$

met $j = \sqrt{-1}$

Het phaseverschil tussen D en E wordt dus bepaald door de hoek δ die de verlieshoek wordt genoemd, daar deze een maat is voor de absorptie. Nu kan een complexe grootheid $\hat{\epsilon}$ worden ingevoerd, die gedefiniëerd wordt door:

$$\hat{D} = \hat{\epsilon} \hat{E} \quad (11)$$

Deze betrekking geldt voor alle frequenties, met dien verstande dat $\hat{\epsilon}$ een functie is van de frequentie; voor $\delta = 0$ gaat $\hat{\epsilon}$ over in de diëlectrische constante ϵ . Uit de vergelijkingen van Maxwell volgt dan, dat E_y en H_z gegeven worden door

18) Zie bijvoorbeeld: C.J.F.Böttcher - *Theory of Electric Polarisation*, Amsterdam 1952, pag. 228 e.v.

de reële gedeelten van de complexe grootheden \hat{E}_y en \hat{H}_z , gedefiniëerd door:

$$\hat{E}_y = Ae^{j\omega(t - \frac{\sqrt{\hat{\epsilon}}}{c} x)} \quad (12)$$

$$\hat{H}_z = \sqrt{\hat{\epsilon}} Ae^{j\omega(t - \frac{\sqrt{\hat{\epsilon}}}{c} x)} \quad (13)$$

De *Maxwell*-relatie, die het verband geeft tussen de brekings-index n en de diëlectrische constante ϵ , luidt:

$$\epsilon = n^2 \quad (14)$$

Deze relatie verliest echter voor frequenties waarbij absorptie optreedt zijn betekenis. Daarom wordt een complex getal \hat{n} ingevoerd, dat gedefiniëerd wordt door:

$$\hat{\epsilon} = \hat{n}^2 \quad (15)$$

Hiermee gaan (12) en (13) over in:

$$\hat{E}_y = Ae^{j\omega(t - \frac{\hat{n}}{c} x)} \quad (16)$$

$$\hat{H}_z = \hat{n} Ae^{j\omega(t - \frac{\hat{n}}{c} x)} \quad (17)$$

Teneinde uit (16) en (17) de gezochte veldsterkten E_y en H_z te vinden splitst men \hat{n} in een reëel en een imaginair gedeelte:

$$\hat{n} = n' - jn'' \quad (18)$$

Substitutie van (18) in (16) geeft voor het reële gedeelte van \hat{E}_y :

$$E_y = Ae^{-\frac{\omega n'' x}{c}} \cos \left[\omega \left(t - \frac{n'}{c} x \right) \right] \quad (19)$$

Het reële gedeelte van \hat{H}_z wordt op analoge wijze:

$$H_z = Ae^{-\frac{\omega n'' x}{c}} \left\{ n' \cos \left[\omega \left(t - \frac{n'}{c} x \right) \right] + n'' \sin \left[\omega \left(t - \frac{n'}{c} x \right) \right] \right\} \quad (20)$$

Nu blijkt uit (19) en (20) dat de phasesnelheid van de lichtgolf gegeven wordt door:

$$v = \frac{c}{n'} \quad (21)$$

Volgens de *Maxwell*-theorie wordt de phasesnelheid gegeven door:

$$v = \frac{c}{n} \quad (22)$$

Uit (21) en (22) volgt:

$$n' \equiv n \quad (23)$$

Tevens blijkt uit (19) en (20) dat de maximale waarden van E_y en H_z kleiner worden naarmate de afgelegde afstand x toeneemt.

Deze demping komt tot uitdrukking in de factor $e^{-\frac{\omega n'' x}{c}}$ en is een gevolg van de absorptie van het licht. Men gebruikt in het algemeen de absorptieindex k , gedefiniëerd door:

$$k = \frac{n''}{n} \quad (24)$$

Voor E_y en H_z kan men dus, gebruik makend van (23) en (24), schrijven:

$$E_y = A e^{-\frac{\omega n k x}{c}} \cos \left[\omega \left(t - \frac{n}{c} x \right) \right] \quad (25)$$

$$H_z = n A e^{-\frac{\omega n k x}{c}} \left\{ \cos \left[\omega \left(t - \frac{n}{c} x \right) \right] + k \sin \left[\omega \left(t - \frac{n}{c} x \right) \right] \right\} \quad (26)$$

Wij berekenen nu de intensiteit, die door (5) gegeven wordt. Het vectoriëel product uit (5) mag vervangen worden door het gewone rekenkundige product, daar E_y en H_z loodrecht op elkaar staan. De intensiteit van het licht wordt als tijdgemiddelde gemeten en dus moeten wij ook voor de vector van *Poynting* het gemiddelde over de tijd berekenen:

$$I = \frac{c}{4\pi} \overline{E_y H_z} \quad (27)$$

Substitutie van (25) en (26) in (27) levert:

$$I = \frac{c}{4\pi} r A^2 e^{-\frac{2\omega nkx}{c}} \left\{ \cos^2 \left[\omega \left(t - \frac{n}{c} x \right) \right] + k \sin \left[\omega \left(t - \frac{n}{c} x \right) \right] \cos \left[\omega \left(t - \frac{n}{c} x \right) \right] \right\} \quad (28)$$

of

$$I = \frac{c}{8\pi} n A^2 e^{-\frac{2\omega nkx}{c}} \quad (29)$$

Voor $x=0$ en $x=l$ verkrijgt men derhalve uit (29) voor de lichtintensiteit:

$$I_0 = \frac{c}{8\pi} n A^2 \quad (30)$$

$$I = \frac{c}{8\pi} n A^2 e^{-\frac{2\omega nkl}{c}} \quad (31)$$

Uit (30) en (31) volgt nu de wet van Lambert:

$$I = I_0 e^{-al}$$

met

$$a = \frac{2\omega nk}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (32)$$

Hierin is λ de golflengte van het licht in het medium.

Inplaats van de absorptiecoëfficiënt a kan men ook de extinctiecoëfficiënt κ gebruiken, welke gedefiniëerd wordt door:

$$I = I_0 10^{-\kappa l}$$

Deze betrekking staat bekend als de *Bunsen-Roscoe*-relatie.

3 AFLEIDING VAN DE WET VAN BEER

Was de afleiding van de wet van *Lambert* in de literatuur reeds gegeven, bij de wet van *Beer* is dit voorzover wij konden nagaan nog niet op bevredigende wijze geschied. Uitgaande van de *Maxwell*-theorie en de klassieke dispersietheorie is het evenwel mogelijk een afleiding van deze wet te geven, waaruit dan tevens haar beperkte geldigheid zal volgen. Immers, volgens de klassieke dispersietheorie voeren de electronen gedwongen trillingen uit onder invloed van het elektrische wisselveld van het licht. Wij noemen de elektrische veldsterkte die op het electron werkt F en voeren nu een complexe grootte \hat{F} in, waarvan F het reële gedeelte is, gedefinieerd door:

$$\hat{F} = F_0 e^{j\omega t} \quad (33)$$

Met behulp van \hat{F} volgt uit de bewegingsvergelijking van het trillende electron een grootte \hat{s} waarvan het reële gedeelte de uitwijking s van het electron uit de evenwichtsstand is¹⁹⁾:

$$\hat{s} = - \frac{e_0 F_0 e^{j\omega t}}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \left\{ 1 - \frac{(\omega_0 + \omega)\omega/\omega_0^2 \tau}{2[1/\tau - j(\omega_0 - \omega)]} + \frac{(\omega_0 - \omega)\omega/\omega_0^2 \tau}{2[1/\tau + j(\omega_0 + \omega)]} \right\} \quad (34)$$

Hierin is e_0 de lading, m de massa en ω_0 de eigenfrequentie van het electron, terwijl voorts τ de relaxatietijd is.*)

Het dipoolmoment, dat met deze uitwijking samenhangt, wordt dan gegeven door het reële gedeelte van \hat{p} , welke gedefinieerd wordt door:

$$\hat{p} = - e_0 \hat{s} \quad (35)$$

Uit (34) en (35) volgt:

$$\hat{p} = \frac{e_0^2 F_0 e^{j\omega t}}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \left\{ 1 - \frac{(\omega_0 + \omega)\omega/\omega_0^2 \tau}{2[1/\tau - j(\omega_0 - \omega)]} + \frac{(\omega_0 - \omega)\omega/\omega_0^2 \tau}{2[1/\tau + j(\omega_0 + \omega)]} \right\} \quad (36)$$

19) *J.H. van Vleck en V. Weisskopf - Rev. Mod. Phys. 17 (1945) 229*

*) De demping van de trilling wordt hoofdzakelijk bepaald door botsingen. Onder de relaxatietijd verstaat men hier de gemiddelde tijd tussen twee botsingen.

Uit deze betrekking blijkt, dat er een phaseverschil bestaat tussen het geïnduceerde dipoolmoment en het inducerende veld. In analogie met de wijze waarop men de polariseerbaarheid definiëert kan met behulp van (36) een complexe polariseerbaarheid worden ingevoerd:

$$\hat{p} = \hat{\alpha} \hat{F} \quad (37)$$

Hierin is $\hat{\alpha}$ de complexe polariseerbaarheid, die een factor bevat welke het phaseverschil tussen p en F weergeeft. Uit (36) en (37) volgt, dat $\hat{\alpha}$ gegeven wordt door:

$$\hat{\alpha} = \frac{e_o^2}{m(\omega_o^2 - \omega^2)} \left\{ 1 - \frac{(\omega_o + \omega)\omega/\omega_o^2 \tau}{2[1/\tau - j(\omega_o - \omega)]} + \frac{(\omega_o - \omega)\omega/\omega_o^2 \tau}{2[1/\tau + j(\omega_o + \omega)]} \right\} \quad (38)$$

In het algemeen is het beter rekening te houden met het optreden van meerdere eigenfrequenties ω_{ok} voor het trillend electron. Hierdoor wordt $\hat{\alpha}$ beschreven door de som van een aantal termen:

$$\hat{\alpha} = \frac{e_o^2}{m} \sum_k \frac{f_k}{\omega_{ok}^2 - \omega^2} \left\{ 1 - \frac{(\omega_{ok} + \omega)\omega/\omega_{ok}^2 \tau_k}{2[1/\tau_k - j(\omega_{ok} - \omega)]} + \frac{(\omega_{ok} - \omega)\omega/\omega_{ok}^2 \tau_k}{2[1/\tau_k + j(\omega_{ok} + \omega)]} \right\} \quad (39)$$

Men noemt f_k de oscillatorensterkte, welke zowel berekend kan worden uit dispersiemetingen als met behulp van de quantummechanica.

Geheel overeenkomstig de wijze waarop men in de electrostatica de polarisatie definiëert kan hier een complexe grootte \hat{P} worden ingevoerd, waarvan het reële gedeelte de polarisatie P is:

$$\hat{P} = \sum_i N_i \hat{p}_i \quad (40)$$

Hierin is N_i het aantal deeltjes per cm^3 van de i^e soort. P kan ook beschreven worden met behulp van de betrekking:

$$4\pi\hat{P} = \hat{D} - \hat{E} \quad (41)$$

Uit (11) en (15) volgt voor de relatie tussen \hat{D} en \hat{E} :

$$\hat{D} = \hat{n}^2 \hat{E} \quad (42)$$

Hierdoor gaat (41) over in:

$$\hat{P} = \frac{\hat{n}^2 - 1}{4\pi} \hat{E} \quad (43)$$

Uit (37), (40) en (43) volgt nu:

$$\frac{\hat{n}^2 - 1}{4\pi} \hat{E} = \sum_i N_i \hat{\alpha}_i \hat{F}_i \quad (44)$$

Voor de berekening van F_i wordt het absorberende deeltje door een bolvormige holte vervangen²⁰⁾. Binnen deze holte heerst het holteveld. Als men nu een trillende dipool in het centrum van de holte geplaatst denkt wordt aan het holteveld nog het reactieveld van deze dipool toegevoegd.

De berekening van het holteveld is in de electrostatica een bekend probleem²¹⁾, waarbij men uitgaat van de vergelijking van *Laplace* voor de potentiaal ψ :

$$\Delta\psi = 0 \quad (45)$$

Het reactieveld van een dipool is door *Böttcher*²²⁾ op een analoge wijze afgeleid. Het is noodzakelijk deze beide afleidingen hier voor electromagnetische wisselvelden te geven, daar voor deze velden de vergelijking van *Laplace* niet zonder meer juist is. Immers, deze vergelijking wordt afgeleid uit de volgende twee *Maxwell*-betrekkingen voor statische velden in diëlectrica, waarin geen werkelijke ladingen optreden:

$$\text{rot } E = 0 \quad (46)$$

$$\text{div } E = 0 \quad (47)$$

20) C.J.F.Böttcher - *Physica* 9 (1942) 945

21) Zie bijvoorbeeld: C.Schäfer - *Theor. Physik III*, 1, Berlin-Leipzig 1932, pag. 84

22) C.J.F.Böttcher - *Diss. Leiden* 1940

Uit (46) volgt, dat men een potentiaal ψ kan definiëren door:

$$E = - \text{grad } \psi \quad (48)$$

Met behulp van (47) en (48) komt men tot de vergelijking van *Laplace*. Voor electromagnetische wisselvelden, waarbij geen werkelijke stromen optreden, is (46) niet meer geldig. Rot E wordt dan gegeven door:

$$\text{rot } E = \frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t} \quad (49)$$

B is hierin de magnetische inductie. Doordat rot E nu niet meer 0 is mag de vergelijking van *Laplace* niet op deze wisselvelden worden toegepast, tenzij de afmetingen van het gebied, waarbinnen wij deze vergelijking willen toepassen, verwaarloosbaar klein zijn ten opzichte van de golflengte.

Dit is plausibel, daar het veld binnen het rechthoekje $\Delta x \Delta y$ (fig. 1) praktisch homogeen zal zijn als $\Delta x \ll \lambda$ zodat rot E in het rechthoekje praktisch 0 is. Dit volgt ook uit de formule voor E_y (25). De afwijking van E_y van een constante waarde over de afstand Δx is van de grootteorde

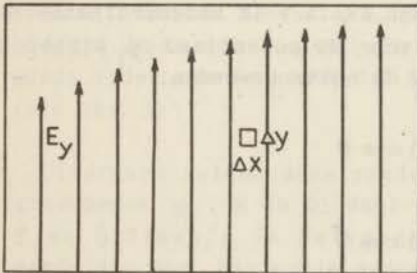


fig. 1

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} \Delta x$$

Uit (25) volgt:

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} = -A \frac{\omega n}{c} e^{-\frac{\omega n k x}{c}} \sin \left[\omega \left(t - \frac{n}{c} x \right) \right] \quad (50)$$

waarbij $k \ll 1$ is gesteld. Dit laatste is in de praktijk steeds het geval, zoals op pag. 29 nader zal worden verklaard.

Nu is:

$$\left(\frac{\partial E_y}{\partial x} \right)_{\text{maximaal}} = \frac{\omega n}{c} (E_y)_{\text{maximaal}}$$

Hieruit volgt dat $\frac{\partial E_y}{\partial x} \Delta x$ ten opzichte van E_y te verwaarlozen is als

$$\frac{\omega n}{c} \Delta x \ll 1$$

of als

$$\frac{2\pi \Delta x}{\lambda} \ll 1$$

Het is dus geoorloofd in een gebiedje waarvan $\Delta x \ll \lambda$ is een potentiaal ψ in te voeren en de vergelijking van *Laplace* toe te passen. Hiervan kan men gebruik maken bij de berekening van het holteveld. De holte heeft immers ongeveer de grootte van het absorberende deeltje dat in gedachte is weggenomen. Dit komt er op neer dat dergelijke holten afmetingen hebben in de orde van enkele Å. De golflengte van het licht in het zichtbare en het ultraviolette gebied is van de orde van enige duizenden Å en dus in voldoende mate groter dan de afmetingen van de holte.

Schrijft men de vergelijking van *Laplace* in bolcoördinaten dan worden als oplossingen hiervan voor de potentiaal ψ_i binnen de holte en de potentiaal ψ_u buiten de holte gevonden:

$$\psi_i = \left(\frac{A}{r} + Br \right) \cos \theta$$

$$\psi_u = \left(\frac{C}{r} + Gr \right) \cos \theta$$

Voor de mathematische behandeling van het probleem passen wij weer de rekenwijze met complexe grootheden toe en voeren de grootheden $\hat{\psi}_i$ en $\hat{\psi}_u$ in, waarvan ψ_i en ψ_u de reële gedeelten zijn:

$$\hat{\psi}_i = \left(\frac{\hat{A}}{r} + \hat{B}r \right) \cos \theta \quad (51)$$

$$\hat{\psi}_u = \left(\frac{\hat{C}}{r} + \hat{G}r \right) \cos \theta \quad (52)$$

De reële gedeelten van de constanten \hat{A} , \hat{B} , \hat{C} en \hat{G} zijn respectievelijk: A, B, C en G.

Met behulp van de volgende randvoorwaarden zijn de constanten \hat{A} , \hat{B} , \hat{C} en \hat{G} op te lossen:

- I De oorsprong ($r=0$) mag geen singulier punt zijn voor de functie ψ_i .
- II Aan de rand van de holte ($r=R$) moeten ψ_i en ψ_u gelijk zijn.
- III De normale component van de diëlectrische verschuiving is aan de rand van de holte ($r=R$) continu, daar geen echte oppervlakteladingen aanwezig zijn:

$$([\nabla_n]_{r=R}) = ([D_n]_{r=R})$$

- IV Voor $r \rightarrow \infty$ wordt ψ_u gegeven door:

$$(\psi_u)_{r \rightarrow \infty} = -Er \cos \theta$$

N.B. Deze vierde randvoorwaarde geldt natuurlijk strikt genomen niet voor $r \rightarrow \infty$ maar slechts voor een gebied, waarvoor r voldoende kleiner is dan de golflengte. Nu neemt ψ_u af met toenemende r , zodat in de practijk deze randvoorwaarde mag worden toegepast voor $r \gg R$, mits men echter binnen het gebiedje blijft, waar men nog met de potentiaal ψ mag rekenen. Er is goede reden aan te nemen dat aan deze voorwaarden voldaan wordt (zie pag. 31).

Uiteraard gelden deze randvoorwaarden slechts voor de reële grootheden ψ , E en D ; daar echter de complexe grootheden $\hat{\psi}$, \hat{E} en \hat{D} lineair in de vergelijkingen voorkomen en tevens eenduidig door hun reële gedeelten zijn bepaald - op een zuiver imaginaire term na, die op het eindresultaat geen invloed heeft - mogen deze randvoorwaarden ook op de complexe grootheden worden toegepast.

Uit de eerste randvoorwaarde volgt: $\hat{A} = 0$

De tweede randvoorwaarde levert:

$$\hat{B}R = \frac{\hat{C}}{R^2} - \hat{G}R \quad (53)$$

Binnen de holte is $[\hat{D}_i]_n = [\hat{E}_i]_n = -\frac{\partial \hat{\psi}_i}{\partial r}$

In het diëlectricum is $[\hat{D}_u]_n = \hat{n}^2 [\hat{E}_u]_n = -n^2 \frac{\partial \hat{\psi}_u}{\partial r}$

De derde randvoorwaarde leidt zodoende tot:

$$\hat{B} = \hat{n}^2 \left(-\frac{2\hat{C}}{R^3} + \hat{G} \right) \quad (54)$$

Tenslotte volgt uit de vierde randvoorwaarde: $\hat{G} = -\hat{E}$.
 Hierdoor gaan (53) en (54) over in:

$$\hat{B}R = \frac{\hat{C}}{R^2} - \hat{E}R \quad (55)$$

$$\hat{B} = \hat{n}^2 \left(-\frac{2\hat{C}}{R^3} - \hat{E} \right) \quad (56)$$

Na enige herleiding volgt hier tenslotte uit:

$$\hat{\psi}_i = \frac{3\hat{n}^2}{2\hat{n}^2 + 1} \hat{E}_r \cos \theta$$

Het holteveld wordt dus gegeven door het reële gedeelte van:

$$\hat{E}_h = \frac{3\hat{n}^2}{2\hat{n}^2 + 1} \hat{E} \quad (57)$$

Hieruit blijkt, dat het holteveld niet in phase is met het veld E.

De afleiding van het reactieveld van de dipool p gaat uit van de vergelijkingen (51) en (52). De randvoorwaarden zijn nu:

- I Voor $r \rightarrow \infty$ geldt: $\psi_u \rightarrow 0$.
- II Voor $r=R$ moeten ψ_i en ψ_u gelijk zijn.
- III Voor $r=R$ is bovendien $[D_i]_n = [D_u]_n$ daar geen echte oppervlakteladingen aanwezig zijn.
- IV Voor $R \rightarrow \infty$ geldt: $\psi_i \rightarrow \frac{p}{r^2} \cos \theta$ want als er geen diëlectricum was zou men als oplossing het veld van de dipool moeten vinden.

Ook in dit geval mogen deze randvoorwaarden weer op de complexe grootheden worden toegepast.

Uit de eerste randvoorwaarde volgt nu dat $\hat{G} = 0$ is.

Randvoorwaarde II geeft:

$$\frac{\hat{A}}{R^2} + \hat{B}R = \frac{\hat{C}}{R^2} \quad (58)$$

Randvoorwaarde III levert:

$$\left(\frac{\partial \hat{\psi}_i}{\partial r} \right)_{r=R} = \hat{n}^2 \left(\frac{\partial \hat{\psi}_u}{\partial r} \right)_{r=R}$$

of

$$-\frac{2\hat{A}}{R^3} + \hat{B} = -2\hat{n}^2 \frac{\hat{C}}{R^3} \quad (59)$$

Uit (58) en (59) volgt:

$$\hat{A} = \frac{2\hat{n}^2 + 1}{3} \hat{C}$$

$$\hat{B} = -\frac{2\hat{n}^2 - 2}{3} \frac{\hat{C}}{R^3}$$

Tenslotte leidt de vierde randvoorwaarde tot:

$$\hat{C} = \frac{3}{2\hat{n}^2 + 1} \hat{p}$$

Zodoende wordt $\hat{\psi}_i$ gegeven door:

$$\hat{\psi}_i = \frac{\hat{p}}{r^2} \cos \theta - \frac{2\hat{n}^2 - 2}{2\hat{n}^2 + 1} \frac{\hat{p}}{R^3} r \cos \theta$$

Het veld binnen de holte is dus samengesteld uit het gewone dipoolveld en een homogeen reactieveld, met als veldsterkte het reële gedeelte van \hat{E}_R :

$$\hat{E}_R = \frac{2\hat{n}^2 - 2}{2\hat{n}^2 + 1} \frac{\hat{p}}{R^3} \quad (60)$$

of anders geschreven:

$$\hat{E}_R = \hat{f} \hat{p} \quad (61)$$

\hat{f} is hierin de complexe reactieveldconstante.

Hierdoor wordt de uitdrukking voor \hat{F}_i (pag. 22):

$$\hat{F}_i = (\hat{E}_h)_i + (\hat{E}_R)_i \quad (62)$$

Uit (37) en (61) volgt:

$$(\hat{E}_R)_i = \hat{f}_i \hat{\alpha}_i \hat{F}_i \quad (63)$$

Substitutie van (63) in (62) levert:

$$\hat{F}_i = (\hat{E}_h)_i + \hat{f}_i \hat{\alpha}_i \hat{F}_i$$

Met behulp van (57) gaat dit over in:

$$\hat{F}_i = \frac{3\hat{n}^2}{2\hat{n}^2 + 1} \frac{1}{1 - \hat{f}_i \hat{\alpha}_i} \hat{E} \quad (64)$$

Deze waarde van \hat{F}_i in (44) gesubstitueerd geeft:

$$\frac{\hat{n}^2 - 1}{4\pi} \hat{E} = \frac{3\hat{n}^2}{2\hat{n}^2 + 1} \hat{E} \sum_i N_i \frac{\hat{\alpha}_i}{1 - \hat{f}_i \hat{\alpha}_i}$$

of

$$\frac{(\hat{n}^2 - 1)(2\hat{n}^2 + 1)}{12\pi\hat{n}^2} = \sum_i N_i \frac{\hat{\alpha}_i}{1 - \hat{f}_i \hat{\alpha}_i} \quad (65)$$

Beide leden van (65) worden nu in hun reële en hun imaginaire gedeelten gesplitst.

Uit (18), (23) en (24) volgt:

$$\hat{n} = n(1 - jk)$$

Hiermee gaat het linkerlid van (65) over in:

$$\frac{(\hat{n}^2 - 1)(2\hat{n}^2 + 1)}{12\pi\hat{n}^2} = \frac{2n^4(1-k^2)(1+k^2)^2 - n^2(1+k^2)^2 - (1-k^2) - jk(4n^4 + 2)}{12\pi n^2(1+k^2)^2} \quad (66)$$

k wordt gegeven door (32):

$$k = \frac{a\lambda}{4\pi}$$

waarin λ van de grootteorde van 10^{-4} à 10^{-5} cm is.

In de praktijk wordt de concentratie van de absorberende stof zodanig gekozen, dat de grootteorde van de extinctie ongeveer 0,5 wordt. Daar de lengte der cuvetten meestal niet kleiner is dan 0,1 cm volgt voor a uit de wet van Lambert een maximale waarde van ongeveer 10 cm^{-1} .

Dit brengt met zich mee, dat k dus bijzonder klein is ($< 0,001$) en k^2 mag daarom tegen 1 verwaarloosd worden. Hierdoor gaat (66) over in:

$$\frac{(\hat{n}^2 - 1)(2\hat{n}^2 + 1)}{12\pi\hat{n}^2} = \frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{12\pi n^2} - jk \frac{2n^4 + 1}{6\pi n^2} \quad (67)$$

Vervolgens wordt het rechterlid van (65) in zijn reële en zijn imaginaire gedeelten gesplitst. Uit (39) volgt:

$$\hat{\alpha} = \sum_k f_k \alpha_k - j \sum_k f_k \alpha'_k \quad (68)$$

of eenvoudig geschreven:

$$\hat{\alpha} = \alpha - j \alpha' \quad (69)$$

Uit (60) en (61) volgt:

$$\hat{f} = \frac{1}{R^3} \frac{2\hat{n}^2 - 2}{2\hat{n}^2 + 1} \quad (70)$$

Met behulp van $\hat{n} = n(1 - jk)$ en na verwaarlozing van k^2 tegen 1 volgt uit (70):

$$\hat{f} = \frac{1}{R^3} \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1} - j \frac{12}{R^3} k \frac{n^2}{(2n^2 + 1)^2} \quad (71)$$

of

$$\hat{f} = f - jf' \quad (72)$$

In het rechterlid van (65) gaat nu $\frac{\hat{\alpha}_i}{1 - \hat{f}_i \hat{\alpha}_i}$ over in:

$$\frac{\hat{\alpha}_i}{1 - \hat{f}_i \hat{\alpha}_i} = \frac{\alpha_i - j\alpha'_i}{1 - (f_i - jf'_i)(\alpha_i - j\alpha'_i)} =$$

$$\frac{\alpha_i(1 - f_i\alpha_i + f'_i\alpha'_i) + \alpha'_i(f'_i\alpha_i + f_i\alpha'_i)}{(1 - f_i\alpha_i + f'_i\alpha'_i)^2 + (f'_i\alpha_i + f_i\alpha'_i)^2} - j \frac{\alpha_i(f'_i\alpha_i + f_i\alpha'_i) + \alpha'_i(1 - f_i\alpha_i + f'_i\alpha'_i)}{(1 - f_i\alpha_i + f'_i\alpha'_i)^2 + (f'_i\alpha_i + f_i\alpha'_i)^2}$$

Het is mogelijk deze uitdrukking te vereenvoudigen door in aanmerking te nemen dat volgens (71) en (72) f'_i evenredig is met k , zodat $f'_i \ll f_i$.

Ook is $\alpha'_i \ll \alpha_i$ zoals o.a. uit de bij benadering geldende vergelijking van *Lorenz-Lorentz* blijkt.

Voor één soort deeltjes luidt deze vergelijking:

$$\frac{\hat{n}^2 - 1}{\hat{n}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \hat{\alpha}$$

Splitting in de reële en de imaginaire gedeelten leidt tot:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - j \frac{6n^2 k}{(n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha \cdot \frac{4\pi}{3} j N \alpha'$$

Hieruit blijkt dat voor absorberende deeltjes de waarde van α' / α van dezelfde grootteorde is als k . In het algemeen is dus $\alpha'_i \ll \alpha_i$

Men mag dus alle termen, die de producten $f'_i \alpha'_i$, $(\alpha'_i)^2$ en $(f'_i)^2$ als factoren bezitten, ten opzichte van 1 verwaarlozen. Dit leidt tot:

$$\frac{\alpha_i}{1 - f_i \alpha_i} = \frac{\alpha_i}{1 - f_i \alpha_i} - j \frac{f'_i \alpha_i^2 + \alpha'_i}{(1 - f_i \alpha_i)^2} \quad (73)$$

Door gelijkstellen van de reële gedeelten van de leden van vergelijking (65) vindt men:

$$\frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{12\pi n^2} = \sum_i N_i \frac{\alpha_i}{1 - f_i \alpha_i} \quad (74)$$

Dit is de formule van *Böttcher*, ook wel de gecorrigeerde *Lorenz-Lorentz*-vergelijking genoemd, welke in goede overeenstemming met de experimenten bleek te zijn. Dit is een aanwijzing, dat bij wisselvelden van de beschouwde frequenties de veronderstellingen met betrekking tot de potentiaal ψ (pag.25) verantwoord waren.

Door de imaginaire gedeelten van de leden van vergelijking (65) gelijk te stellen vindt men:

$$\frac{2n^4 + 1}{6\pi n^2} k = \sum_i N_i \frac{f_i' \alpha_i'^2 + \alpha_i'}{(1 - f_i \alpha_i)^2}$$

of

$$\frac{2n^4 + 1}{6\pi n^2} k = \sum_i N_i \frac{f_i' \alpha_i'^2}{(1 - f_i \alpha_i)^2} + \sum_i N_i \frac{\alpha_i'}{(1 - f_i \alpha_i)^2} \quad (75)$$

Substitutie van de waarde van f_i' uit (71) en (72) geeft:

$$\frac{2n^4 + 1}{6\pi n^2} k = \frac{12 n^2 k}{(2 n^2 + 1)^2} \sum_i N_i \frac{\alpha_i'^2}{R_i^3 (1 - f_i \alpha_i)^2} + \sum_i N_i \frac{\alpha_i'}{(1 - f_i \alpha_i)^2} \quad (76)$$

Daar nu α_i' voor de niet absorberende deeltjes 0 is gaat (76), wanneer slechts één der in oplossing aanwezige soorten deeltjes licht absorbeert, over in:

$$\left[\frac{2n^4 + 1}{6\pi n^2} - \frac{12 n^2}{(2 n^2 + 1)^2} \sum_i N_i \frac{\alpha_i'^2}{R_i^3 (1 - f_i \alpha_i)^2} \right] k = N \frac{\alpha'}{(1 - f \alpha)^2} \quad (77)$$

Hierin is N het aantal absorberende deeltjes per cm^3 , terwijl α , f en α' grootheden zijn, die op deze deeltjes betrekking hebben.

Daar nu N recht evenredig is met de concentratie en k recht evenredig is met de absorptiecoëfficiënt a volgt uit (77):

$$a = [a] C$$

Hiermee is de wet van *Beer* afgeleid. De afhankelijkheid van $[a]$ van de frequentie van het licht volgt uit het feit dat $[a]$ evenredig is met α' ; deze laatste is volgens (38) een functie van de frequentie.

De beperkte geldigheid van de wet van Beer ligt in (77) opgesloten. Hierop wordt in I, § 4 nader ingegaan.

Meestal gebruikt men de molaire extinctiecoëfficiënt $[\kappa]$ in plaats van de molaire absorptiecoëfficiënt. $[\kappa]$ wordt gedefiniëerd door:

$$I = I_0 10^{-[\kappa]Cl}$$

Dit heeft het voordeel, dat men met Briggse logarithmen kan werken.

4 DE CORRECTIE VAN DE MOLAIRE ABSORPTIECOEFFICIENT

Uit formule (77) blijkt dat de absorptieindex en ook de molaire absorptiecoëfficiënt o.a. afhankelijk is van de brekingsindex van de oplossing. De molaire absorptiecoëfficiënt is dus niet een constante, maar kan in verschillende oplossingen verschillende waarden aannemen, nog geheel afgezien van de vraag welke invloed het oplosmiddel op de chemische structuur en op de energieniveau's van de absorberende deeltjes heeft. Is deze invloed niet aanwezig of onmeetbaar klein dan kan men de wet van *Lambert-Beer* toepassen, mits een verandering van de waarde van de brekingsindex op de waarde van de molaire absorptiecoëfficiënt binnende grenzender meetnauwkeurigheid geen merkbaar effect heeft. Dit is bijvoorbeeld het geval, wanneer men bij zeer lage concentraties in hetzelfde oplosmiddel werkt.

Ook indien de waarde van de brekingsindex van de oplossingen een meetbaar effect heeft op de waarde van de molaire absorptiecoëfficiënt kan men een grootheid verkrijgen die slechts van de chemische structuur van de absorberende deeltjes en van de golflengte van het licht afhankelijk is. Hiertoe moet men de molaire absorptiecoëfficiënt met een functie vermenigvuldigen welke in principe door (77) gegeven wordt. Dit leidt tot een nieuwe correctie-formule die in de plaats treedt van de *klassieke correctie-formule*.

Alvorens hier verder op in te gaan is het goed aan te tonen dat (77) ook op geheel andere wijze dan in I, § 3 is aangegeven kan worden afgeleid*, namelijk met behulp van een energiebeschouwing.

De intensiteit van licht dat een afstand x door een oplossing heeft afgelegd, uitgedrukt in de hoeveelheid energie die per seconde door een doorsnede, loodrecht op de voortplantingsrichting, van 1 cm^2 stroomt, wordt volgens (29) gegeven door:

$$I = \frac{c}{8\pi} n A^2 e^{-\frac{2\omega n k x}{c}} \quad (78)$$

**) Wij zijn Dr Th.G.Scholte zeer erkentelijk voor de hulp, die wij bij de bewerking van dit proefschrift in het algemeen en bij deze afleiding in het bijzonder, van hem mochten ondervinden.*

Daar de phasesnelheid van het licht in de oplossing $\frac{c}{n}$ is volgt uit (78) voor de energie W van het licht per cm^3 :

$$W = \frac{n^2 A^2}{8\pi} e^{-\frac{2\omega n k x}{c}} \quad (79)$$

En

$$\frac{dW}{dx} = -\frac{\omega n^3 k A^2}{4\pi c} e^{-\frac{2\omega n k x}{c}} \quad (80)$$

De verandering van W met de tijd, als het volumenelement van 1 cm^3 zich met de lichtgolf voortbeweegt, wordt gegeven door:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{c}{n} \cdot \frac{dW}{dx}$$

Of met behulp van (80):

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{\omega n^2 k A^2}{4\pi} e^{-\frac{2\omega n k x}{c}} \quad (81)$$

Ter plaatse $x = 0$ gaat (81) over in:

$$\left(\frac{dW}{dt} \right)_{x=0} = -\frac{\omega n^2 k A^2}{4\pi} \quad (82)$$

De verandering van W met de tijd kan ook op andere wijze berekend worden. Als het elektrische veld van het licht namelijk in een deeltje een dipool induceert wordt energie van het veld op het deeltje overgedragen. Deze hoeveelheid energie bedraagt:

$$\Delta w = \int E dp. \quad (83)$$

In de hier beschouwde gevallen heeft het dipoolmoment altijd dezelfde richting als het inducerende veld. De veldsterkte ter plaatse is de som van de veldsterkte van het licht en de door de geïnduceerde dipolen van de omringende deeltjes opgewekte veldsterkte. Door dit totale veld wordt energie aan het deeltje

toegevoegd. Daar wij evenwel de energie willen berekenen die de lichtgolf op alle deeltjes tezamen overdraagt is het niet nodig de energieoverdracht tussen de deeltjes onderling in rekening te brengen.

Door het veld van het licht wordt aan één deeltje een hoeveelheid energie afgestaan, gegeven door:

$$\Delta w = - \int E \, d p \quad (84)$$

met

$$E = \text{Re}(E) = \text{Re}(E_0 e^{j\omega t}),$$

$$p = \text{Re}(\hat{p}) = \text{Re}\left(\frac{\hat{\alpha}}{1 - f\hat{\alpha}} \hat{E}_h\right) = \text{Re}(\hat{\alpha}^* \hat{E}_h)$$

Hierin wordt met *Re* aangegeven dat het reële gedeelte van de grootte bedoeld wordt.

Volgens (73) kan men nu $\hat{\alpha}^*$ als volgt uitschrijven:

$$\hat{\alpha}^* = \alpha^* - j(\alpha^*)' \quad (85)$$

met

$$\alpha^* = \frac{\alpha}{1 - f\alpha} \quad (86)$$

Voorts wordt \hat{E}_h gegeven door (57), waardoor (84) overgaat in:

$$\Delta w = + \int \text{Re}(E_0 e^{j\omega t}) \, d[\text{Re}\{(\alpha^* - j(\alpha^*)') \cdot \frac{3\hat{n}^2}{2\hat{n}^2+1} E_0 e^{j\omega t}\}] \quad (87)$$

Op de bekende wijze (zie I, § 3) kan afgeleid worden:

$$\frac{3\hat{n}^2}{2\hat{n}^2+1} = \frac{3n^2}{2n^2+1} - j \frac{6n^2k}{(2n^2+1)^2}$$

Dit gesubstitueerd in (87) leidt tot:

$$\Delta w = -E_0^2 \int \cos(\omega t) \, d\left[\left\{\frac{3n^2\alpha^*}{2n^2+1} + \frac{6n^2k(\alpha^*)}{(2n^2+1)^2}\right\} \cos(\omega t) + \left\{\frac{3n^2(\alpha^*)'}{2n^2+1} + \frac{6n^2k\alpha^*}{(2n^2+1)^2}\right\} \sin(\omega t)\right]$$

Over een geheel aantal trillingen gedurende de tijd Δt geïntegreerd levert dit:

$$\Delta w = -E_0^2 \frac{\omega}{2} \left[\frac{3n^2 (\alpha^*)'}{2n^2 + 1} + \frac{6n^2 k \alpha^*}{(2n^2 + 1)^2} \right] \Delta t$$

Per cm^3 is dus:

$$\frac{dW}{dt} = \sum_i N_i \frac{dw_i}{dt} = -E_0^2 \frac{\omega}{2} \left[\frac{3n^2}{2n^2 + 1} \sum_i N_i (\alpha_i^*)' + \frac{6n^2 k}{(2n^2 + 1)^2} \sum_i N_i \alpha_i^* \right] \quad (88)$$

Hieruit volgt dat zowel aan de absorberende deeltjes als aan de niet absorberende deeltjes door het lichtveld energie wordt overgedragen. De laatsten geven deze energie dan verder door aan de absorberende deeltjes.

Ter plaatse $x = 0$ volgt voor E_0 uit (25):

$$(E_0)_{x=0} = A$$

Voorts wordt $\sum_i N_i \alpha_i^*$ gegeven door (74):

$$\sum_i N_i \alpha_i^* = \frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{12\pi n^2}$$

Hierdoor gaat (88) voor $x = 0$ over in:

$$\left(\frac{dW}{dt} \right)_{x=0} = -A^2 \frac{\omega}{2} \left[\frac{3n^2}{2n^2 + 1} \sum_i N_i (\alpha_i^*)' + \frac{(n^2 - 1)k}{2\pi(2n^2 + 1)} \right] \quad (89)$$

Uit (82) en (89) volgt:

$$\left[n^2 - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right] k = \frac{6\pi n^2}{2n^2 + 1} \sum_i N_i (\alpha_i^*)'$$

of

$$\frac{2n^4 + 1}{6\pi n^2} k = \sum_i N_i (\alpha_i^*)' \quad (90)$$

$(\alpha_i^*)'$ is uit (73), (85) en (86) te vinden:

$$(\alpha_i^*)' = \frac{f_i' \alpha_i'^2 + \alpha_i'}{(1 - f_i \alpha_i)^2} \quad (91)$$

Uit (90) en (91) volgt dan tenslotte:

$$\frac{2n^4 + 1}{6\pi n^2} k = \sum_i N_i \frac{f_i' \alpha_i'^2}{(1 - f_i \alpha_i)^2} + \sum_i N_i \frac{\alpha_i'}{(1 - f_i \alpha_i)^2}$$

Dit is de betrekking (75) uit I, § 3, zodat ook de formule (77) hiermede op een andere wijze is afgeleid.

Indien het oplosmiddel geen invloed heeft op de chemische structuur van de absorberende deeltjes en op hun energieniveau's is α' uitsluitend van de frequentie afhankelijk, zodat uit (77) bij constante frequentie volgt:

$$\left\{ \frac{2n^4 + 1}{6\pi n^2} - \frac{12n^2}{(2n^2 + 1)^2} \sum_i N_i \frac{\alpha_i'^2}{R_i^3 (1 - f_i \alpha_i)^2} \right\} \frac{(1 - f\alpha)^2 k}{N} = \text{constant} \quad (92)$$

En daar $\frac{kn}{N}$ op een constante na gelijk is aan $[a]$ gaat (92) over in:

$$\left\{ \frac{2n^4 + 1}{6\pi n^2} - \frac{12n^2}{(2n^2 + 1)^2} \sum_i N_i \frac{\alpha_i'^2}{R_i^3 (1 - f_i \alpha_i)^2} \right\} \frac{(1 - f\alpha)^2 [a]}{n} = \text{constant} \quad (93)$$

Dit is de gezochte correctieformule, die de molaire absorptiecoëfficiënt geeft als functie van de brekingsindex van de oplossing en die in de plaats komt van de *klassieke correctieformule*:

$$\frac{n [a]}{(n^2 + 2)^2} = \text{constant}$$

Ook (94) geldt slechts bij constante frequentie.

Voor praktische toepassingen is de correctieformule (93) niet bijzonder geschikt, afgezien nog van het ingewikkelde karakter

van deze formule. Immers, men dient α en R van alle in de oplossing aanwezige deeltjes te kennen en van deze grootheden zijn nog maar voor enkele moleculen en ionen gegevens bekend.

Het is echter mogelijk voor speciale gevallen geschikte benaderingen te geven, terwijl de waarde van $f\alpha$ voor de absorberende deeltjes met behulp van een grafische methode te bepalen is (zie I, § 5).

5 VEREENVOUDIGING VAN DE NIEUWE CORRECTIEFORMULE VOOR BIJZONDERE GEVALLEN

De correctieformule (93) is in feite reeds vereenvoudigd door aan te nemen dat bij de meetfrequentie slechts één der in de oplossing aanwezige soorten deeltjes licht absorbeert. Absorberen meerdere soorten deeltjes licht bij de meetfrequentie dan zou men formule (76) moeten toepassen. Daar dan echter behalve α en R bovendien nog α' bekend moet zijn is deze formule voor de praktijk volkomen ongeschikt.

Het is nu mogelijk, voor (93) een goede benadering te geven voor verdunde oplossingen, waarin dan uiteraard slechts één soort absorberende deeltjes voorkomt. De term voor het oplosmiddel, welke in (93) achter het Σ -teken staat, zal verreweg de grootste zijn van alle termen, die onder dit teken vallen. Als de grootheden, die betrekking hebben op de deeltjes van het oplosmiddel, van de index 0 worden voorzien kan men voor deze bijzondere gevallen als benadering invoeren:

$$\sum_i N_i \frac{\alpha_i^2}{R_i (1 - f_i \alpha_i)^2} = \frac{\alpha_0}{R_0 (1 - f_0 \alpha_0)} \sum_i N_i \frac{\alpha_i}{1 - f_i \alpha_i} \quad (95)$$

Echter geldt dan als nevenvoorwaarde dat òf het oplosmiddel uit één soort deeltjes bestaat, òf het oplosmiddel uit meerdere soorten deeltjes bestaat waarvan de waarden van R_0^3/α_0 elkaar niet veel ontlopen (zie (96)), òf het oplosmiddel uit meerdere soorten deeltjes bestaat, waarbij de concentratie van één soort deeltjes zeer veel groter is dan die der andere soorten deeltjes.

Met behulp van (71), (72) en (74) gaat (95) over in:

$$\sum_i N_i \frac{\alpha_i^2}{R_i (1 - f_i \alpha_i)^2} \approx \frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1) \alpha_0}{12\pi n^2 (R_0^3 - \alpha_0 \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1})}$$

of

$$\sum_i N_i \frac{\alpha_i^2}{R_i^3 (1 - f_i \alpha_i)^2} \approx \frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)^2}{12\pi n^2 [(2n^2 + 1)(R_0^3/\alpha_0 - 1) + 3]} \quad (96)$$

Substitutie van (96) in (93) leidt tot een nieuwe correctieformule:

$$\left\{ \frac{2n^4 + 1}{6n^2} - \frac{n^2 - 1}{(2n^2 + 1)(R_0^3/\alpha_0 - 1) + 3} \right\} \frac{(1 - f\alpha)^2 [a]}{n} = \text{constant} \quad (97)$$

In de practijk geeft men veelal de voorkeur aan de molaire coëfficiënt $[\kappa]$. Daar $[\kappa]$ recht evenredig is met $[a]$ geldt dus ook:

$$\left\{ \frac{2n^4 + 1}{6n^2} - \frac{n^2 - 1}{(2n^2 + 1)(R_0^3/\alpha_0 - 1) + 3} \right\} \frac{(1 - f\alpha)^2 [\kappa]}{n} = \text{constant} \quad (98)$$

Met

$$f = \frac{1}{R^3} \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}$$

Het is nu noodzakelijk de waarde van R_0^3/α_0 voor de deeltjes van het oplosmiddel te kennen. Daar de polariseerbaarheid een functie is van de frequentie is ook R_0^3/α_0 een functie van de frequentie en men dient deze waarde dus te kennen bij de meetfrequentie.

Slechts van een zeer klein aantal vloeistoffen zijn α en R gemeten bij verschillende golflengten. Dit is gedaan door *Scholte*²³⁾ met behulp van een door *Böttcher*²⁴⁾ beschreven grafische methode (tabel I).

Door grafische interpolatie of extrapolatie kan men uit de waarden van R^3/α uit tabel I de waarden bij de meetfrequentie bepalen. Hiertoe wordt R^3/α tegen v^2 uitgezet. Immers, voor α kan men in het eenvoudigste geval, waarbij geen demping door absorptie optreedt en waarbij met één eigenfrequentie kan worden volstaan, schrijven²⁵⁾:

$$\alpha = \frac{e_0^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (99)$$

23) *Th.G.Scholte - Diss.Leiden 1950*

24) *C.J.F.Böttcher - Rec.Trav.chim. 62 (1943) 325*

25) Zie bijvoorbeeld *C.J.F.Böttcher - Theory of Electric Polarisation; Amsterdam 1952, pag. 244*

TABEL I

Polariseerbaarheid en straal van enige vloeistoffen bij verschillende golflengten ²³⁾				
	λ (m μ)	R(\AA)	α (\AA^3)	R^3/α
water	656,3	1,36	1,29840	1,952
	589,3		1,30357	1,944
	486,1		1,31512	1,927
	434,0		1,32428	1,913
glycerol	656,3	2,33	7,000	1,807
	589,3		7,022 ⁵	1,801
	486,1		7,074	1,788
	434,0		7,116	1,778
2.3.4.tri- methylpentaan	656,3	3,83	15,173	3,703
	589,3		15,239	3,687
	486,1		15,398	3,649
	434,0		15,533	3,617
tetrachloor- koolstof	656,3	3,09	10,084	2,926
	589,3		10,133	2,912
	486,1		10,252	2,878
	434,0		10,352	2,850
chloor- benzeen	656,3	3,24	11,944	2,848
	589,3		12,033	2,827
	486,1		12,257	2,775
	434,0		12,450	2,732
bromoform	656,3	3,02	11,251	2,448
	589,3		11,323	2,433
	486,1		11,505	2,394
	434,0		11,658	2,363

De frequentie wordt gegeven door:

$$\omega = 2 \pi \nu$$

Aldus gaat (99) over in:

$$\alpha = \frac{e_0^2}{4\pi^2 m} \cdot \frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2} \quad (100)$$

of

$$\frac{R^3}{\alpha} = A - B\nu^2 \quad (101)$$

Hierin zijn A en B constanten. Door R^3/α tegen ν^2 uit te zetten ontstaat een rechte, met behulp waarvan de interpolatie of de extrapolatie is uit te voeren. In fig. 2 zijn deze rechten getekend voor water, glycerol, tetrachloorkoolstof en chloorbenzeen. De meetpunten liggen goed op een rechte lijn, zodat interpolatie en extrapolatie op deze wijze betrouwbaar zijn uit te voeren.

Van zwavelkoolstof en een aantal ionen heeft *Böttcher* ²⁶⁾²⁷⁾ α en R berekend voor de Na-D lijn.

Uit tabel I blijkt, dat R^3/α van de watermoleculen practisch 2 is. Door nu deze waarde aan 2 gelijk te stellen volgt uit (98) een tweede benadering van de correctieformule:

$$\frac{(n^4 + 2)(2n^2 + 1)(1 - f\alpha)^2}{n^3(n^2 + 2)} [\kappa] = \text{constant} \quad (102)$$

Verwacht mag worden, dat deze correctieformule ook nog bevredigende resultaten zal geven wanneer niet al te geconcentreerde electrolytoplossingen als oplosmiddel worden gebruikt, mits deze electrolyten het absorptiemechanisme niet rechtstreeks beïnvloeden. Ook wanneer een mengsel van water en glycerol als oplosmiddel wordt toegepast mag men (102) nog als correctieformule gebruiken, temeer daar ook van glycerol R^3/α ongeveer 2 is. Evenwel mag dan de concentratie aan glycerol niet te hoog zijn.

Teneinde de resultaten van de *klassieke correctieformule* en van de correctieformule (98) met elkaar te vergelijken voeren wij, voor het hypothetische geval datbij hetzelfde absorptiemechanisme de brekingsindex $n = 1$ wordt, een molaire extinctiecoëfficiënt

26) C.J.F. Böttcher - *Physica* 9 (1942) 945

27) C.J.F. Böttcher - *Rec. Trav. chim.* 65 (1946) 19

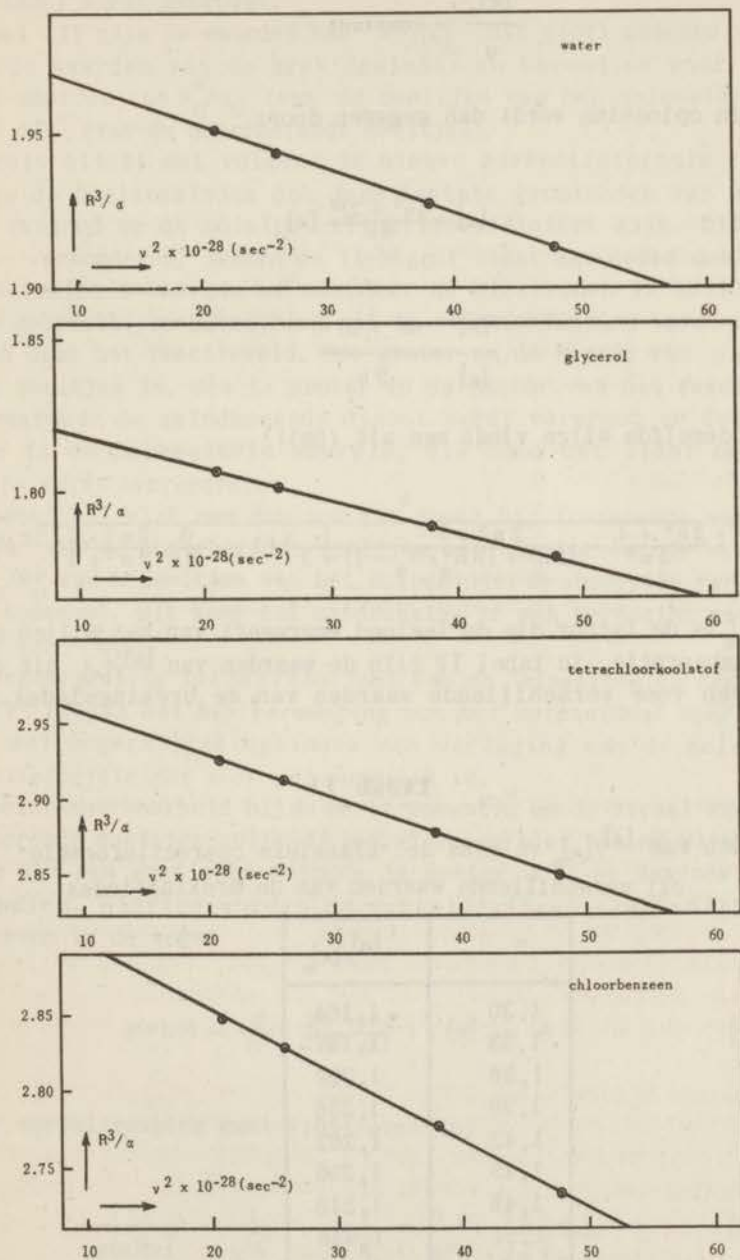


fig. 2

$[\kappa]_0$ in. Hiermee gaat de *klassieke correctieformule* over in:

$$\frac{[\kappa]_0}{9} = \text{constant}$$

$[\kappa]$ in oplossing wordt dan gegeven door:

$$[\kappa] = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} [\kappa]_0$$

of

$$\frac{[\kappa]}{[\kappa]_0} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \quad (103)$$

Op dezelfde wijze vindt men uit (98):

$$\frac{[\kappa]}{[\kappa]_0} = \frac{n}{\left\{ \frac{2n^4 + 1}{3n^2} - \frac{2n^2 - 2}{(2n^2 + 1)(R_0^3/\alpha_0 - 1) + 3} \right\} \left(1 - \frac{\alpha}{R_0^3} \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1} \right)^2} \quad (104)$$

$[\kappa]/[\kappa]_0$ is de factor die de invloed weergeeft van het milieu op de lichtabsorptie. In tabel II zijn de waarden van $[\kappa]/[\kappa]_0$ uit (103) gegeven voor verschillende waarden van de brekingsindex. Het

TABEL II

Waarden van $[\kappa]/[\kappa]_0$ volgens de *klassieke correctieformule* (94) bij verschillende waarden van de brekingsindex

n	$[\kappa]/[\kappa]_0$
1,30	1,164
1,33	1,187
1,36	1,209
1,39	1,236
1,42	1,262
1,45	1,290
1,48	1,318
1,51	1,348

blijkt dat volgens de *klassieke correctieformule* een verhoging van de brekingsindex altijd met een verhoging van de molaire extinctiecoëfficiënt gepaard zou moeten gaan, ongeacht welk oplosmiddel wordt gebruikt.

In tabel III zijn de waarden van $[\kappa]/[\kappa]_0$ uit (104) gegeven voor dezelfde waarden van de brekingsindex en bovendien voor een aantal waarden van R_0^3/α_0 (van de deeltjes van het oplosmiddel) en van α/R^3 (van de absorberende deeltjes).

Hieruit blijkt dat volgens de nieuwe correctieformule (98) behalve de brekingsindex ook deze laatste grootheden van zeer grote invloed op de molaire extinctiecoëfficiënt zijn. Dit is niet te verwonderen, immers de lichtgolf staat aan ieder deeltje een hoeveelheid energie af waardoor de electronen in trilling worden gebracht. De uitwijking uit de evenwichtsstand wordt mede bepaald door het reactieveld. Hoe groter nu de waarde van α/R^3 van de deeltjes is, des te groter is de factor van het reactieveld waarmee de geïnduceerde dipool wordt vergroot en des te groter is de hoeveelheid energie, die door het licht op de deeltjes wordt overgedragen.

In tabel III ziet men dan ook dat zowel bij toenemende waarde van α/R^3 van de absorberende deeltjes als bij toenemende waarde van α_0/R_0^3 van de deeltjes van het oplosmiddel de absorptie van het licht toeneemt. Dit komt tot uitdrukking in een verhoging van de waarde van $[\kappa]/[\kappa]_0$.

*In tegenstelling tot het resultaat van de *klassieke correctieformule* blijkt dat bij vervanging van het oplosmiddel door een ander met hogere brekingsindex een verlaging van de molaire extinctiecoëfficiënt zeer wel mogelijk is.*

De polariseerbaarheid bij de meetfrequentie en de straal van de absorberende deeltjes zullen in het algemeen niet bekend zijn. Met behulp van een grafische methode is echter α/R^3 en daarmee $f\alpha$ te bepalen. Hiertoe worden de vergelijkingen (98) en (102) geschreven in de vorm:

$$g(n) \cdot \left(1 - \frac{\alpha}{R^3} \cdot \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}\right)^2 \cdot [\kappa] = A \quad (105)$$

Door worteltrekking gaat (105) over in:

$$\frac{1}{\sqrt{g(n)[\kappa]}} = \frac{1}{\sqrt{A}} - \frac{1}{\sqrt{A}} \cdot \frac{\alpha}{R^3} \cdot \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1} \quad (106)$$

TABEL III

Waarden van $[\kappa]/[\kappa]_0$ volgens correctieformule (98)

R_0^3 / α_0	n	$\frac{\alpha}{R^3} = 0,2$	$\frac{\alpha}{R^3} = 0,4$	$\frac{\alpha}{R^3} = 0,5$	$\frac{\alpha}{R^3} = 0,6$	$\frac{\alpha}{R^3} = 0,8$	$\frac{\alpha}{R^3} = 1,0$
1,5	1,30	1,400	1,609	1,731	1,868	2,197	2,660
	1,33	1,422	1,654	1,792	1,948	2,327	2,828
	1,36	1,443	1,697	1,851	2,025	2,458	3,047
	1,39	1,458	1,734	1,903	2,096	2,584	3,268
	1,42	1,473	1,771	1,954	2,168	2,717	3,503
	1,45	1,492	1,812	2,012	2,247	2,859	3,762
	1,48	1,492	1,830	2,044	2,297	2,970	3,988
	1,51	1,498	1,855	2,084	2,358	3,095	4,242
2,0	1,30	1,302	1,497	1,611	1,738	2,044	2,437
	1,33	1,315	1,530	1,677	1,796	2,152	2,615
	1,36	1,325	1,559	1,699	1,860	2,257	2,798
	1,39	1,332	1,584	1,738	1,915	2,361	2,987
	1,42	1,338	1,608	1,775	1,969	2,467	3,181
	1,45	1,340	1,627	1,807	2,018	2,568	3,380
	1,48	1,341	1,645	1,837	2,065	2,670	3,585
	1,51	1,340	1,660	1,864	2,109	2,769	3,794
2,5	1,30	1,255	1,442	1,553	1,676	1,969	2,349
	1,33	1,264	1,470	1,592	1,731	2,068	2,513
	1,36	1,270	1,494	1,629	1,783	2,164	2,682
	1,39	1,273	1,514	1,662	1,831	2,257	2,855
	1,42	1,286	1,546	1,706	1,893	2,372	3,058
	1,45	1,302	1,556	1,727	1,929	2,455	3,231
	1,48	1,275	1,564	1,747	1,964	2,539	3,409
	1,51	1,272	1,576	1,771	2,002	2,629	3,602
3,0	1,30	1,227	1,410	1,518	1,638	1,925	2,296
	1,33	1,233	1,434	1,554	1,689	2,018	2,452
	1,36	1,239	1,457	1,588	1,738	2,110	2,615
	1,39	1,240	1,474	1,617	1,782	2,197	2,779
	1,42	1,241	1,492	1,647	1,827	2,289	2,952
	1,45	1,240	1,506	1,672	1,867	2,376	3,126
	1,48	1,238	1,519	1,696	1,906	2,465	3,309
	1,51	1,234	1,528	1,717	1,942	2,549	3,493
3,5	1,30	1,209	1,389	1,495	1,614	1,897	2,262
	1,33	1,214	1,412	1,529	1,662	1,986	2,413
	1,36	1,217	1,432	1,561	1,709	2,074	2,570
	1,39	1,218	1,449	1,590	1,752	2,159	2,731
	1,42	1,218	1,464	1,616	1,793	2,246	2,896
	1,45	1,217	1,478	1,641	1,833	2,332	3,069
	1,48	1,214	1,490	1,664	1,870	2,418	3,246
	1,51	1,209	1,498	1,682	1,903	2,499	3,425
4,0	1,30	1,196	1,375	1,480	1,597	1,877	2,239
	1,33	1,202	1,398	1,515	1,646	1,967	2,390
	1,36	1,203	1,414	1,542	1,688	2,049	2,539
	1,39	1,203	1,430	1,570	1,729	2,132	2,697
	1,42	1,202	1,445	1,595	1,769	2,217	2,859
	1,45	1,200	1,456	1,618	1,807	2,300	3,027
	1,48	1,197	1,469	1,640	1,844	2,384	3,200
	1,51	1,193	1,477	1,654	1,877	2,465	3,377

Door nu $1/\sqrt{g(n)}[\kappa]$ in oplossingen van verschillende brekingsindices te bepalen en grafisch uit te zetten tegen $\frac{2n^2-2}{2n^2+2}$ verkrijgt men een rechte, die een stuk $1/\sqrt{A}$ van de ordinaat afsnijdt, terwijl de helling van de lijn gegeven wordt door $\alpha/R^3\sqrt{A}$. Aldus is α/R^3 uit de grafiek te bepalen.

Bij toepassing van (98) heeft (106) de gedaante:

$$\sqrt{\frac{n}{\left\{ \frac{2n^4+1}{6n^2} - \frac{n^2-1}{(2n^2+1)(R_0^3/\alpha_0-1)+3} \right\} [\kappa]}} = \frac{1}{\sqrt{A_1}} - \frac{1}{\sqrt{A_1}} \cdot \frac{\alpha}{R^3} \cdot \frac{2n^2-2}{2n^2+1} \quad (107)$$

Toepassing van (102) leidt tot:

$$\sqrt{\frac{n^3(n^2+2)}{(n^4+2)(2n^2+1)[\kappa]}} = \frac{1}{\sqrt{A_2}} - \frac{1}{\sqrt{A_2}} \cdot \frac{\alpha}{R^3} \cdot \frac{2n^2-2}{2n^2+1} \quad (108)$$

Volgens (77) bevatten de constanten A_1 en A_2 nog de factor α' , welke gegeven wordt door (39) en (69):

$$\alpha' = \frac{e_0^2}{2m} \sum_k f_k \left[\frac{\omega/\omega_{ok}^2 \tau_k}{1/\tau_k^2 + (\omega_{ok} - \omega)^2} + \frac{\omega/\omega_{ok}^2 \tau_k}{1/\tau_k^2 + (\omega_{ok} + \omega)^2} \right]$$

Indien nu verandering van het milieu een wijziging in de chemische structuur van de absorberende deeltjes met zich meebrengt, bijvoorbeeld door vorming van complexen, door verschuiving van zuur-base evenwichten, enz. dan veranderen hierdoor tevens de eigenfrequenties ω_{ok} , de oscillatorensterkten f_k en de relaxatietijden τ_k en daarmee de waarde van α' . Met andere woorden in dergelijke gevallen zijn A_1 en A_2 niet langer constant en zal de grafische methode voor de bepaling van α/R^3 falen.

HOOFDSTUK II

EXPERIMENTELE RESULTATEN

6 INLEIDING

Dit hoofdstuk bevat een overzicht van de experimenten die ten doel hadden na te gaan in hoeverre de nieuwe correctieformule (93) een verbetering betekent vergeleken met de *klassieke correctieformule* (94).

Dit onderzoek is slechts dan zinvol, wanneer aan bepaalde voorwaarden is voldaan. Immers, de invloed die de waarde van de brekingsindex heeft op de grootte van de molaire extinctiecoëfficiënt is meestal niet het enige effect waarmee de waarde van deze laatste grootheid samenhangt.

Bij vervanging van het oplosmiddel door een ander zal de molaire extinctiecoëfficiënt namelijk ook in sterke mate veranderen indien een chemische reactie tussen de absorberende deeltjes en de deeltjes van het oplosmiddel optreedt. Het is duidelijk dat de toetsing van de correctieformule dan zinloos zou zijn. Dit is eveneens het geval wanneer de absorberende stof aan chemische evenwichten kan deelnemen zoals bijvoorbeeld tautomere en zuur-base evenwichten, daar het oplosmiddel hierop invloed kan uitoefenen. Tenslotte kan ook de polariteit van het oplosmiddel een rol spelen. Bovendien moet nog aan twee praktische eisen voldaan zijn. In de eerste plaats is het namelijk noodzakelijk dat de polariseerbaarheid en de holtestraal van de deeltjes van het oplosmiddel bij de meetfrequentie bekend zijn. Zoals reeds is opgemerkt zijn deze grootheden slechts voor een klein aantal vloeistoffen gemeten. In de tweede plaats moet de absorptie in het zichtbare gebied optreden, want de brekingsindex van de oplossing moet eveneens bij de meetfrequentie bekend zijn terwijl de ons ter beschikking staande refractometers slechts in het zichtbare gebied te gebruiken zijn.

Bij de toetsing van de nieuwe correctieformule staat men dus voor het probleem dat slechts bij een klein aantal verbindingen aan deze voorwaarden is voldaan. Tenslotte gelukte het enige voorbeelden te vinden die op grond van het bovenstaande hiervoor in aanmerking kwamen.

7 APPARATUUR EN MEETMETHODE

De molaire extinctiecoëfficiënten werden gemeten met behulp van een Beckman DU spectrophotometer. De meetnauwkeurigheid van dit apparaat is voor het hier gestelde doel voldoende, tenzij de optredende effecten gering zijn.

Teneinde ook kleine effecten te kunnen meten werden pogingen in het werk gesteld een apparaat te construeren met een grotere meetnauwkeurigheid. Hiertoe maakten wij gebruik van een dubbel-monochromator uit een *Objecta*-colorimeter van de firma Bleeker. Om een zo groot mogelijk oplossend vermogen te bereiken werd als detector een photocel met secundaire emissie gekozen, waardoor het inderdaad mogelijk bleek zeer geringe hoeveelheden licht te registreren. De dispersie van de dubbelmonochromator bleek echter nog te klein te zijn zodat het oplossend vermogen van de spectrophotometer niet de gewenste waarde bereikte. Daar dit apparaat dientengevolge in ieder geval minder nauwkeurig zou worden dan de Beckman spectrophotometer werd van de verdere constructie afgezien.

De brekingsindices werden gemeten met behulp van een precisie-refractometer van Bausch en Lomb volgens het principe van *Abbe*. Door gebruik te maken van verschillende lichtbronnen en lichtfilters kan men hiermede de brekingsindices bij verschillende golflengten bepalen. De nauwkeurigheid is ongeveer 3 eenheden in de 5e decimaal van de brekingsindex.

Van de absorberende stof werd een serie oplossingen gemaakt in verschillende oplosmiddelen of mengsels daarvan. De molaire extinctiecoëfficiënten en de brekingsindices van deze oplossingen werden bepaald bij de frequentie van maximale absorptie en bij constante temperatuur. Dit laatste was mogelijk doordat zowel in de spectrophotometer als in de refractometer de temperatuur van de vloeistof thermostatisch geregeld kon worden.

De grootste meetnauwkeurigheid bij de extinctiemetingen wordt bereikt wanneer de extinctie van alle oplossingen van éénzelfde serie van dezelfde grootteorde is (zie I, § 1). Daar de brekingsindex van de oplossing meestal geen grotere verandering in de waarde van de molaire extinctiecoëfficiënt teweeg brengt dan 10% bereikt men dit door oplossingen van dezelfde concentratie te

meten in cuvetten van dezelfde lengte. Bovendien mag men de spleetbreedte van de spectrophotometer niet veranderen wanneer men een serie metingen bij één frequentie uitvoert.

Van een standaardoplossing van de absorberende stof, waarvan de concentratie in mol per gram oplossing bekend was, werden telkens ongeveer gelijke hoeveelheden afgewogen, die bij de meettemperatuur in een geijkte maatkolf werden aangevuld met het oplosmiddel. Bij de wegingen werd rekening gehouden met de correctie voor de opwaartse druk. Aldus werd bij de extinctie-metingen een nauwkeurigheid van ongeveer 0,3 % bereikt.

Daar de brekingsindex van de oplossing bekend moet zijn bij de meetfrequentie en voor deze frequentie meestal geen geschikte lichtbron aanwezig was werd de gezochte waarde gevonden door grafische interpolatie, eventueel extrapolatie. Volgens de bij benadering geldende formule van *Lorenz - Lorentz* is namelijk:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i \quad (109)$$

Eenvoudigheidshalve nemen wij nu aan dat de brekingsindex van de verdunde oplossing praktisch bepaald wordt door het oplosmiddel, zodat (109) bij benadering overgaat in:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \approx \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad (110)$$

Substitutie van (100) in (110) levert:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \approx \frac{Ne_o^2}{3\pi m} \cdot \frac{1}{\nu_o^2 - \nu^2}$$

of

$$\frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \approx K - L\nu^2 \quad (111)$$

K en L zijn hierin constant. Ofschoon bij deze methode een aantal vereenvoudigingen is toegepast blijkt deze in de praktijk behoorlijk te voldoen, hetgeen in (II, § 9) aan de hand van een voorbeeld zal worden aangetoond (zie fig. 10).

Grafisch is dus $(n^2 + 2) / (n^2 - 1)$ bij de meetfrequentie te bepalen en daarmee ook de brekingsindex zelf.

**8 BEPALING VAN DE POLARISEERBAARHEID EN DE
HOLTESTRAAL VAN ENIGE ORGANISCHE VLOEISTOFFEN
BIJ VERSCHILLENDE GOLFLENGTEN**

Voor de toetsing van correctieformule (93) verdient het gebruik van apolaire organische oplosmiddelen de voorkeur. Van de meeste vloeistoffen die hiervoor in aanmerking komen, zijn de polariseerbaarheid en de holtestraal evenwel nog niet bekend. Teneinde niet uitsluitend aangewezen te zijn op gegevens uit de literatuur werden deze grootheden bij verschillende golflengten bepaald voor drie verbindingen, namelijk benzeen, cyclohexaan en n-decaan.

Böttcher²⁸⁾ heeft hiervoor een methode aangegeven uitgaande van formule (74). Voor een zuivere vloeistof gaat deze over in:

$$\frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{12 \pi n^2} = N \frac{\alpha}{1 - f\alpha} \quad (112)$$

Met

$$f = \frac{1}{R^3} \cdot \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}$$

Hiermede kan (112) herleid worden tot:

$$\frac{12 \pi n^2 N}{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)} = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{R^3} \cdot \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}$$

of

$$\frac{1}{\alpha^*} = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{R^3} \cdot \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}$$

Door nu $1/\alpha^*$ bij verschillende temperaturen te bepalen en grafisch uit te zetten tegen $(2n^2 - 2)/(2n^2 + 1)$ ontstaat een rechte, die een stuk $1/\alpha$ van de ordinaat afsnijdt en een helling heeft, gegeven door $-1/R^3$. Hieruit zijn α en R te bepalen. Dit geschiedde bij vier golflengten, namelijk 435,8 m μ , 546,1 m μ , 589,3 m μ en 656,3 m μ . Tenslotte werd R^3/α berekend en grafisch uitgezet tegen ν^2 (zie I, §5).

28 C.J.F. Böttcher, *Physica* 9 (1942) 945; *Rec. Trav. Chim.* 62 (1943) 325

Het aantal deeltjes per cm^3 N berekent men uit de dichtheid. Deze werd door interpolatie bepaald aan de hand van metingen bij 6 temperaturen*), namelijk 25° , 30° , 35° , 40° , 45° en 50° .

Benzeen

De resultaten der metingen aan benzeen ($n_D^{25} = 1,49741$; $d_4^{25} = 0,87284$) zijn samengevat in tabel IV. In fig. 3 is $1/\alpha$ uitgezet als functie van $(2n^2 - 2)/(2n^2 + 1)$. De uit de grafieken gevonden waarden van de polariseerbaarheid en de holtestraal zijn in tabel V samengevat. Met de gemiddelde waarde voor de straal $R = 3,20 \text{ \AA}$ zijn de waarden van R^3/α berekend voor de vier meetfrequenties (tabel V). Tenslotte is in fig. 4 R^3/α uitgezet als functie van het kwadraat van de frequentie.

TABEL IV

Brekingsindices en dichtheden van benzeen bij verschillende temperaturen

$t(^{\circ}\text{C})$	d_4^t	$n_{656,3}^t$	$n_{589,3}^t$	$n_{546,1}^t$	$n_{435,8}^t$
24,30	0,87357	1,49320	1,49785	1,50187	1,51951
30,10	0,86735	1,48956	1,49423	1,49819	1,51566
35,11	0,86197	1,48648	1,49110	1,49505	1,51233
40,31	0,85639	1,48326	1,48781	1,49174	1,50887
48,45	0,84766	1,47809	1,48277	1,48657	1,50350
52,29	0,84139	1,47433	1,47912	1,48284	1,49961

TABEL V

Holtestraal en polariseerbaarheid van benzeen

$\lambda(\text{m}\mu)$	$\nu^2 \times 10^{-28} (\text{sec}^{-2})$	$\alpha(\text{\AA}^3)$	$R(\text{\AA})$	R^3/α
656,3	20,89	10,194	3,20	3,215
589,3	25,91	10,276	3,20	3,189
546,1	30,18	10,342	3,20	3,168
435,8	47,38	10,708	3,22	3,060

*) Deze metingen werden uitgevoerd door de Heer E.J.W. Vogelzang, chem. cand.

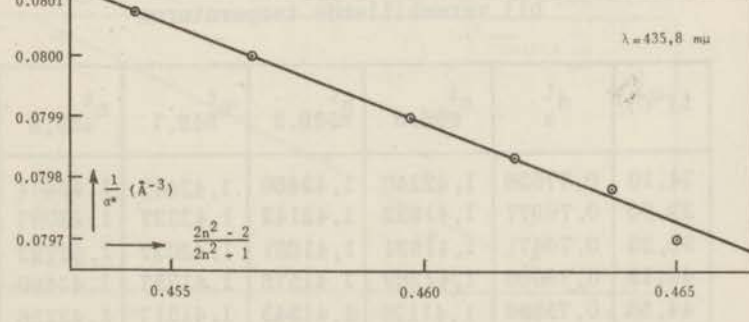
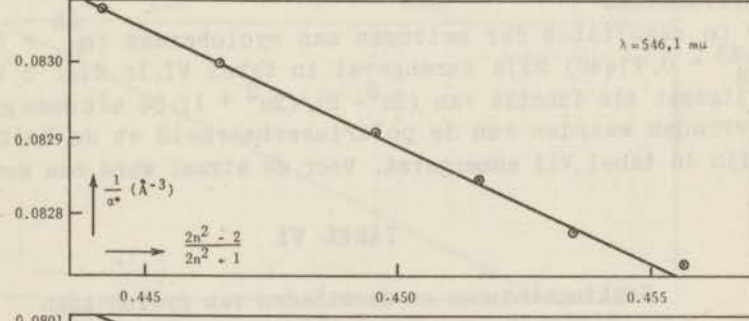
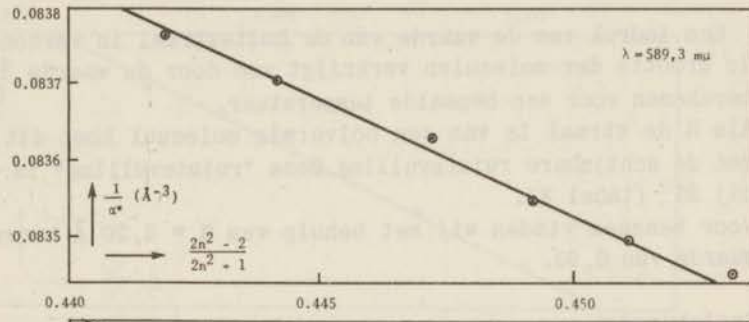
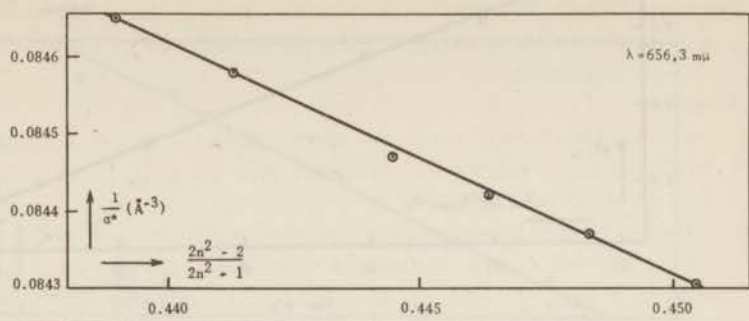


fig. 3 Benzen

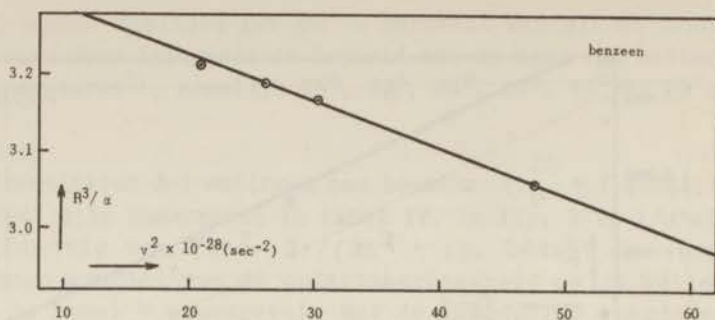


fig. 4

Een indruk van de waarde van de holtestraal in verhouding tot de grootte der moleculen verkrijgt men door de waarde $\frac{4\pi}{3} NR^3$ te berekenen voor een bepaalde temperatuur.

Als R de straal is van een bolvormig molecuul komt dit overeen met de schijnbare ruimtevulling. Deze *ruimtevulling* is berekend bij 25° (tabel X).

Voor benzeen vinden wij met behulp van $R = 3,20 \text{ \AA}$ hiervoor een waarde van 0,92.

Cyclohexaan

De resultaten der metingen aan cyclohexaan ($n_D^{25} = 1,42411$; $d_4^{25} = 0,77440$) zijn samengevat in tabel VI. In fig. 5 is $1/\alpha^*$ uitgezet als functie van $(2n^2 - 2)/(2n^2 + 1)$. De uit deze grafieken gevonden waarden van de polariseerbaarheid en de holtestraal zijn in tabel VII samengevat. Voor de straal werd een gemiddelde

TABEL VI

Brekingsindices en dichtheden van cyclohexaan bij verschillende temperaturen

t (°C)	d_4^t	$n_{656,3}^t$	$n_{589,3}^t$	$n_{546,1}^t$	$n_{435,8}^t$
24,10	0,77526	1,42240	1,42460	1,42645	1,43404
29,90	0,76977	1,41932	1,42142	1,42327	1,43097
35,25	0,76471	1,41631	1,41851	1,42027	1,42782
40,15	0,76008	1,41369	1,41578	1,41757	1,42499
44,50	0,75596	1,41126	1,41343	1,41517	1,42256
49,83	0,75092	1,40857	1,41072	1,41247	1,41973

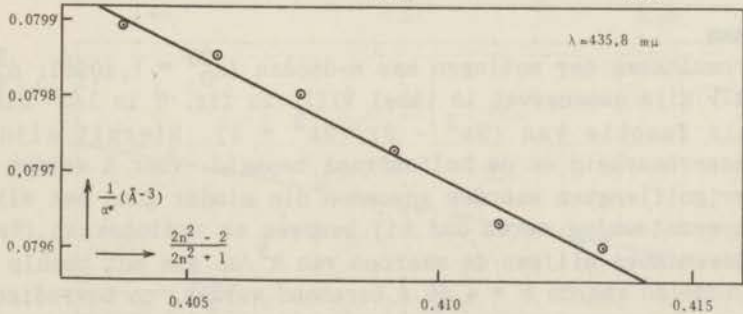
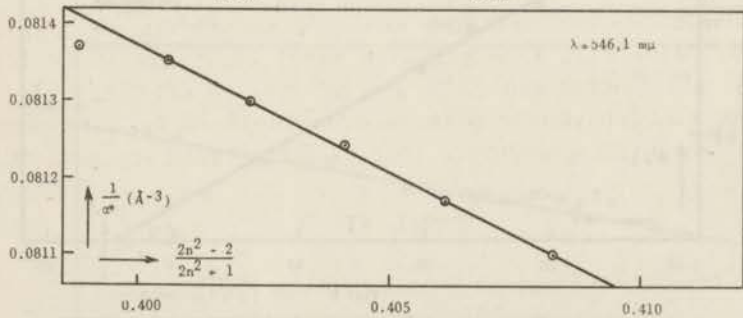
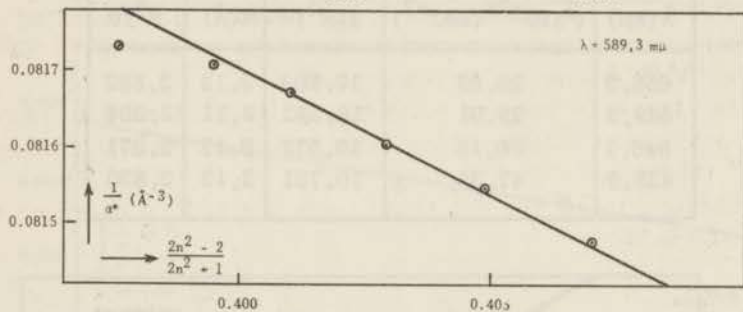
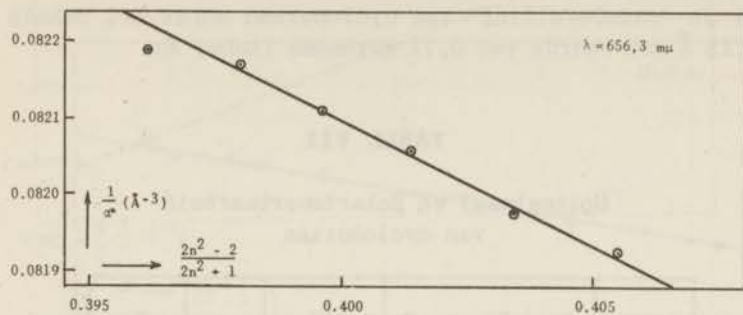


Fig. 5 Cyclohexaan

waarde $R = 3,12 \text{ \AA}$ gevonden. Hiermede werd R^3/α berekend (tabel VII). In fig. 6 is R^3/α als functie van het kwadraat van de frequentie uitgezet.

Voor de *ruimte* van cyclohexaan wordt met behulp van $R = 3,12 \text{ \AA}$ een waarde van 0,71 gevonden (tabel X).

TABEL VII

Holtestraal en polariseerbaarheid
van cyclohexaan

λ (m μ)	$\nu^2 \times 10^{-28}$ (sec ⁻²)	α (Å ³)	R (Å)	R^3/α
656,3	20,89	10,503	3,12	2,892
589,3	25,91	10,532	3,11	2,884
546,1	30,18	10,578	3,12	2,871
435,8	47,38	10,731	3,12	2,830

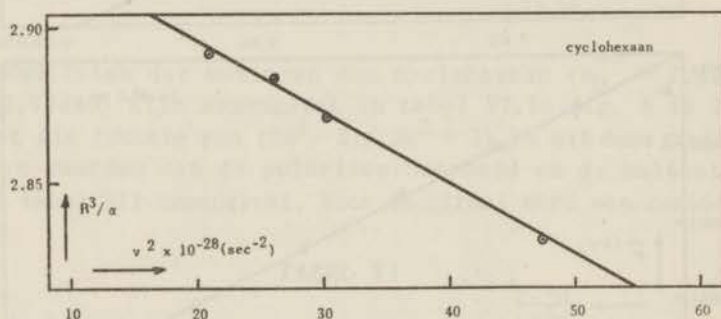


fig. 6

n-Decaan

De resultaten der metingen aan n-decaan ($n_D^{25} = 1,40981$; $d_4^{25} = 0,72641$) zijn samengevat in tabel VIII. In fig. 7 is $1/\alpha^*$ uitgezet als functie van $(2n^2 - 2)/(2n^2 + 1)$. Hieruit zijn de polariseerbaarheid en de holtestraal bepaald. Voor R werden bij de vier golflengten waarden gevonden die minder goed met elkaar in overeenstemming waren dan bij benzeen en cyclohexaan (tabel IX). Desondanks blijken de waarden van R^3/α , die met behulp van de gemiddelde waarde $R = 4,40 \text{ \AA}$ berekend werden, op bevredigende wijze op een rechte te liggen wanneer men R^3/α als functie van

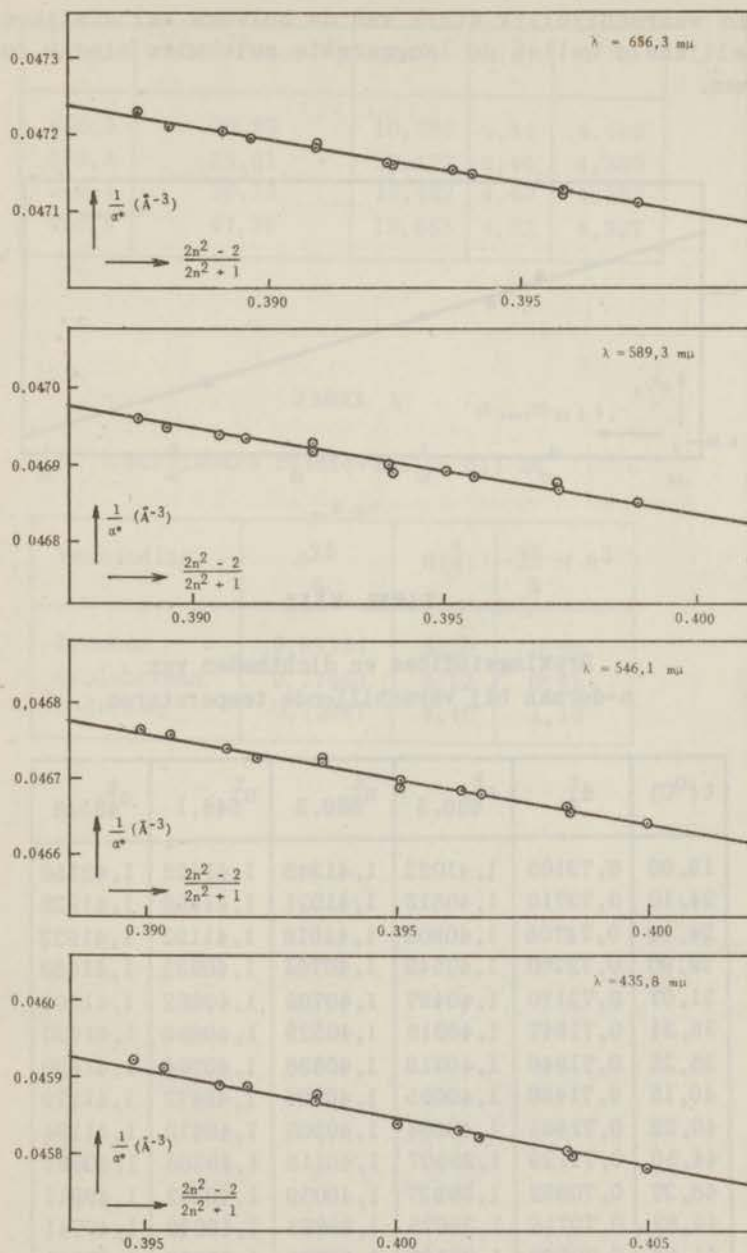


fig. 7 n-decan

het kwadraat van de frequentie uitzet (fig. 8).

Voor de *ruimtefilling* van n-decaan werd 1,10 gevonden (tabel X). Dat deze waarde groter is dan 1 is niet te verwonderen daar n-decaan waarschijnlijk sterk van de bolvorm zal afwijken. In werkelijkheid zullen de langgerekte moleculen minder ruimte innemen.

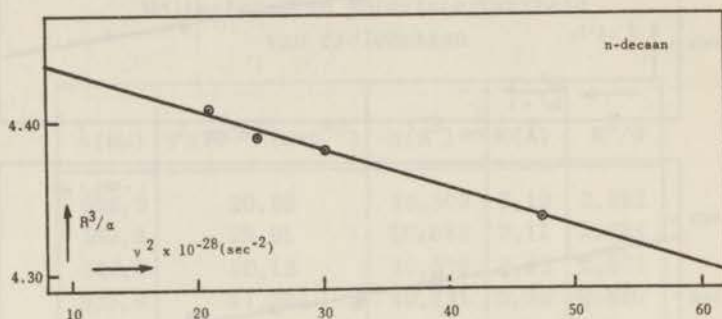


fig. 8

TABEL VIII

Brekingsindices en dichtheden van
n-decaan bij verschillende temperaturen

t (°C)	d_4^t	$n_{656,3}^t$	$n_{589,3}^t$	$n_{546,1}^t$	$n_{435,8}^t$
19,00	0,73105	1,41032	1,41245	1,41422	1,42158
24,10	0,72710	1,40813	1,41021	1,41198	1,41928
24,12	0,72708	1,40808	1,41016	1,41192	1,41923
29,90	0,72260	1,40549	1,40761	1,40935	1,41660
31,07	0,72170	1,40497	1,40708	1,40882	1,41604
35,24	0,71847	1,40318	1,40529	1,40699	1,41420
35,25	0,71846	1,40319	1,40536	1,40704	1,41420
40,15	0,71466	1,40095	1,40304	1,40472	1,41179
40,22	0,71461	1,40094	1,40305	1,40472	1,41184
44,50	0,71129	1,39907	1,40118	1,40286	1,40987
46,27	0,70992	1,39827	1,40039	1,40203	1,40911
49,83	0,70716	1,39675	1,39883	1,40040	1,40741
51,58	0,70508	1,39587	1,39800	1,39959	1,40660

TABEL IX

Holtestraal en polariseerbaarheid van n-decaan

$\lambda(\text{m}\mu)$	$\nu^2 \times 10^{-28} (\text{sec}^{-2})$	$\alpha(\text{\AA}^3)$	$R(\text{\AA})$	R^3/α
656,3	20,89	19,366	4,44	4,408
589,3	25,91	19,452	4,44	4,389
546,1	30,18	19,482	4,40	4,382
435,8	47,38	19,685	4,32	4,337

TABEL X

Schijnbare ruimtevulling bij 25°

Verbinding	d_{25}^4	$R(\text{\AA})$	$\frac{4\pi}{3} N R^3$
benzeen	0,87284	3,20	0,92
cyclohexaan	0,77440	3,12	0,71
n-decaan	0,72641	4,40	1,10

9 EXPERIMENTELE TOETSING VAN DE NIEUWE CORRECTIEFORMULE

De molaire extinctiecoëfficiënt $[\kappa]_0$, welke wij in I, § 5 hebben ingevoerd, kan men als een moleculaire constante opvatten die niet afhankelijk mag zijn van de brekingsindex van het medium, Volgens (103) geldt:

$$[\kappa]_0 = \frac{9n[\kappa]}{(n^2 + 2)^2} \quad (113)$$

Formule (104) leidt tot:

$$[\kappa]_0 = \left\{ \frac{2n^4 + 1}{3n^2} - \frac{2n^2 - 2}{(2n^2 + 1)(R_0^3/\alpha_0 - 1) + 3} \right\} \frac{(1 - f\alpha)^2 [\kappa]}{n} \quad (114)$$

Voor $R_0^3/\alpha_0 = 2$ gaat (114) over in:

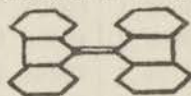
$$[\kappa]_0 = \frac{(n^4 + 2)(2n^2 + 1)(1 - f\alpha)^2 [\kappa]}{3n^3(n^2 + 2)} \quad (115)$$

De waarden van $[\kappa]_0$ volgens de "klassieke correctieformule" (113) zullen nu worden vergeleken met die volgens de nieuwe correctieformule (114), respectievelijk (115) aan de hand van de volgende voorbeelden:

a) Δ 9-9 -bifluoreen (bifluorenylideen)

Van de organische verbindingen voldoen gekleurde koolwaterstoffen het best aan de voorwaarden genoemd in II, § 6. Immers, veelal gaat het gekleurd zijn van een organische verbinding gepaard met de mogelijkheid dat de verbinding aan chemische reacties of evenwichten kan deelnemen (bijv. de zure en de basische kleurstoffen). Dit is bij koolwaterstoffen niet het geval, zodat bij deze soort verbindingen een dergelijke wisselwerking met de omgeving practisch nihil zijn zal, vooral indien het oplosmiddel apolair is.

Als voorbeeld werd gekozen Δ 9-9'-bifluoreen*):



*) Een kleine hoeveelheid van deze verbinding werd ons hiertoe welwillend beschikbaar gesteld door de Heer R.A. Vroom, chem. drs.

De oplosmiddelen waren benzeen, tetrachloorkoolstof en cyclohexaan.

De absorptiespectra²⁹⁾ zijn weergegeven in fig. 9. De verbinding blijkt in benzeen en in tetrachloorkoolstof een absorptieband te vertonen met een maximum bij 460 m μ ; in cyclohexaan is dit maximum enkele m μ naar kortere golflengte verschoven, zonder dat evenwel de vorm van de band een fundamentele wijziging heeft ondergaan. De maximale waarde van de molaire extinctiecoëfficiënt blijkt gelijk te zijn voor de oplossingen in tetrachloorkoolstof en in cyclohexaan; in benzeen daarentegen is deze waarde enige procenten lager.

Door berekening van de oscillatorensterkte kan men nagaan of de absorptie inderdaad het gevolg is van een electronenovergang. Hoogschagen³⁰⁾ schatte namelijk de grootteorde van de oscillatorensterkten van elektrische quadrupoolovergangen en van magnetische dipoolovergangen op 10^{-11} respectievelijk 10^{-8} . De oscillatorensterkte van een electronenovergang is veel groter. Voor de oscillatorensterkte f geldt³⁰⁾:

$$f = 1,88 \times 10^{-9} \int [a] \left(\frac{\nu}{c}\right) d \frac{\nu}{c} = 1,44 \times 10^{-19} f[\kappa] (\nu) d \nu$$

Waar voor de onderzochte band van het $\Delta 9-9'$ -bifluoreen gevonden werd $f = 0,21$ is het zeker dat deze band door een electronenovergang wordt veroorzaakt.

Van het $\Delta 9-9'$ -bifluoreen werd een standaardoplossing in benzeen gemaakt welke bij 20° en bij 25° achtereenvolgens verdund werd met benzeen, tetrachloorkoolstof en cyclohexaan op de in II, § 2 beschreven wijze.

N.B. Ofschoon de aldus bereide oplossingen in tetrachloorkoolstof en in cyclohexaannog een weinig benzeen bevatten werd dit bij de berekening verwaarloosd wegens de grote verdunning ($\approx 50 \times$) en het feit dat de waarden van R^3/α van deze vloeistoffen niet veel verschillen (zie opmerking in I, § 5).

De brekingsindices bij de meetfrequentie werden bepaald door grafische interpolatie (fig. 10) uit metingen bij 435,8 m μ , 546,1 m μ en 589,3 m μ .

29) Voor het spectrum zie ook: E.D. Bergmann en Y. Hirschberg-Bull. Soc. chim. Fr. 47 (1950) 1091.

30) J. Hoogschagen- Diss. Leiden 1947

Absorptiespectra van $\Delta 9-9'$ -bifluoreen in verschillende oplosmiddelen

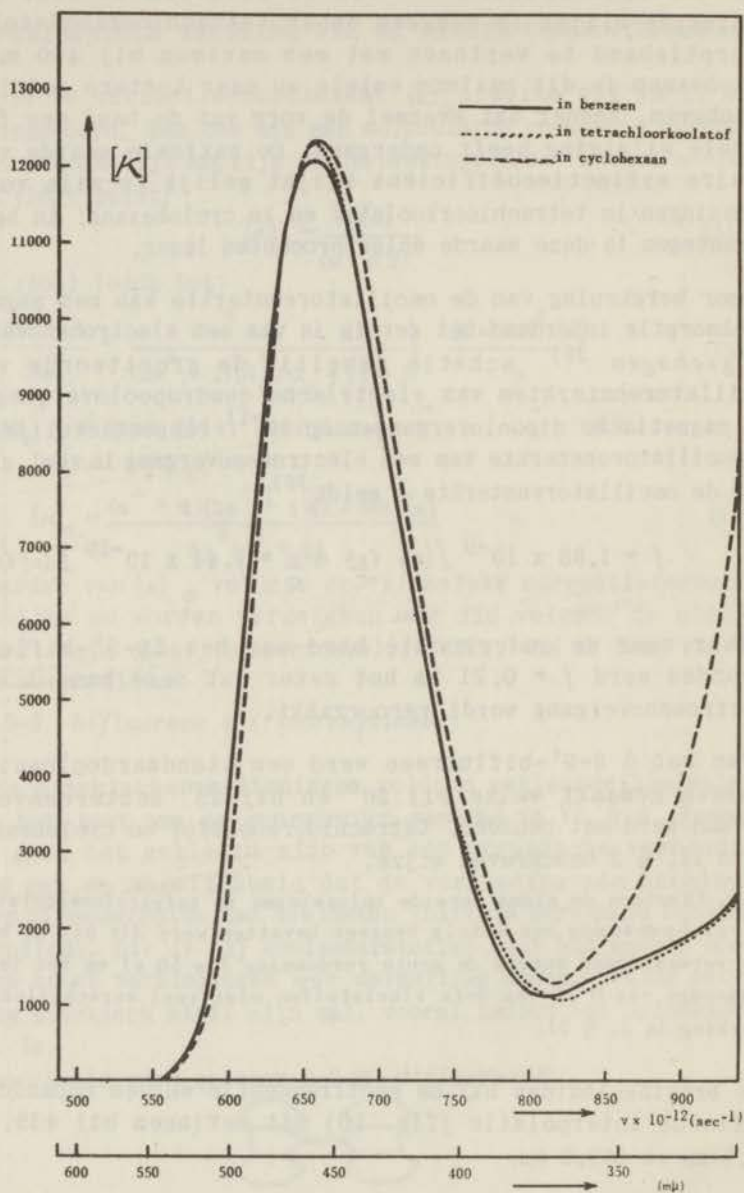


fig. 9

$\Delta 9\text{-}9'$ -bifluoreen in verschillende oplosmiddelen

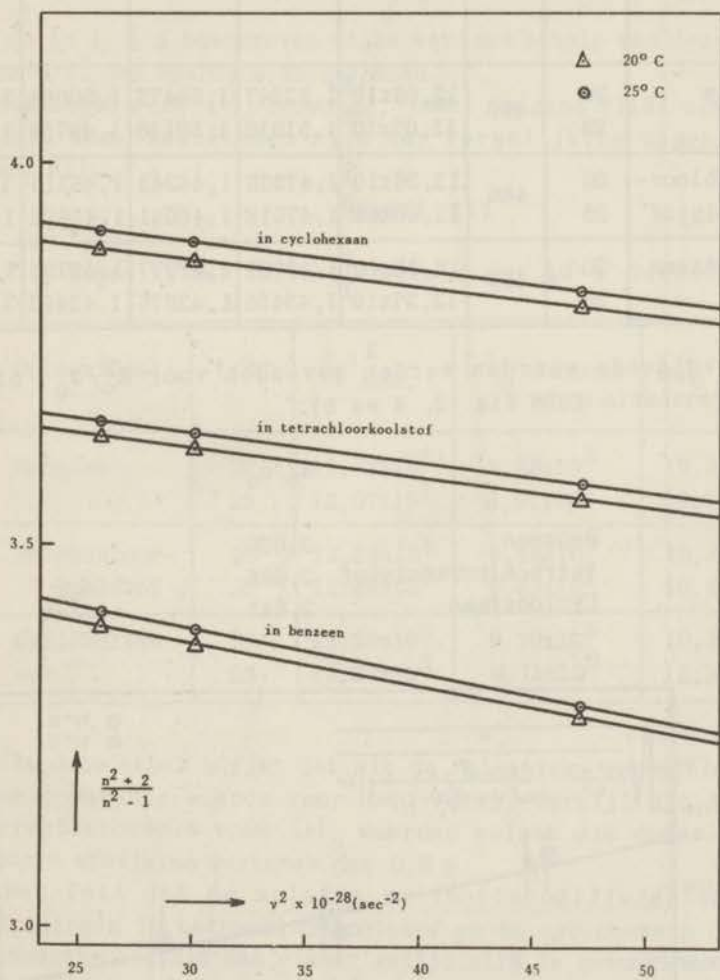


fig. 10

De meetresultaten zijn samengevat in tabel XI.

TABEL XI

Molaire extinctiecoëfficiënten en brekingsindices van verschillende oplossingen van $\Delta 9-9'$ -bifluoreen

Oplosmiddel	t (°C)	$\lambda_{\max.}^{(m\mu)}$	$[\kappa]_{\max.}^t$	t $n_{435,8}$	t $n_{546,1}$	t $n_{589,3}$	t $n_{\max.}$
Benzeen	20	460	$12,08 \times 10^3$	1,52247	1,50477	1,50064	1,5173
	25		$12,07 \times 10^3$	1,51918	1,50158	1,49754	1,5154
Tetrachloor- koolstof	20	460	$12,36 \times 10^3$	1,47333	1,46343	1,46110	1,4705
	25		$12,40 \times 10^3$	1,47018	1,46041	1,45808	1,4674
Cyclohexaan	20	455	$12,38 \times 10^3$	1,43768	1,42977	1,42786	1,4358
	25		$12,37 \times 10^3$	1,43455	1,42676	1,42492	1,4328

De volgende waarden werden gevonden voor R_0^3/α_0 bij de meetfrequentie (zie fig. 2, 4 en 6):

$$R_0^3/\alpha_0$$

Benzeen	3,088
Tetrachloorkoolstof	2,865
Cyclohexaan	2,841

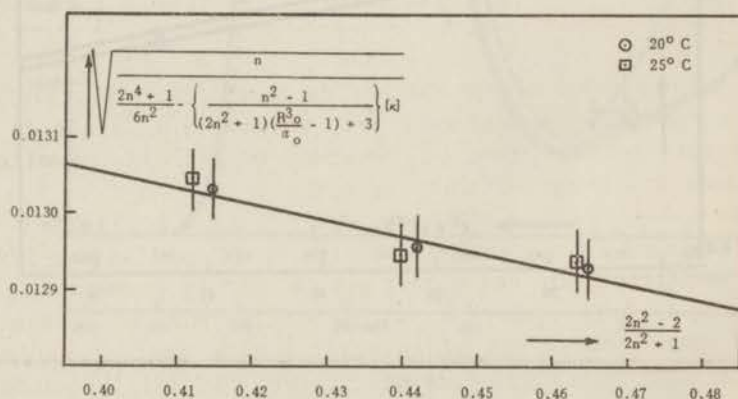


fig. 11 $\Delta 9-9'$ -bifluoreen

In fig. 11 is $\sqrt{\left\{ \frac{2n^4 + 1}{6n^2} \frac{n^2 - 1}{(2n^2 + 1)(R_0^3/\alpha_0 - 1) + 3} \right\}} [\kappa]$ uitgezet
als functie van $\frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}$.

Op de in I, § 5 beschreven wijze werd met behulp van deze grafiek voor α/R^3 een waarde 0,15 gevonden.

Tenslotte werd $[\kappa]_0$ berekend, zowel volgens (113) als volgens (114). Deze resultaten zijn ter vergelijking samengevat in tabel XII.

TABEL XII

Toetsing der correctieformule aan $\Delta 9-9'$ -bifluoreen

Oplosmiddel	t(°C)	$[\kappa]_{\max}^t$	$[\kappa]_0$ volgens (113)	$[\kappa]_0$ volgens (114)
Benzeen	20	$12,08 \times 10^3$	$8,89 \times 10^3$	$10,35 \times 10^3$
	25	$12,07 \times 10^3$	$8,91 \times 10^3$	$10,34 \times 10^3$
Tetrachloor- koolstof	20	$12,36 \times 10^3$	$9,44 \times 10^3$	$10,39 \times 10^3$
	25	$12,40 \times 10^3$	$9,49 \times 10^3$	$10,42 \times 10^3$
Cyclohexaan	20	$12,38 \times 10^3$	$9,70 \times 10^3$	$10,36 \times 10^3$
	25	$12,37 \times 10^3$	$9,71 \times 10^3$	$10,34 \times 10^3$

Uit deze tabel blijkt dat uit de *klassieke correctieformule* geen constante waarde voor $[\kappa]_0$ volgt, terwijl uit de nieuwe correctieformule voor $[\kappa]_0$ waarden volgen die onderling geen grotere afwijking vertonen dan 0,8 %.

Het feit dat de molaire extinctiecoëfficiënten van de oplossingen in tetrachloorkoolstof en in cyclohexaan binnen de meetnauwkeurigheid aan elkaar gelijk zijn is geenszins in strijd met de theorie. Immers, $[\kappa]$ is behalve van de brekingsindex van de oplossing ook afhankelijk van de waarden van α/R^3 en R_0^3/α_0 . Uit tabel III (pag 46) blijkt, dat gelijke waarden van de molaire extinctiecoëfficiënten van oplossingen met verschillende brekingsindices zeer wel mogelijk zijn. Bovendien wordt

bij deze serie oplossingen de conclusie uit I, § 5 bevestigd, dat een verhoging van de brekingsindex ook gepaard kan gaan met een verlaging van de molaire extinctiecoëfficiënt.

b) *Cobaltchloride*

Een groter effect werd gevonden bij cobaltchloride ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ van May & Baker p.a.). Deze verbinding werd enige malen uit gedestilleerd water omgekristalliseerd. Daarna werden oplossingen gemaakt in water en in mengsels van water en glycerol, terwijl bovendien oplossingen in water werden gemaakt waaraan NaNO_3 was toegevoegd. Het maximum van de absorptieband ligt bij $510\text{ m}\mu$ (zie fig. 12).

Voor de oscillatorensterkte werd gevonden $f = 1,7 \times 10^{-4}$, hetgeen duidt op een electronenovergang.

De resultaten van de metingen, welke bij 25° werden verricht, zijn samengevat in de eerste drie kolommen van tabel XIII.

TABEL XIII

Toetsing der correctieformule aan cobaltchloride

Oplosmiddel	$[\kappa]_{510}^{25}$	n_{510}^{25}	$[\kappa]_0$ volgens (113)	$[\kappa]_0$ volgens (115)
Water	4,85 ⁰	1,3415	4,06	1,49
Water	4,83 ⁵	1,3415	4,04	1,48
11% glycerol in water	5,02 ³	1,3540	4,17	1,48
21% glycerol in water	5,21 ²	1,3676	4,28	1,48
38% glycerol in water	5,66 ¹	1,3897	4,58	1,51
11% NaNO_3 in water	4,99 ⁴	1,3542	4,14	1,47
16,5% NaNO_3 in water	5,17 ²	1,3637	4,26	1,48
27% NaNO_3 in water	5,30 ⁴	1,3728	4,34	1,48

Voor oplossingen waarvan water het hoofbestanddeel uitmaakt kan men, zoals in I, § 5 reeds is opgemerkt, de correctieformule (93) vereenvoudigen door R^3/α van water aan 2 gelijk te stellen. Dit leidt tot formule (115); de resultaten hiervan zullen wij met die van (113) vergelijken.

Een berekening aan de hand van een getallenvoorbeeld leert dat de fout die men bij invoering van deze benadering maakt hier niet groter zal zijn dan ongeveer 0,5 %.

Absorptiespectrum van cobaltchloride

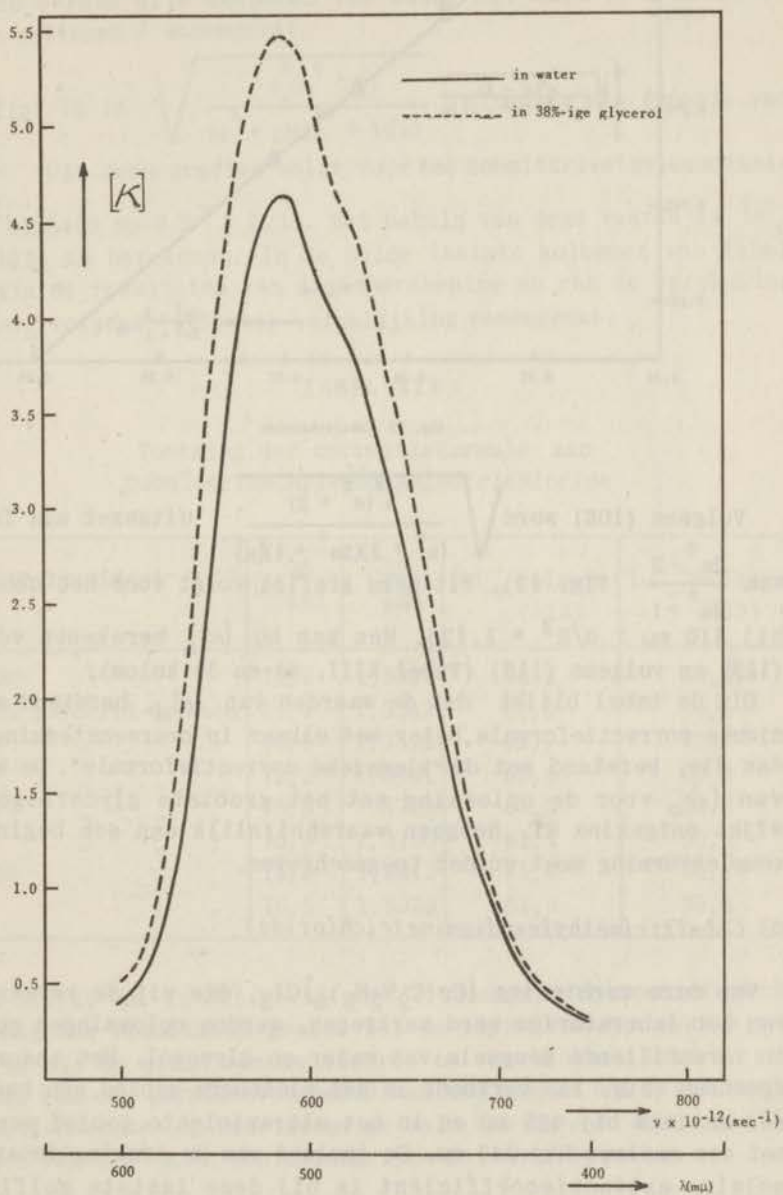


fig. 12

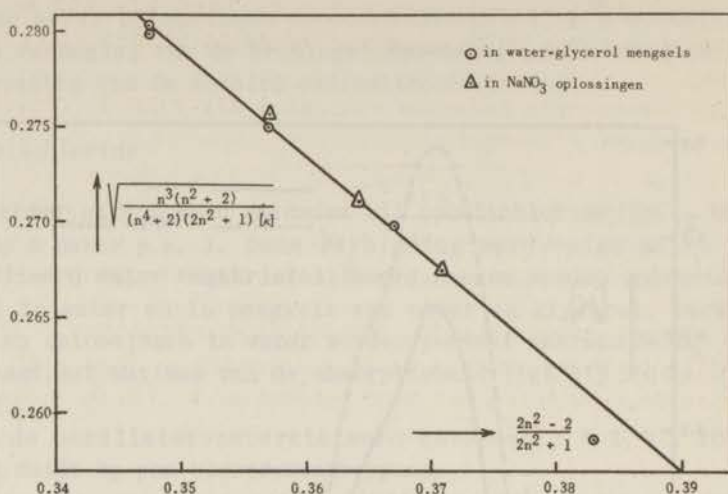


fig. 13 Cobaltchloride

Volgens (108) werd $\sqrt{\frac{n^3(n^2+2)}{(n^4+2)(2n^2+1)}} [\kappa]$ uitgezet als functie van $\frac{2n^2-2}{2n^2+1}$ (fig. 13). Uit deze grafiek volgt voor het cobaltion

bij 510 m μ : $\alpha/R^3 = 1,175$. Men kan nu $[\kappa]_0$ berekenen volgens (113) en volgens (115) (Tabel XIII, 4e en 5e kolom).

Uit de tabel blijkt dat de waarden van $[\kappa]_0$, berekend met de nieuwe correctieformule, beter met elkaar in overeenstemming zijn dan die, berekend met de *klassieke correctieformule*. De waarde van $[\kappa]_0$ voor de oplossing met het grootste glycerolgehalte wijkt enigszins af, hetgeen waarschijnlijk aan een beginnende complexvorming moet worden toegeschreven.

c) Cobalttriaethyleendiaminetrichloride

Van deze verbinding $[\text{Co}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_3]\text{Cl}_3$, die uit de verzameling van het laboratorium werd verkregen, werden oplossingen gemaakt in verschillende mengsels van water en glycerol. Het absorptiespectrum (fig. 14) vertoont in het zichtbare gebied een band met een maximum bij 465 m μ en in het ultraviolette gebied een band met een maximum bij 341 m μ . De invloed van de brekingsindex op de molaire extinctiecoëfficiënt is bij deze laatste golflengte groter dan bij de eerste. Om praktische redenen kwamen echter alleen metingen bij 465 m μ in aanmerking.

Voor de oscillatorensterkte van de band bij 465 m μ werd berekend $f = 1,2 \times 10^{-3}$. Deze waarde duidt op een electronenovergang.

In de eerste drie kolommen van tabel XIV zijn de resultaten van de metingen*) samengevat.

In fig. 15 is $\sqrt{\frac{n^3(n^2+2)}{(n^4+2)(2n^2+1)[\kappa]}}$ uitgezet als functie van $\frac{2n^2-2}{2n^2+1}$. Uit deze grafiek volgt voor het cobalttriaethyleendiamineon bij 465 m μ : $\alpha/R^3 = 0,35$. Met behulp van deze waarde is $[\kappa]_0$ uit (115) te berekenen. In de beide laatste kolommen van tabel XIV zijn de resultaten van deze berekening en van de berekening van $[\kappa]_0$ volgens (113) ter vergelijking samengevat.

TABEL XIV

Toetsing der correctieformule aan cobalttriaethyleendiaminetrichloride

Oplosmiddel	$[\kappa]_{465}^{25}$	n_{465}^{25}	$[\kappa]_0$ volgens (113)	$[\kappa]_0$ volgens (115)
Water	74,2	1,3383	62,2	50,2
13,5% glycerol in water	74,7	1,3543	62,0	50,1
17% " " "	74,9	1,3595	61,9	50,1
20% " " "	75,2	1,3631	62,0	50,2
27,5% " " "	75,6	1,3729	61,9	50,2
29% " " "	75,9	1,3750	62,1	50,2
35,5% " " "	75,8	1,3842	61,6	50,1
42% " " "	76,5	1,3929	61,8	50,4

Het blijkt dat in dit geval ook de klassieke correctieformule* bevredigende resultaten geeft. Bij de hier gevonden waarde van α/R^3 is dit op grond van de theorie te verwachten. Immers, aan de hand van een getallenvoorbeeld kan men nagaan dat de correctie van Bell-Böttcher op het inwendige veld van Lorentz niet bij alle waarden van α/R^3 en n een belangrijke rol speelt:

*) Deze metingen werden uitgevoerd door Mevrouw E. Schuyer-Brandenburg, chem. cand^e.

Absorptiespectrum van cobalttriaethyleendiametrichloride

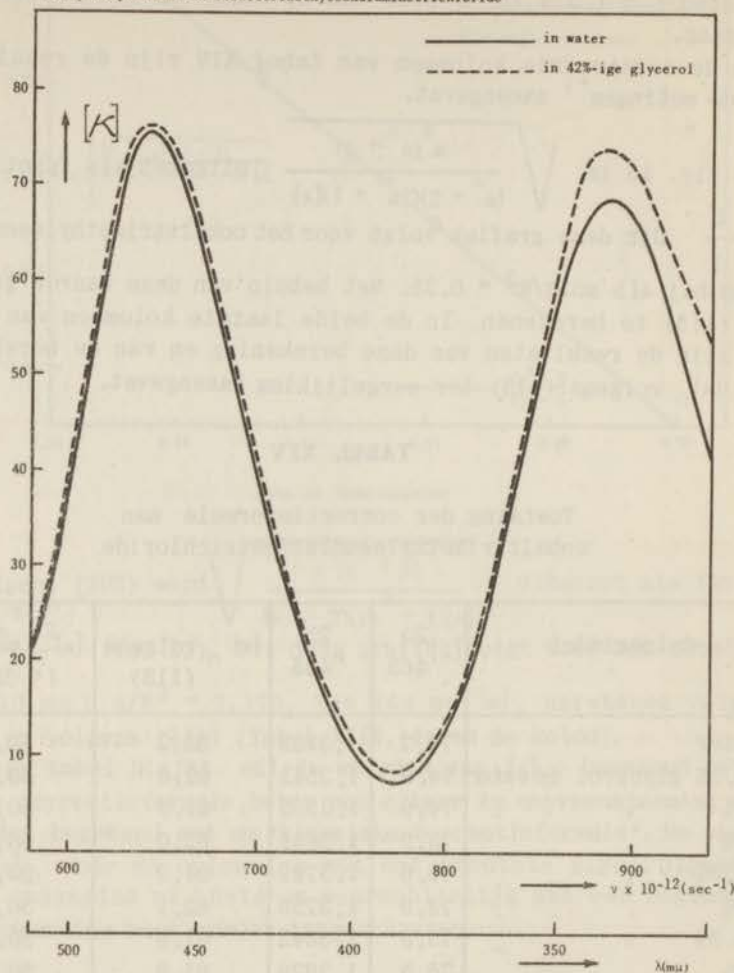


fig. 14

$$(E_i)_{\text{Lorentz}} = \frac{n^2 + 2}{3} E \quad (E_i)_{\text{Bell-Böttcher}} = \frac{3n^2}{2n^2 + 1} \frac{1}{1 - f\alpha} E$$

Voor $n^2 = 2$ bijvoorbeeld is $(E_i)_{\text{Lorentz}} = 1,333 E$, terwijl bij dezelfde waarde van de brekingsindex en $\alpha/R^3 = 0,35$ wordt berekend: $(E_i)_{\text{Bell-Böttcher}} = 1,395 E$; voor $\alpha/R^3 = 1$ daarentegen vindt men: $(E_i)_{\text{Bell-Böttcher}} = 2 E$.

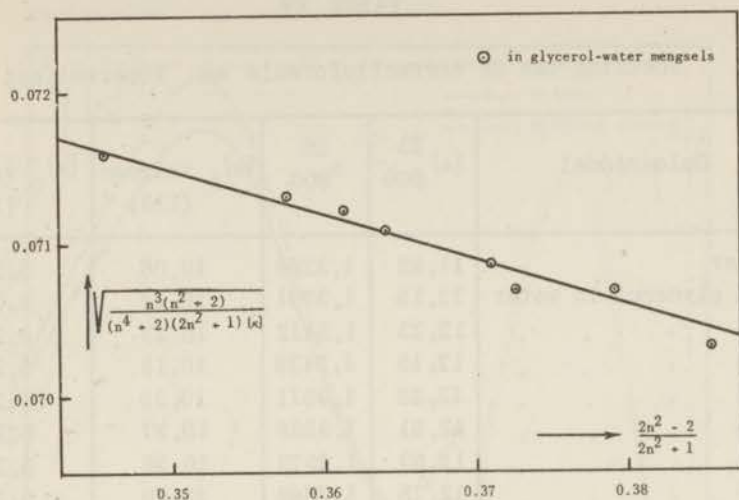


fig. 15 Cobalttriaeethyleendiaminetrichloride

d) Kopersulfaat

Van $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck, p.a.) werden oplossingen gemaakt in mengsels van glycerol en water en in water waaraan NaNO_3 was toegevoegd. De absorptieband in het zichtbare gebied heeft een maximum bij 800 m μ (fig. 16).

Voor de oscillatorsterkte van de band werd berekend $f = 2,6 \times 10^{-4}$, hetgeen een aanwijzing is dat de absorptie veroorzaakt wordt door een elektronenovergang.

In de eerste drie kolommen 1 van tabel XV zijn de meetresultaten samengevat *)

Door
$$\frac{n^3(n^2+2)}{(n^4+2)(2n^2+1)[\kappa]}$$
 grafisch uit te zetten als functie van $\frac{2n^2-2}{2n^2+1}$ (fig. 17) is α/R^3 te bepalen. Hiervoor werd gevonden $\alpha/R^3 = 0,856$. Tenslotte werden de waarden van $[\kappa]_0$ volgens (113) en (115) berekend (zie tabel XV, 4e en 5e kolom).

Aan de hand van deze voorbeelden is aangetoond, dat de nieuwe correctieformule beter voldoet dan de *klassieke correctieformule.*

*)Deze metingen werden uitgevoerd door Mevrouw C.P.E.M. Plouvier, chem. cand^e.

TABEL XV

Toetsing van de correctieformule aan kopersulfaat

Oplosmiddel	$[\kappa]_{800}^{25}$	n_{800}^{25}	$[\kappa]_0$ volgens (113)	$[\kappa]_0$ volgens (115)
Water	11,93	1,3296	10,06	5,27
8 % glycerol in water	12,15	1,3391	10,17	5,27
10% " " "	12,23	1,3412	10,23	5,29
11% " " "	12,15	1,3429	10,15	5,24
18% " " "	12,39	1,3511	10,29	5,26
20% " " "	12,51	1,3538	10,37	5,29
23% " " "	12,52	1,3573	10,36	5,26
29% " " "	12,75	1,3648	10,50	5,29
34,5% " " "	12,93	1,3727	10,59	5,29
40% " " "	13,08	1,3790	10,67	5,30
2,5% NaNO ₃ in water	11,95	1,3318	10,06	5,25
5% " " "	12,05	1,3343	10,12	5,27
7% " " "	12,12	1,3370	10,17	5,28
9% " " "	12,25	1,3397	10,26	5,31
11% " " "	12,29	1,3420	10,28	5,30

Hierbij is de constante α/R^3 uit de metingen zelf bepaald. Het is daarom gewenst na te gaan of α/R^3 de fysieke betekenis heeft die er in hoofdstuk I aan is toegekend.

Formule (74) maakt het in principe mogelijk deze constante langs een andere weg te bepalen. Hiervoor moet o.a. de brekingsindex bij de meetfrequentie nauwkeurig bekend zijn, terwijl tevens de concentratie van de absorberende deeltjes niet te laag mag zijn. Dit blijkt wanneer formule (74) geschreven wordt in de vorm:

$$\frac{(n^2 - 1)(2L^2 + 1)}{12 \pi n^2} - \sum_1^{p-1} N_i \frac{\alpha_i}{1 - f_i \alpha_i} = N_p \frac{\alpha_p}{1 - f_p \alpha_p}$$

waarbij de index p op de absorberende deeltjes betrekking heeft.

Het is in de praktijk echter niet mogelijk aan deze beide voorwaarden tegelijk te voldoen, daar de lichtabsorptie geen nauwkeurige bepaling van de brekingsindex toelaat en extrapolatiemethoden hier evenmin nauwkeurig genoeg zijn.

Absorptiespectrum van kopersulfaat.

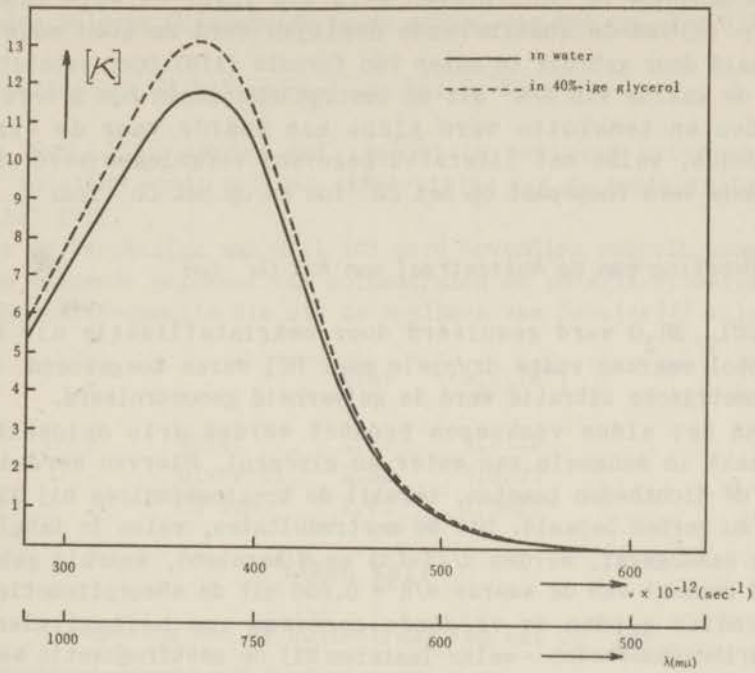


fig. 16

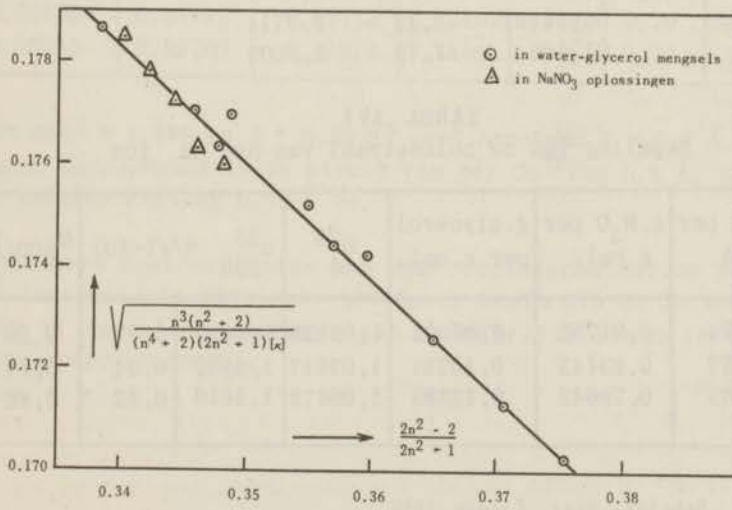


fig. 17. Kopersulfaat

Teneinde desondanks de gemeten waarden van α/R^3 met behulp van deze methode te controleren werd als volgt te werk gegaan: $\alpha/(1-f\alpha)$ van de absorberende deeltjes werd zo goed mogelijk bepaald door gebruik te maken van formule (116). Door substitutie van de waarde van α/R^3 uit de absorptiemetingen kon α berekend worden en tenslotte werd aldus een waarde voor de straal gevonden, welke met literatuurgegevens vergeleken werd. Deze methode werd toegepast op het Cu^{++} ion en op het Co^{++} ion.

1) *Bepaling van de holtestraal van het Cu^{++} ion*

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werd gezuiverd door omkristallisatie uit hete alcohol waaraan enige druppels gec. HCl waren toegevoegd. Door jodometrische titratie werd de zuiverheid gecontroleerd.

Van het aldus verkregen product werden drie oplossingen gemaakt in mengsels van water en glycerol. Hiervan werden bij 25° de dichtheden gemeten, terwijl de brekingsindices bij 25° en 800 m μ werden bepaald. Uit de meetresultaten, welke in tabel XVI zijn samengevat, werden $\alpha/(1-f\alpha)$ en α berekend, waarbij gebruik werd gemaakt van de waarde $\alpha/R^3 = 0,856$ uit de absorptiemetingen. Bovendien werden de volgende gegevens van holtestralen en polariseerbaarheden - welke laatsten bij de meetfrequentie werden bepaald door interpolatie - uit metingen van Scholte ³¹⁾ verkregen:

	R(Å)	$\alpha_{800}(\text{Å}^3)$
Water	1,36	1,2923
Glycerol	2,33	6,9711
Cl^- ion	1,75	2,9007

TABEL XVI
Bepaling van de holtestraal van het Cu^{++} ion

g. CuCl_2 per g. opl.	g. H_2O per g. opl.	g. glycerol per g. opl.	d_4^{25}	n_{800}^{25}	$\alpha/(1-f\alpha)$	$\alpha_{800}(\text{Å}^3)$
0,05624	0,91755	0,02621	1,05628	1,3437	0,37	0,26
0,06077	0,83142	0,10781	1,07617	1,3532	0,34	0,24
0,05775	0,78642	0,15583	1,09473	1,3616	0,32	0,22

31) Th.G. Scholte - Diss. Leiden 1950

Uit $\alpha/R^3 = 0,856$ en $\alpha = 0,24 \text{ \AA}^3$ werd tenslotte $R = 0,65 \text{ \AA}$ gevonden. Volgens *Goldschmidt* is de straal van het Cu^{++} ion $0,7 \text{ \AA}$.

2) *Bepaling van de holtestraal van het Co^{++} ion*

Aan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden gelijksoortige metingen uitgevoerd, zodat volstaan wordt met een samenvatting van de meetresultaten in tabel XVII.

Voor de berekening van $\alpha/(1-f\alpha)$ werd bovendien gebruik gemaakt van de volgende gegevens van holtestralen en polariseerbaarheden bij de meetfrequentie die uit de metingen van *Scholte*³¹⁾ volgen:

	$R(\text{\AA})$	$\alpha_{510}(\text{\AA}^3)$
Water	1,36	1,3115
Glycerol	2,33	7,0597
Cl^- ion	1,75	2,9831

TABEL XVII

Bepaling van de holtestraal van het Co^{++} ion

g. CoCl_2 per g. opl.	g. H_2O per g. opl.	g. glycerol per g. opl.	d_{25}^{25}	n_{510}^{25}	$\alpha/(1-f\alpha)$	$\alpha_{510}(\text{\AA}^3)$
0,06571	0,83487	0,09942	1,08250	1,3633	0,70	0,40
0,06489	0,67739	0,25772	1,12492	1,3850	0,70	0,39
0,06305	0,59780	0,33915	1,14564	1,3961	0,72	0,39

Uit $\alpha/R^3 = 1,175$ en $\alpha = 0,39 \text{ \AA}^3$ werd berekend $R = 0,7 \text{ \AA}$. Volgens *Goldschmidt* is de straal van het Co^{++} ion $0,8 \text{ \AA}$, terwijl deze volgens *Pauling* $0,72 \text{ \AA}$ is.

Uit deze meetresultaten mag men concluderen dat de constante α/R^3 inderdaad de fysische betekenis heeft die er in hoofdstuk I aan is toegekend, hetgeen een belangrijke steun is voor de nieuwe correctieformule.

SAMENVATTING

De waarde van de molaire extinctiecoëfficiënt van een absorberende stof in oplossing wordt bepaald door een aantal factoren, te weten de brekingsindex van de oplossing, de golflengte van het licht, de oscillatorensterkte e.a. Met name de afhankelijkheid van de brekingsindex werd tot dusverre nog niet op bevredigende wijze door de theorie beschreven, hoewel hiertoe pogingen in het werk waren gesteld die leidden tot de *klassieke correctieformule*.

In verband hiermede werd in dit proefschrift een nieuwe afleiding van de wet van *Beer* gegeven, waarbij gebruik werd gemaakt van de moderne theorie der diëlectrica, hetgeen leidde tot een nieuwe correctieformule. Aan de hand van enige voorbeelden werd aangetoond dat deze nieuwe correctieformule inderdaad beter met het experiment in overeenstemming is dan de *klassieke correctieformule*.

Aan de hand van twee voorbeelden, namelijk het Cu^{++} ion en het Co^{++} ion werd nagegaan of de constante α/R^3 , welke in de nieuwe correctieformule optreedt, de fysische betekenis heeft die er in de theorie aan is toegekend. Hiertoe werd $\alpha/(1-f\alpha)$ van deze ionen volgens een door *Böttcher* gegeven methode bepaald. Uit α/R^3 en $\alpha/(1-f\alpha)$ kon dan α en dus ook R berekend worden. Voor de beide ionen werden op deze wijze holtestrallen gevonden die goed in overeenstemming waren met de uit de literatuur bekende waarden van de ionenstralen. Op deze wijze zou men dus de straal van deeltjes kunnen bepalen indien lichtabsorptie een nauwkeurige meting van de brekingsindex onmogelijk maakt.

De nieuwe correctieformule is ook in zoverre een verbetering, dat deze in tegenstelling tot de *klassieke correctieformule* een verklaring geeft van het feit dat in bepaalde gevallen een verhoging van de brekingsindex der oplossing gepaard kan gaan met een verlaging van de molaire extinctiecoëfficiënt. Dit werd aan de hand van een voorbeeld bevestigd. In overeenstemming met de theorie bleek dat onder bepaalde omstandigheden de *klassieke correctieformule* en de nieuwe correctieformule vrijwel even goede resultaten geven.

Daar het veelal niet mogelijk is de grootheden, welke voor de toepassing van de nieuwe correctieformule bekend moeten zijn,

bij de meetfrequentie te bepalen, werden enige interpolatiemethoden besproken die aan de hand van voorbeelden werden toegelicht.

De betekenis van de nieuwe correctieformule voor de praktijk is gelegen in het feit dat met behulp hiervan een grootheid kan worden berekend die een maat is voor het absorptievermogen van de deeltjes en die een constante waarde heeft, ongeacht de brekingsindex van de oplossing. Hierdoor is het mogelijk na te gaan of een verandering van de molaire extinctiecoëfficiënt bij wijziging van het oplosmiddel te wijten is aan de verandering van de brekingsindex of aan andere verschijnselen, zoals bijv. verschuiving van chemische evenwichten of wijziging in de hydratatioestand van de absorberende deeltjes.

Absorption and refraction of light by solutions

SUMMARY

In the theory on the absorption of light by solutions, one of the problems is how to calculate the influence of the refractive index of the solution on the value of the molar extinction coefficient of the solute.

It was known that starting from *Lorentz's* theory of the internal field strength a formula could be derived to correct the molar extinction coefficient in the case where the refractive index of the solution is varied:

$$\frac{n[\kappa]}{(n^2 + 2)^2} = \text{constant} \quad (\text{a})$$

In this formula - which we have named the*classical correction formula* - n is the refractive index while $[\kappa]$ is the molar extinction coefficient. However, this formula failed to give a good explanation of the measured effects. For instance it might be expected that an increase of the refractive index always leads to an increase of the molar extinction coefficient. In some cases this is not in agreement with the experimental results.

In this thesis a new correction formula has been derived starting from the theory of *Bell-Onsager-Böttcher* of the internal field. According to this theory we may consider the internal field as the sum of the cavity field and the reaction field of the induced dipole moment. This leads to:

$$\left\{ \frac{2n^4 + 1}{6n^2} - \frac{n^2 - 1}{(2n^2 + 1)(R_0^3/\alpha_0 - 1) + 3} \right\} \frac{(1 - f\alpha)^2[\kappa]}{n} = \text{constant} \quad (\text{b})$$

with

$$f = \frac{1}{R^3} \cdot \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}$$

In this formula R_0 and R are the cavity radii of the particles of the solvent and the absorbing solute respectively; α_0 and α are their polarisabilities.

The validity of this new correction formula is limited to dilute solutions of only one kind of absorbing particles in solvents of one of the following three types:

- a) solvents consisting of only one kind of particles
- b) mixtures of solvents with one main component.
- c) mixtures where the values of R_0^3/α_0 of the components are almost equal.

For water R_0^3/α_0 is about 1,94 in the visible part of the spectrum. When taking this value equal to 2 in formula (b) the error is only very small. Using this approximation we obtain:

$$\frac{(n^4 + 2)(2n^2 + 1)(1 - f\alpha)^2 [\kappa]}{n^3(n^2 + 2)} = \text{constant} \quad (c)$$

This correction formula may also be used if the solvent is a mixture of water and glycerol provided that water is the main component. It may also be used when the solvent is a solution of electrolytes in water.

Evidently the correction formulae will fail if any chemical interaction between the particles of the absorbing compound and the surrounding particles of the solvent takes place.

To calculate α/R^3 of the absorbing particles a graphical method has been described. Graphical methods have also been given to calculate the values of n and of R_0^3/α_0 for the frequency of measurement from data at other frequencies.

A molar extinction coefficient $[\kappa]_0$ has been introduced as the value of this coefficient for the hypothetical case where the refractive index equals 1 without changing the absorption mechanism. $[\kappa]_0$ can be treated as a molecular constant. From (a) follows:

$$[\kappa]_0 = \frac{9n[\kappa]}{(n^2 + 2)^2} \quad (d)$$

The new correction formulae (b) and (c) lead to:

$$[\kappa]_0 = \left\{ \frac{2n^4 + 1}{3n^2} - \frac{2n^2 - 2}{(2n^2 + 1)(R_0^3/\alpha_0 - 1) + 3} \right\} \frac{(1 - f\alpha)^2 [\kappa]}{n} \quad (e)$$

and

$$[\kappa]_0 = \frac{(n^4 + 2)(2n^2 + 1)(1 - f\alpha)^2 [\kappa]}{3n^3(n^2 + 2)} \quad (f)$$

respectively.

Measurements have been carried out on solutions of $\Delta 9-9'$ -bifluorene in benzene, carbon tetrachloride and cyclohexane and of some electrolytes in mixtures of water and glycerol as well as in aqueous solutions of sodium nitrate. It appeared that, when the new correction formula was used $[\kappa]_0$ remains constant in several solvents within about 1 % of its value, whereas the values of $[\kappa]_0$ using the *classical correction formula* show differences up to about 10% of their average value.

The values of α/R^3 of the Cu^{++} - and the Co^{++} ions from the absorption measurements were checked by other experiments using a formula derived by *Böttcher* (the corrected *Lorenz-Lorentz* formula). This led to values of the cavity radii of these ions which were in good agreement with the known radii.

The importance of the new correction formula is the possibility to interpret a solution-effect on the molar extinction coefficient either as an effect caused by a chemical interaction between the absorbing particles and the particles of the solvent or as an effect caused by the refractive index of the solution.

STELLINGEN

- I Het verdient aanbeveling bij de kwantitatieve interpretatie van absorptiespectra meer dan tot dusverre geschiedde rekening te houden met de invloed van de brekingsindex der oplossingen op de molaire extinctiecoëfficiënt van de absorberende verbindingen. (*Dit proefschrift*)
- II De structuur van JCl_3 , zoals deze door *Fessenden* is gegeven, is aan bedenkingen onderhevig. (*E.Fessenden, J.Chem.Ed., 28 (1951)619*)
- III Tegen de theoretische interpretatie van de door *Wyatt* gegeven empirische uitbreiding van de vergelijking van *Onsager* voor het geleidingsvermogen van electrolytoplossingen zijn bezwaren aan te voeren. (*P.A.H.Wyatt, Trans.Farad.Soc., 47 (1951)656*)
- IV De afleiding volgens *Hoogschagen* van de formule, die de invloed van de brekingsindex van een oplossing op de lichtabsorptie geeft, leent zich niet tot generalisatie voor het geval dat de formule van *Lorentz* voor het inwendige veld niet meer geldt. (*J.Hoogschagen, Diss. Leiden 1947*)
- V Men dient voorzichtig te zijn met het gebruiken van de ionisatiepotentiaal van bepaalde atomen voor de bepaling van de electronegativiteit van deze atomen. (*J.W. Linnett, Proc. Roy. Soc., A 207 (1951)30*)
- VI Op grond van de metingen van *Schors* moet men aannemen, dat de door *Baltazzi* gevonden structuur van 1,4-naphtochinonoxim onjuist is. (*E.Baltazzi, Compt. Rend., 232 (1951) 986.*
A.Schors, Diss. Leiden 1950)
- VII De wijze waarop *Vleugels Schutter* het begrip *de waterstof-ionenexponent van zalven* invoert, zowel als het voorschrift dat hij voor de meting van deze grootte geeft zijn aan bedenkingen onderhevig. (*G.J.N. Vleugels Schutter Ned.T Geneesk., 94 (1950) 2971*)

VIII Ten onrechte meent *De Klerk* dat het experimentele gedeelte van de opleiding der studenten in de wis- en natuurkunde voor het candidaatsexamen tot aanmerkelijk betere resultaten zou leiden wanneer men het doen van proeven facultatief zou stellen en de plicht tot het inleveren van verslagen van de gedane proeven zou laten vervallen. (*D. de Klerk Diss. Leiden 1948, stelling 14*)

IX De interpretatie van het begrip *Formniveau* door *Schrijver* is onvolledig. (*J. Schrijver, Leerboek der Graphologie, A'dam 1948, p. 68 e.v.*)

X De wijze waarop in Nederland het gerechtelijk schriftonderzoek wordt verricht is zeer bedenkelijk. (*C.J.F. Böttcher, T.v. Strafr., 59 (1950) 238*)

