

LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LOS COLOIDES METÁLICOS Y ORGÁNICOS. LA EMISIÓN Y LA ABSORCIÓN DE LAS PELICULAS METÁLICAS ⁽¹⁾

POR EL DOCTOR ADOLFO T. WILLIAMS

Profesor suplente de Físicoquímica

RÉSUMÉ

Les spectres d'absorption des colloïdes métalliques et organiques. L'émission et l'absorption des pellicules métalliques.

1. — On a observé les solutions colloïdales de Ag, Au et Pt, préparées par des méthodes physiques et chimiques. Les maxima d'absorption dans le spectre visible, dépendent de la couleur des solutions et sont d'accord, en général, avec la théorie de Mie-Gans.

2. — Dans toutes les solutions de colloïdes métalliques, on trouve une bande d'absorption dans l'ultra-violet qui est indépendante de la méthode de préparation du colloïde et qui paraît, aussi, ne pas dépendre de la nature de ce dernier, quoique il soit possible qu'elle dépende du pouvoir de réflexion du métal employé.

3. — On a déterminé le spectre d'absorption de la gomme-gutte, à l'état de solution vraie et à l'état de solution colloïdale. On peut admettre, comme résultat des observations réalisées, que la structure des spectres d'absorption des matières organiques, en solution colloïdale, est la même, ou très semblable à celle de la solution vraie. La solution colloïdale ne change pas, de façon notable, la forme de la courbe; c'est seulement la valeur du coefficient d'absorption qui augmente, à cause de la perte de lumière par irradiation latérale, ainsi que l'affirme Gans, quoique pas d'une façon aussi prédominante que cet auteur veut bien attribuer à ce facteur.

(1) Parte de esta memoria, la que comprende los espectros de absorción de las soluciones coloidales de Ag y de Au, así como la acción del H_2O_2 sobre la plata coloidal, ha sido publicado en el *Journ. Chim. Physique*, **29**, pág. 117, 1932. El parágrafo 5º, que se refiere a las películas metálicas, ha sido publicado en *Nature*, **130**, pág. 963, 1932. En las *Comptes Rendus*, **201**, pág. 665, 1935, se ha publicado un resumen completo de esta memoria.

4. — Lorsque l'on emploie Ag en solution colloïdale, comme catalyseur pour la décomposition de l'eau oxygénée, la bande d'absorption placée dans le spectre visible disparaît et seule persiste, quoique déplacée vers l'ultra-violet extrême, la bande qui commence à 3220 U. A.

5. — Il serait intéressant, pour les pellicules métalliques, d'étudier les points suivants: a) Si les courbes d'absorption des pellicules métalliques sont toujours identiques aux courbes d'absorption des solutions colloïdales métalliques, comme c'est le cas pour Ag, à fin de vérifier si la théorie de Mie est applicable à toutes les solutions colloïdales métalliques et aussi aux solutions colloïdales des matières organiques. b) S'il existe une correspondance entre les caractéristiques de l'émission des pellicules métalliques et leur absorption comme il arrive pour Ag.

6. — La théorie de Mie-Gans doit être soumise au contrôle de l'expérience, dans la région des courtes longueurs d'onde.

7. — Il conviendrait de continuer l'étude des spectres d'absorption des solutions colloïdales, à fin de savoir si elles possèdent les mêmes caractéristiques que nous avons trouvées pour les solutions examinées.

8. — Il est possible que l'étude du phénomène de Raman dans les solutions colloïdales, fournisse des faits intéressants, surtout pour le cas des matières organiques.

1. — Introducción

Relatamos en esta memoria los resultados experimentales obtenidos en la determinación de las curvas de absorción de las soluciones de coloides metálicos y orgánicos en el espectro visible y en el ultravioleta, sin entrar a establecer teoría alguna, pero sí algunas conclusiones, basándonos en la teoría de Mie en la forma que ha sido modificada por Gans. Parte de esta investigación, la que se refiere al espectro de la plata coloidal (método Bredig) y al estudio del sistema $H_2O_2 + Ag_{col.}$, fué realizada en colaboración con el doctor H. Damianovich en 1925; dichas experiencias han sido repetidas en el Instituto de Física y los resultados obtenidos coinciden con los que obtuvimos en la época mencionada.

En el parágrafo 5.º nos referimos a las investigaciones de Mohler y Beeckner sobre la emisión y la absorción de las películas metálicas y sus posibles relaciones con las propiedades ópticas de las soluciones coloidales.

2. — Trabajos anteriores

G. Mie ⁽¹⁾ considera que en las soluciones coloidales de oro las partículas tienen forma esférica y poseen las mismas constantes ópticas que un espejo macroscópico de la misma substancia; por la aplicación

(1) G. MIE, *Ann. der Physik.* (4), 25, pág. 377, 1908.

de la teoría electromagnética de la luz calcula las curvas de absorción de las soluciones coloidales de oro, estableciendo que a medida que aumenta el tamaño de las partículas el máximo de absorción se desplaza hacia el rojo. W. Steubing ⁽²⁾ confirmó experimentalmente dicha teoría para soluciones de color rojo rubí y la señorita Robitschek ⁽³⁾ para soluciones rojo azuladas.

R. Gans ⁽¹⁾, de quien hemos extraído las referencias que anteceden, considera que los resultados experimentales mencionados anteriormente confirman plenamente la teoría de Mie, y la completa discutiendo si la forma esférica es no solamente suficiente sino también necesaria. Por ese motivo calcula teóricamente ⁽²⁾ las curvas de absorción suponiendo que las partículas coloidales consisten en elipsoides de revolución, sea alargados, sea achatados; esta suposición contiene, como casos especiales, la esfera, la barra y el disco. Mediante dicha hipótesis Gans llega a la conclusión de que las partículas de las soluciones coloidales de oro de color rubí tienen, con gran aproximación, la forma esférica, y que las formas de discos u hojas propuestas por Siedentopf y Zsigmondy ⁽³⁾ no son aceptables.

También ha aplicado Gans ⁽⁴⁾ la misma hipótesis a las soluciones de plata coloidal y calculado los máximos de absorción para elipsoides alargados y achatados. Utilizando soluciones preparadas por medio del *Argentum colloidal D.A.B.V.* (Merck) determinó experimentalmente las curvas de absorción. Suponiendo las partículas esféricas el valor calculado para el máximo de absorción es de 3940 U.A. y el hallado experimentalmente 4120 U.A., lo que demuestra que las partículas tienen, muy aproximadamente, una forma esférica. La pequeña diferencia entre el valor calculado y el observado para la posición del máximo se debe, según Gans, a la presencia de algunas partículas de mayor diámetro, dado que a medida que aumenta el radio de las esferas el máximo se corre hacia el rojo. Calatroni ⁽⁵⁾ ha confirmado la hipótesis de Gans para soluciones coloidales de platino, cuyas par-

⁽²⁾ W. STEUBING, *Ann. der Physik*, (4), **26**, pág. 329, 1908.

⁽³⁾ A. LAMPA, *Berichte der kaiserl. Akad. d. Wissen in Wien*, 119, II, Noviembre 1910.

⁽¹⁾ R. GANS, *Estas contribuciones*, **1**, pág. 159, 1914.

⁽²⁾ R. GANS, *Ann. der Physik* (4), **37**, pág. 881, 1912.

⁽³⁾ SIEDENTOPF y ZSIGMONDY, *Ann. der Physik* (4), **10**, pág. 1, 1903.

⁽⁴⁾ R. GANS, *Pys. Zeit.*, **13**, pág. 1185, 1912 y *Estas contribuciones*, memoria citada.

⁽⁵⁾ R. CALATRONI, *Estas contribuciones*, **2**, pág. 47, 1917.

tículas tienen una forma casi exactamente esférica. Utilizando el método de la despolarización de la luz de Tyndall, Gans (6) ha determinado los máximos de absorción y la forma de las partículas.

Isnardi (7) ha observado el espectro de absorción de soluciones de Ag preparadas por el método de Svedberg y ha encontrado un máximo de absorción para 4180 U.A. que corresponde, según la teoría de Gans, a partículas que tienen la forma de elipsoides alargados cuya relación entre los ejes es $B/A = 0,77$.

Resumiendo: la forma de las partículas coloidales metálicas se aproxima tanto más a la forma esférica cuanto menor es el tamaño de las mismas.

Los espectros de absorción de las soluciones coloidales no metálicas (goma gutta y mastic) han sido estudiadas, en la región que abarca el espectro visible, por Isnardi (1) y algunos años después por Audubert (2). Al ocuparnos de los datos experimentales obtenidos por nosotros nos referiremos a los publicados por dichos autores.

Después de las memorias que acabamos de resumir no hemos encontrado en la literatura ningún trabajo sobre los espectros de absorción de los coloides.

3. — Resultados experimentales

1. *Métodos de observación.* — Hemos empleado el método del sector espectrofotométrico de Hilger, de acuerdo con la técnica descrita en colaboración con el doctor Damianovich (3); el espectrógrafo utilizado fué el modelo E/4 de Hilger y las placas fotográficas las «Ilford Special Rapid Panchromatic». Las curvas de absorción se han trazado colocando en las ordenadas los valores de $\text{Log } I/I_1 = \alpha d$, leídos en el sector, y donde α es el coeficiente de absorción y d el espesor de la cuba, y en las abscisas las longitudes de onda.

2. *Preparación de las soluciones coloidales metálicas.* — Las soluciones coloidales fueron preparadas por el método de Bredig utilizando un arco con 220 volts y 3 a 5 amperes: se emplearon cápsulas de cuarzo y agua bidestilada en aparatos de vidrio Pyrex. Una vez

(6) R. GANS, *Estas contribuciones*, 2, págs. 231, 273 y 367, 1918-19.

(7) T. ISNARDI, *Estas contribuciones*, 2, pág. 383, 1919.

(1) T. ISNARDI, *Estas contribuciones*, 2, pág. 287, 1918.

(2) R. AUDUBERT, *Annales de Physique* (9), 18, pág. 59, 1922.

(3) H. DAMIANOVICH y A. T. WILLIAMS, *Ann. Soc. Cient. Argentina*, 98, pág. 241, 1924.

obtenidas las soluciones fueron filtradas por papel de filtro común y observadas con una dilución conveniente que permitiera establecer, de manera neta, los máximos y mínimos de absorción. También se examinó en el caso de la plata la solución obtenida mediante el preparado *argentum colloidal* D. A. B. V. (Merck). En el caso del Au se observaron varias soluciones de coloide químico que nos fueron suministradas por el Dr. T. Ugarte.

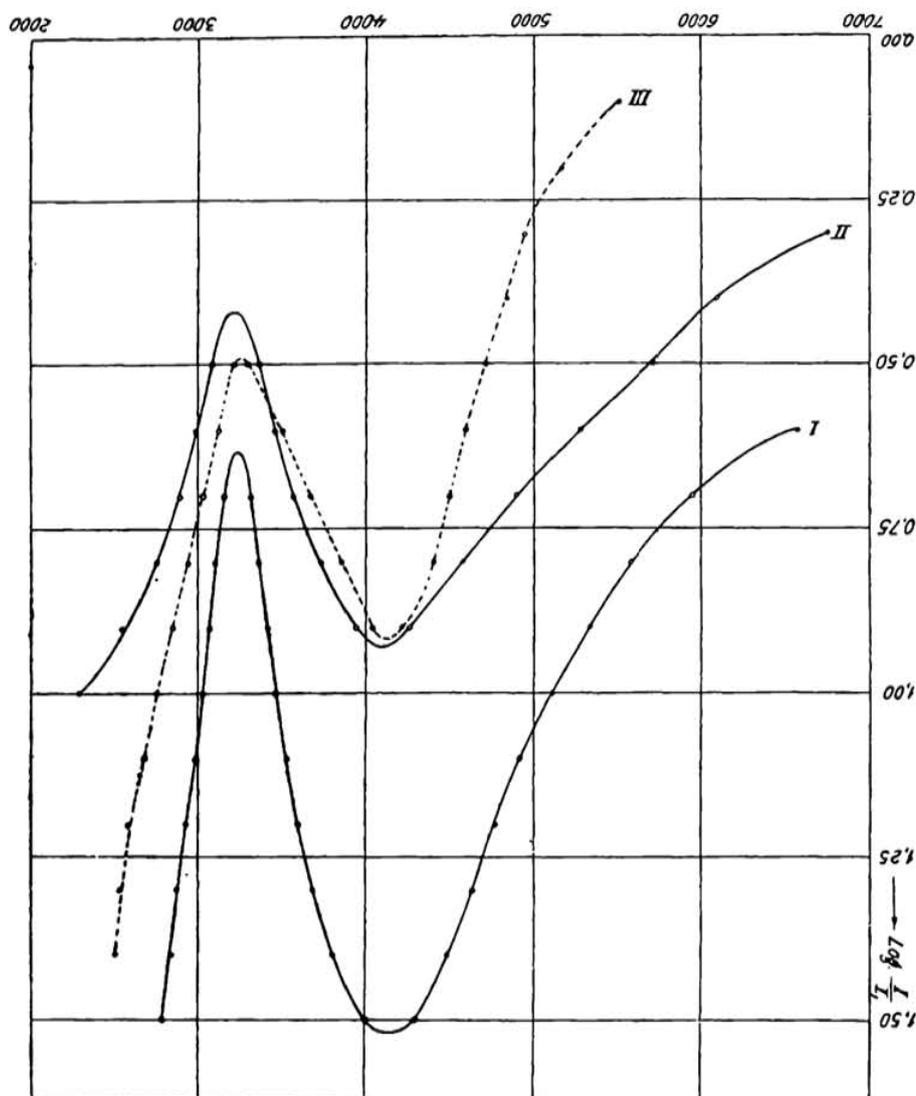


Fig. 1.

Las soluciones coloidales de platino que fueron examinadas, una fué obtenida por el método de Svedberg por el doctor Alladio, cuya colaboración mucho agradecemos, y la otra fué preparada por el método químico de Paal en la forma descripta por Calatroni ⁽¹⁾, por nuestro amigo el doctor Zappi.

(1) R. CALATRONI, memoria citada, pág. 53.

3. *Espectro de la plata coloidal.* — La solución empleada en las observaciones se preparó diluyendo al quinto la solución madre que contenía 0,075 de Ag por mil. La curva I de la figura 1 corresponde a una cuba de 40 mm de espesor y la curva II a una cuba de 20 mm. En cuanto a la curva III es la obtenida mediante el Argentum colloidale de Merck con una concentración equivalente en Ag y utilizando una cuba de 20 mm.

El máximo y el mínimo de absorción obtenidos para las dos soluciones preparadas por métodos distintos, coinciden y se encuentran en 4120 y 3220 U.A., respectivamente. En lo que respecta a los máximos — únicos observados por Gans e Isnardi — coinciden perfectamente y confirman los resultados obtenidos por dichos autores. Respecto de la banda de absorción que comienza en 3220 U. A., nos ocuparemos más adelante

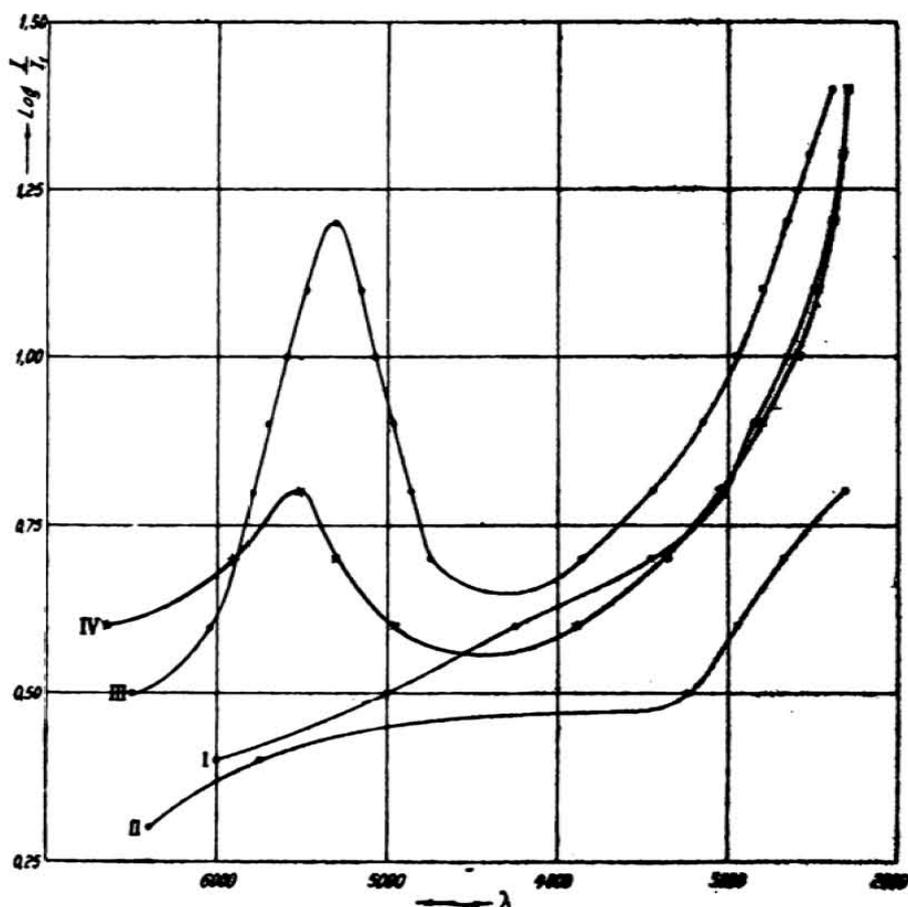


Fig. 2.

4 *Espectro del oro coloidal.* — La figura 2 muestra las distintas curvas de absorción de las soluciones de oro coloidal, utilizando siempre la cuba de 10 mm. Las curvas I y II corresponden a soluciones

preparadas por el método de Bredig con una concentración de oro metálico de 0,07 y 0,035 por mil. Estas soluciones tienen un color violáceo. Las curvas III y IV corresponden a dos soluciones de coloide químico preparadas por el doctor Ugarte, una de color rojo y otra de color azul violáceo y cuya concentración en oro era de 0,08 por mil.

Es digno de notarse que a pesar del distinto modo de preparación de las soluciones y de su diferente absorción en el espectro visible,

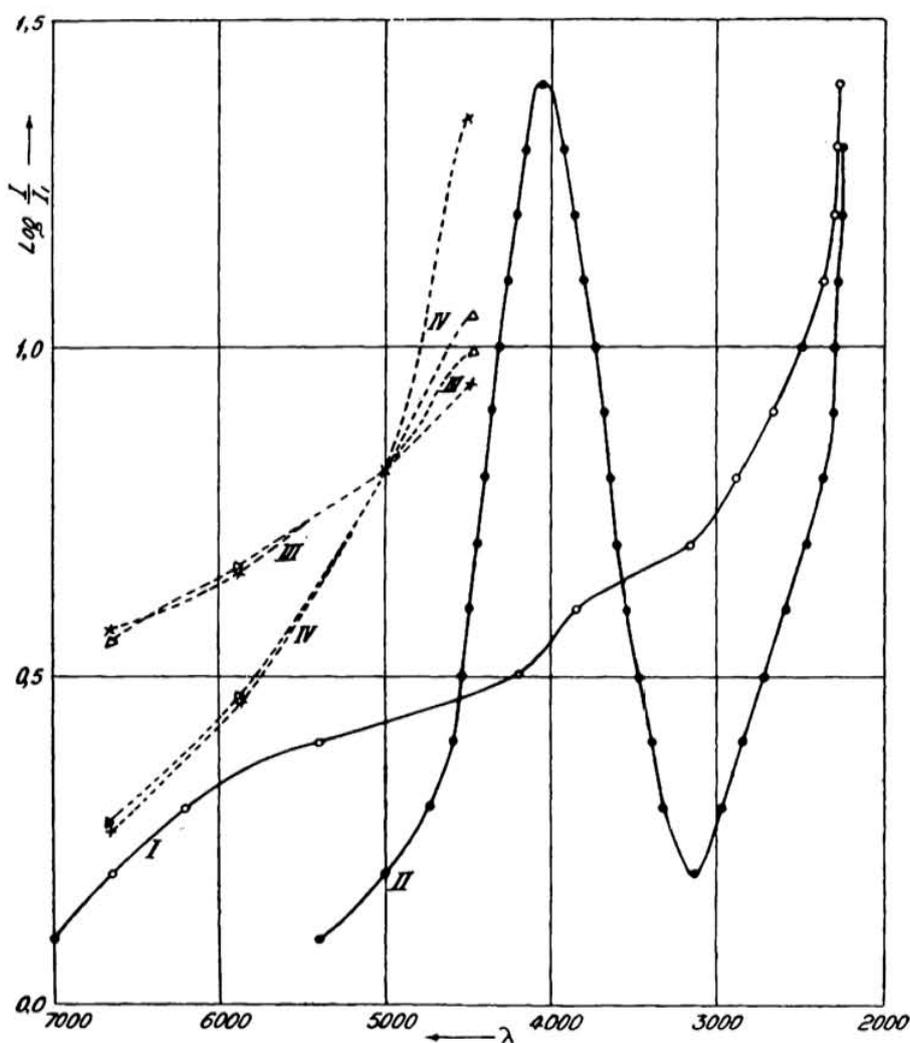


Fig. 3.

la banda de absorción que comienza alrededor de 4000 U. A., coincide en todas las soluciones observadas. Además se asemeja a la que se observa en las soluciones de plata coloidal.

5. *Espectro del platino coloidal* — La figura 3 muestra las distintas curvas de absorción de las soluciones de platino coloidal obtenidas utilizando una cuba de 10 mm de espesor. La curva I corresponde

a la solución coloidal preparada por el método de Svedberg y tiene una concentración en platino metálico de 0,03 por mil; esta solución tiene un color amarillo casi idéntico al de las soluciones coloidales de plata utilizadas en esta misma investigación, razón por la cual coinciden casi exactamente los máximos de absorción de ambas soluciones. La curva II corresponde a una solución preparada según el método de Paal; el color de esta solución es negro grisáceo. Para efectuar las observaciones se diluyó la solución primitiva que tenía uno por mil de platino metálico hasta obtener una concentración de 0,03 por mil; la solución así diluída conservaba, muy atenuado, el mismo color de la solución madre.

En este caso no se observó ningún máximo de absorción en el espectro visible, pero sí la banda que comienza en el ultravioleta y que es común a todas las soluciones coloidales metálicas que hemos examinado.

Las curvas III y IV corresponden a las observaciones ya citadas realizadas por Calatroni con las soluciones madres y las soluciones ultrafiltradas, respectivamente; los puntos marcados con cruces se refieren a las soluciones preparadas por el método de Paal y las marcadas con triángulos a las preparadas por el método de Bredig. Como las investigaciones de Calatroni sólo alcanzan a $\lambda = 4472$ U. A.; no podemos decir si el máximo de absorción de las soluciones observadas por dicho autor coincide con el determinado por nosotros para las soluciones obtenidas por el método de Svedberg, pero la forma de la curva induce a pensar que si no coincide se le aproxima bastante.

6 *Espectro de absorción de la goma gutta* — Las soluciones de goma gutta se prepararon disolviendo 0,25 gramos de goma gutta del comercio en alcohol absoluto; se dejaron en contacto ambas sustancias durante una semana y después se filtró la solución, quedando un residuo insoluble en alcohol constituido por una sustancia de color blancuzco. Todas las muestras de goma gutta que ensayamos dejaron un residuo insoluble del mismo aspecto que alcanzaba, término medio, al 16 por ciento de la goma gutta empleada.

La solución madre así preparada fué diluída para hacer las observaciones en la forma siguiente: para la solución verdadera se diluyeron 2,5 cm³ de la solución madre en 97,5 de alcohol absoluto, y para la solución coloidal 2,5 cm³ de la solución madre en 97,5 cm³ de agua destilada para obtener una parte de la curva y 2,5 cm³ de solución

madre en 197,5 cm³ de agua destilada para el resto de la curva; en todos los casos se utilizaron cubas de 10 mm de espesor. El porcentaje de goma gutta de las dos soluciones era de 0,00525 % y 0,00262 %, respectivamente.

En la figura 4 están representadas las dos curvas obtenidas: la número I correspondiente a la solución verdadera y la número II a la solución coloidal. Se observa que los espectros de absorción de

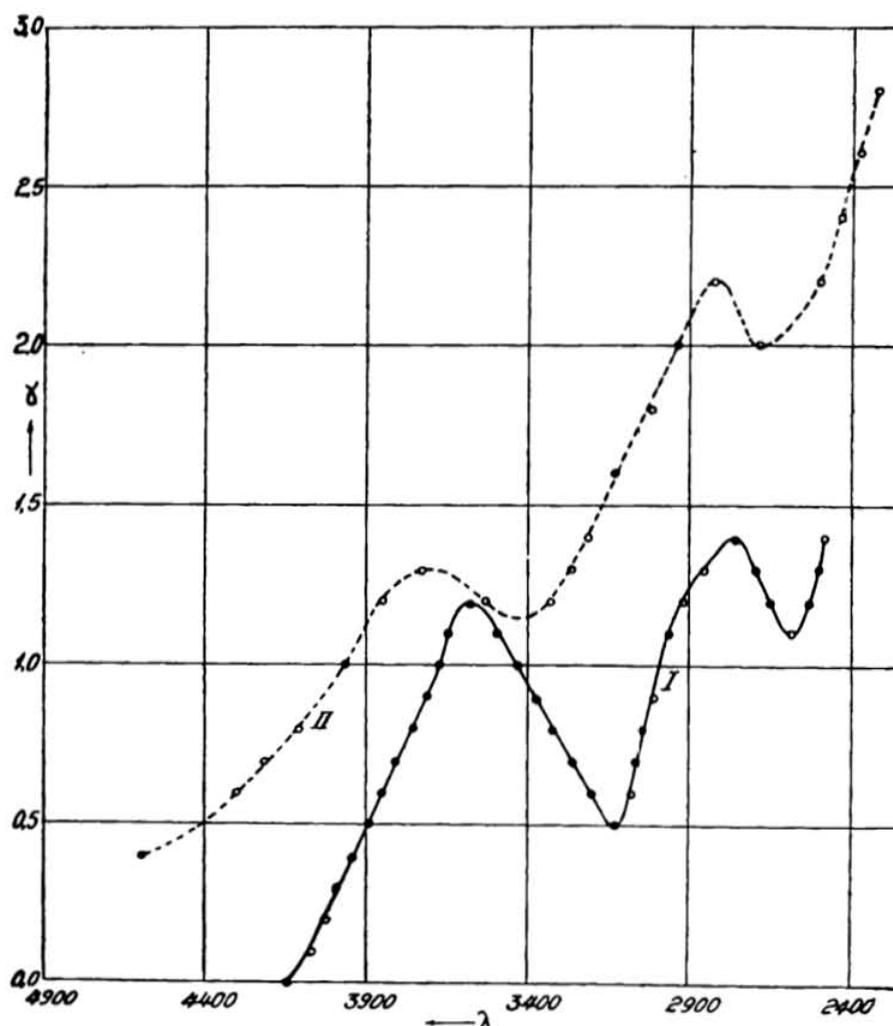


Fig. 4.

ambas soluciones son casi idénticas, estando desplazada hacia los mayores valores del coeficiente de absorción, la curva de la solución coloidal, lo que confirma en parte la hipótesis de Gans de que la absorción de las soluciones coloidales de goma gutta se debe totalmente a la radiación lateral, siendo despreciable la absorción propia de las partículas.

Isnardi (1) ha observado en el espectro la absorción de las soluciones coloidales de goma gutta y también de láminas de la misma sustancia. Las curvas halladas son las de la figura 5, siendo la curva I_s la de la lámina y la curva I_c la de la solución coloidal; del examen de estas curvas saca como consecuencia que es exacta la hipótesis de Gans de que la absorción se debe a la radiación lateral, con lo que no estamos en todo de acuerdo, porque de ser ello cierto las curvas

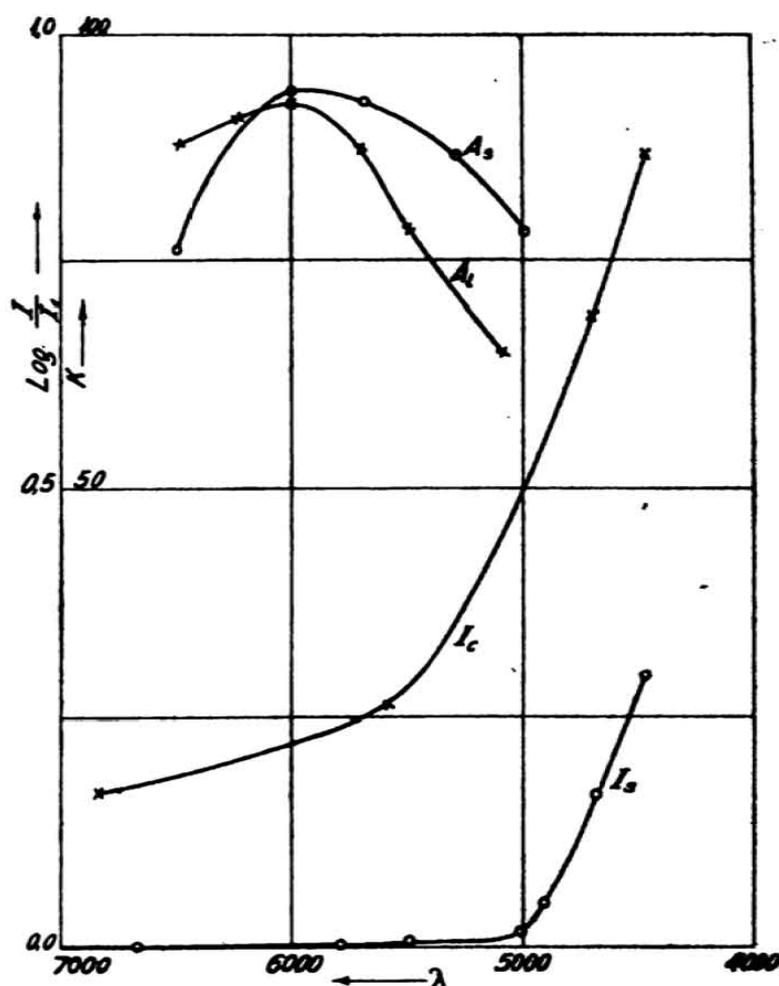


Fig. 5.

de la solución coloidal podrían ser totalmente distintas y hemos visto que sólo varían en el valor de los coeficientes de absorción.

Audubert (2) ha determinado, también en el espectro visible, las curvas de absorción de la goma gutta en solución alcohólica y en láminas (figura 5, curva A_s , lámina de goma gutta y curva A_c , solución

(1) T. ISNARDI, memoria citada, pág. 287.

(2) R. AUDUBERT, memoria citada.

alcohólica). Los resultados de este autor están en completa contradicción con los obtenidos por Isnardi y también por nosotros, porque la banda de absorción cuyo máximo está en 6000 U.A., no la encuentra Isnardi, y a nosotros por el método espectrográfico no nos hubiera podido pasar desapercibida. No nos explicamos la causa del error

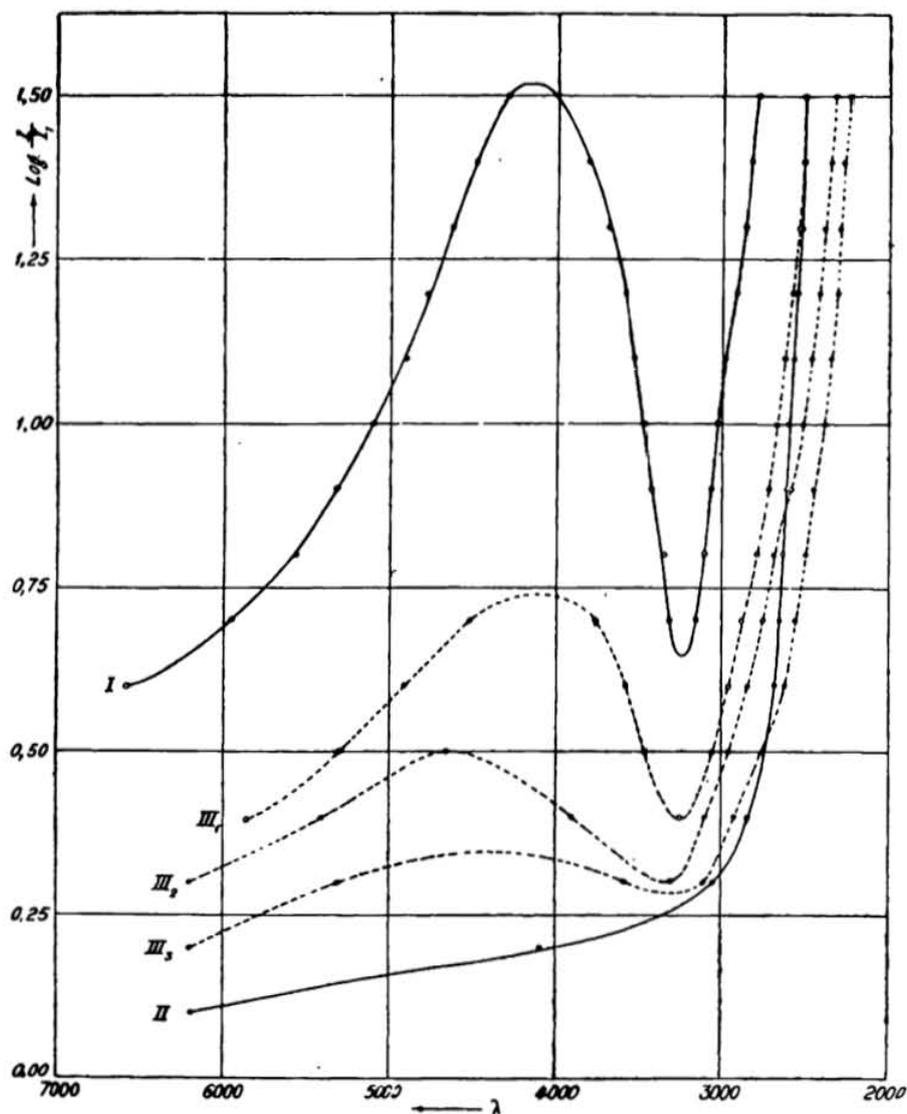


Fig. 6.

en que ha incurrido Audubert; y ante resultados tan contradictorios nos decidimos a determinar las curvas de absorción de varias muestras de goma gutta de distintas procedencias y obtuvimos siempre curvas análogas a las de la figura 4 y a las obtenidas por Isnardi, no habiendo encontrado nunca la banda de absorción señalada por Audubert

4. — Modificación del espectro de absorción del Ag_{col} cuando actúa como catalizador

Es un hecho bien conocido que cuando se mezclan soluciones de Ag_{col} con H_2O_2 se produce una decoloración. Esta modificación del espectro de la plata coloidal está representado gráficamente en la figura 6, donde la curva I corresponde a la solución de Ag_{col} , la curva II a la solución de H_2O_2 , y las curvas IIIa, IIIb y IIIc a la mezcla de ambas soluciones en el estado inicial, a las 72 horas y a las 144 horas, operando a una temperatura constante de 37° . Las soluciones observadas tenían 0,015 por mil de Ag al estado coloidal, 2,5 por mil de H_2O_2 y las cubas un espesor de 40 mm. El máximo de absorción situado en 4120 U.A. desaparece gradualmente; a su vez la banda que comienza en 3220 U.A., si bien el mínimo de absorción no se corre, pierde su nitidez y la absorción creciente que para la solución de Ag_{col} llega para $\text{Log } I/I_0 = 1,5$ a 2800 U.A., sólo llega a 2200 U.A. para la curva obtenida a las 144 horas de reacción.

Estas modificaciones de las curvas de absorción indican una alteración profunda de la estructura física del coloide que merecen un estudio más detenido, a fin de establecer las causas y dar una explicación del fenómeno.

5. — Los espectros de absorción de las soluciones coloidales metálicas y la emisión y absorción de las películas metálicas

1. *Absorción de las soluciones y de las películas* — La curva de absorción de las películas de Ag ha sido recientemente publicada por Mohler (1). Las curvas de absorción de la solución coloidal de Ag obtenida por nosotros y las de la película del mismo elemento coinciden casi exactamente, como puede observarse en la figura 7, donde, en el eje de las ordenadas, figuran para la curva I (solución de plata coloidal) los valores de $\text{Log } I/I_0 = ad$, y para la curva II (película de plata a la temperatura de 300°K) los valores de $\text{Log } J/J_0 = (4\pi n k x / \lambda) \text{Log } e$. Esta concordancia entre ambas curvas confirma la teoría ya citada de Mie.

2. *Emisión y absorción de las películas*. — Las películas de los siguientes metales W , Al , Be , Au-Cs (aleación), Th y Pt , cuando son

(1) MOHLER, *B. of S. J. of Research*, 8, pág. 357, 1932.

bombardeadas con electrones de 7 volts emiten, según Mohler y Beeckner (2), radiaciones que son similares en intensidad y en la distri-

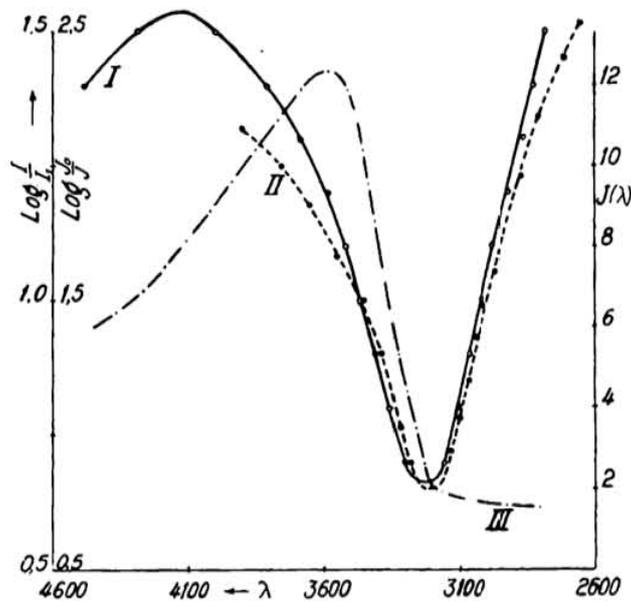


Fig. 7.

bución espectral de las mismas; la distribución de la energía espectral es constante entre 6400 y 2400 U.A. Hacen excepción a esta ca-

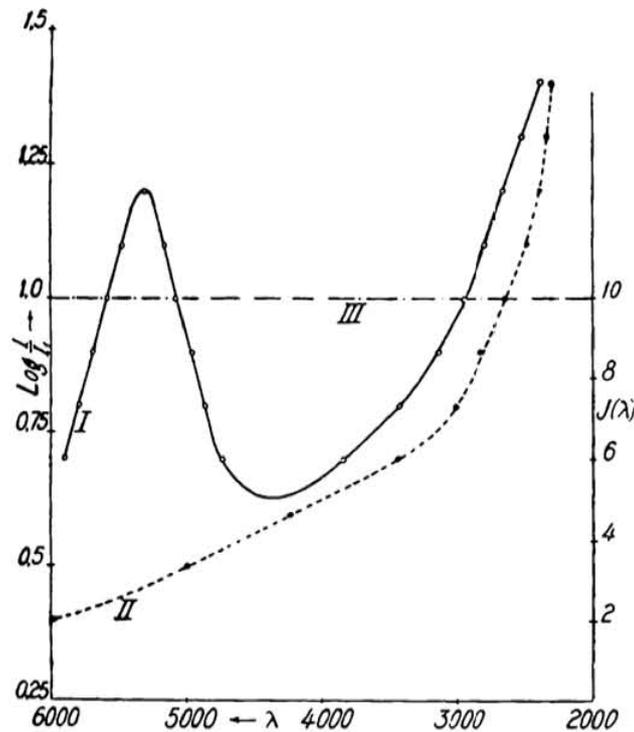


Fig. 8.

racterística el Cu, que tiene un pronunciado aumento de emisión en el rojo y la Ag que emite fuertemente entre 3600 y 3200, estando si-

(2) MOHLER y BEECKNER, *E. of S. J. of Research*, 7, pág. 751, 1931.

tuado el máximo de emisión en la primera longitud de onda (curva III, fig. 7) que está próxima al máximo de absorción ($\lambda = 4120$). El mínimo de emisión coincide con el mínimo de absorción ($\lambda = 3200$). Parece existir, en este caso, una relación entre los máximos y mínimos de emisión y de absorción. En cambio en el caso de las soluciones coloidales de Au no hay relación entre los máximos de absorción y el espectro de emisión de las películas bombardeadas con electrones. En la figura 8, la curva I corresponde a la solución coloidal de Au (método Bredig), la II a la solución coloidal obtenida por el método químico y la III es la emisión de la película de oro.

6. — Discusión de los resultados

1. *Características de las curvas de absorción.* — El cuadro siguiente resume los resultados obtenidos en los espectros de absorción de las soluciones de los diferentes coloides metálicos. Los valores de α han sido calculados por la fórmula $\text{Log } I/I_1 = \alpha cd$, siendo d el espesor en centímetros y c la concentración en gramos por litro.

Coloide (1)	Color	Máximo de absorción		Mínimo de absorción		Posición de la banda ultravioleta	
		λ	α	λ	α	λ	α
Ag (B)	amarillo	4120	25	3220	10,8	2820	25,0
Ag (M)	amarillo	4120	30,7	3220	17,0	2490	47,0
Au (B)	violeta	—	—	—	—	2300	20,0
Au (Q)	rojo	5300	15,0	4200	8,1	2400	17,5
Au (Q)	azul violeta	5550	10,0	4300	6,9	2300	17,5
Pt (S)	amarillo	4050	47,0	3140	7,0	2250	43,3
Pt (Q)	negro grisáceo	—	—	—	—	2272	47,0

La posición de la banda de absorción que presentan los coloides metálicos en el espectro visible está, en general, aunque no estrictamente, de acuerdo con la tabla de Ostwald (2) y depende, en consecuencia, del color de la solución coloidal; está, además, de acuerdo con las teorías que hemos expuesto en la primera parte de esta memoria y que examinaremos detalladamente más adelante.

(1) B significa coloide Bredig; M coloide Merek; Q coloide químico y S coloide Svedberg.

(2) E. F. BURTON, *The Physical Properties of Colloidal Solutions*, pág. 97, Londres, 1921.

Todas las soluciones coloidales metálicas examinadas presentan otra banda de absorción, no descripta anteriormente por otros autores, y cuyo máximo no hemos podido determinar, posiblemente crece continuamente a medida que se avanza en el ultravioleta. Esta banda no parece depender de la naturaleza del coloide metálico empleado y, por ahora, no nos es posible establecer ninguna hipótesis sobre su origen. Sin embargo insinuamos en el parágrafo siguiente, una relación entre dicha banda y el poder de reflexión de los metales.

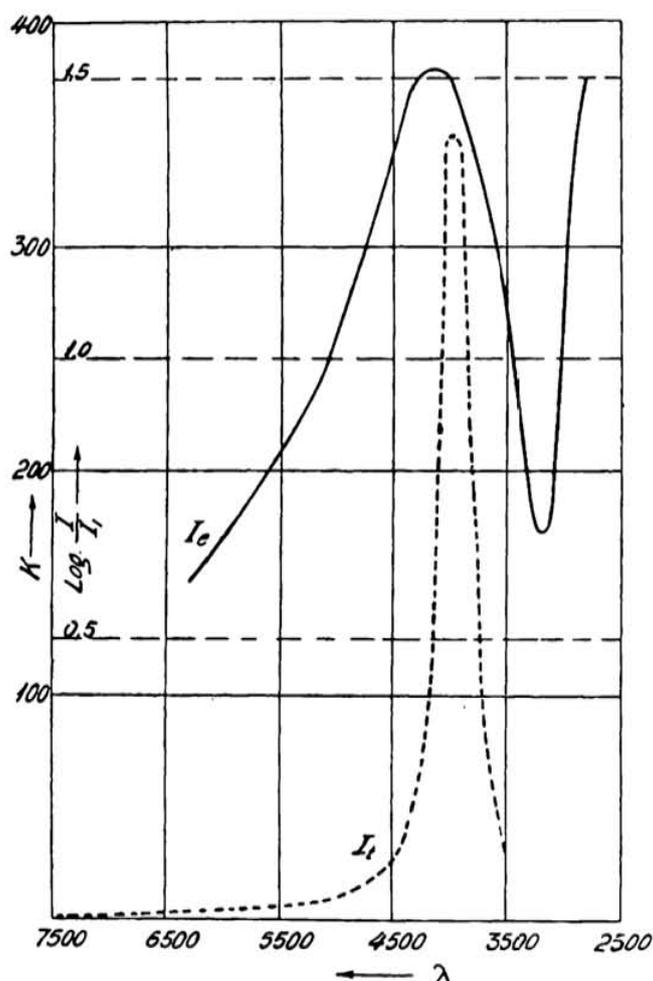


Fig. 9.

En el caso de las bandas de absorción del sistema $\text{Ag}_{\text{col}} + \text{H}_2\text{O}_2$, se constata que si bien la banda de absorción situada en 4120 U.A. desaparece netamente, la situada en 2800 U.A., si bien se corre hasta 2200 U.A. no desaparece y persiste.

2. *La teoría Mie-Gans.* — La fórmula establecida por Gans (1) para completar la teoría de Mie, a fin de determinar las curvas teóricas de absorción de las partículas coloidales, es la siguiente:

(1) R. CALATRONI, memoria citada, pág. 51.

$$K = \frac{2\pi v}{3\lambda'} \left[\frac{1}{(1 - Up)^2 + (vp)^2} + \frac{2}{(1 - Up')^2 + (vp')^2} \right] \quad [1]$$

donde $p = p' = 1/2$ (esferas); $p = 0$ y $p' = 1/2$ (barras); y $p = 1$ y $p' = 0$ (discos);

$$\lambda' = \frac{\lambda}{v_0} \quad , \quad v = \frac{2vg}{v_0^2} \quad \text{y} \quad U = \frac{(g + v)(g - v)}{v_0^2}$$

siendo v el índice de reflexión del metal, determinado por Hagen y Rubens, por la fórmula:

$$v = \frac{1 + R}{1 - R} - \sqrt{\left(\frac{1 + R}{1 - R}\right)^2 - (g^2 + 1)} \quad [2]$$

en la cual: λ longitud de onda en el vacío, R poder de reflexión, g coeficiente de extinción, v índice de reflexión real y v_0 índice de reflexión en el agua.

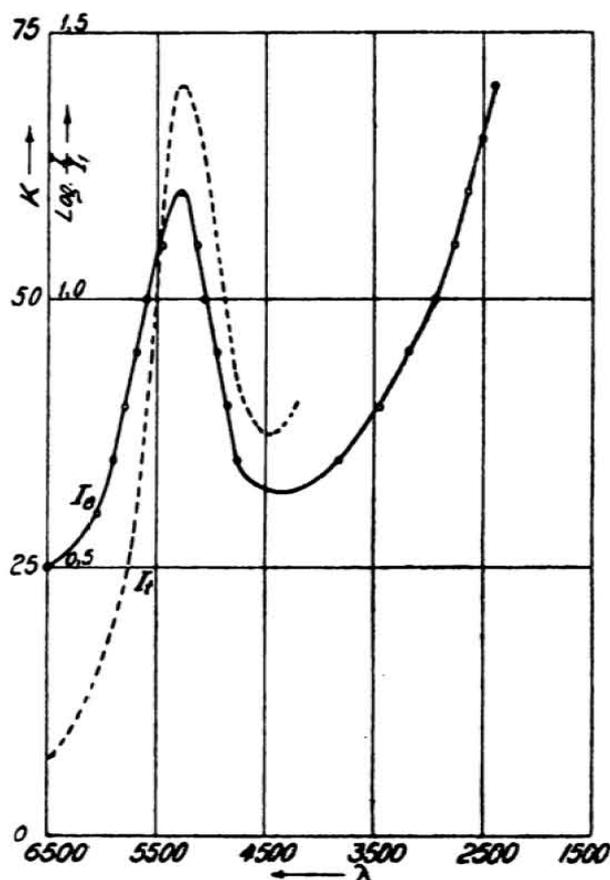


Fig. 10.

Con la fórmula [1] Gans ha calculado las curvas de absorción y con esos datos hemos dibujado, en las figuras 9, 10 y 11, las curvas,

teóricas supuestas las partículas esféricas en el caso de la plata y del oro y en el caso del platino supuestas las partículas esféricas y también en forma de barras.

Las curvas calculadas para la plata y el oro (curvas I_t de las figuras 9 y 10) coinciden de una manera bastante satisfactoria con los máximos de las curvas experimentales (curvas I_e). Las pequeñas divergencias existentes se deben, muy posiblemente, como lo dice Gans, a la presencia de partículas de mayor diámetro y quizás también a la existencia de partículas cuya forma no es rigurosamente esférica (elipsoides cuya relación entre los ejes se diferencia poco de la unidad).

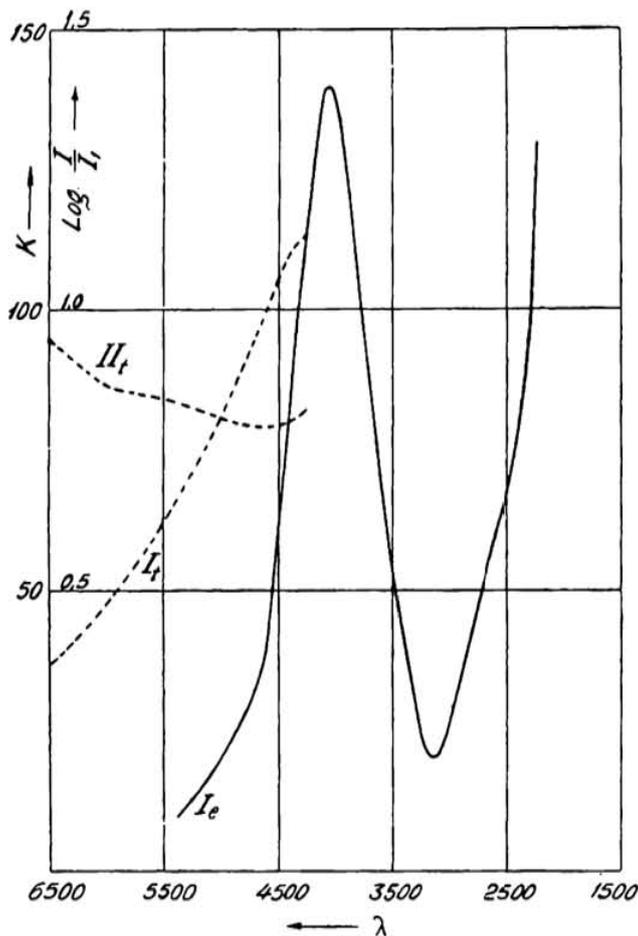


Fig. 11.

En el caso del platino la curva teórica I_t de la figura 11 posiblemente coincide, si se extendieran hacia las cortas longitudes de onda los valores calculados, con el máximo de la curva experimental determinada por nosotros. La curva teórica II_t (barras) no coincide, en manera alguna, con la curva experimental, lo que demuestra que la inmensa mayoría de las partículas son de forma esférica.

La existencia de la banda ultravioleta que presentan todos los coloides metálicos que hemos examinado parece estar en relación con el poder de reflexión de los metales estudiados. En la figura 12 hemos dibujado los valores de R en función de λ , según los datos de Hagen y Rubens; se constata que para la plata existe un mínimo pronunciado en $\lambda = 3160$, que se aproxima al mínimo encontrado por nosotros en 3220 U.A. En el caso del platino y del oro no figuran los datos referentes a la longitud de onda 3160, pero si se unen los puntos correspondiente a las longitudes de onda 3850 y 2510, en la forma

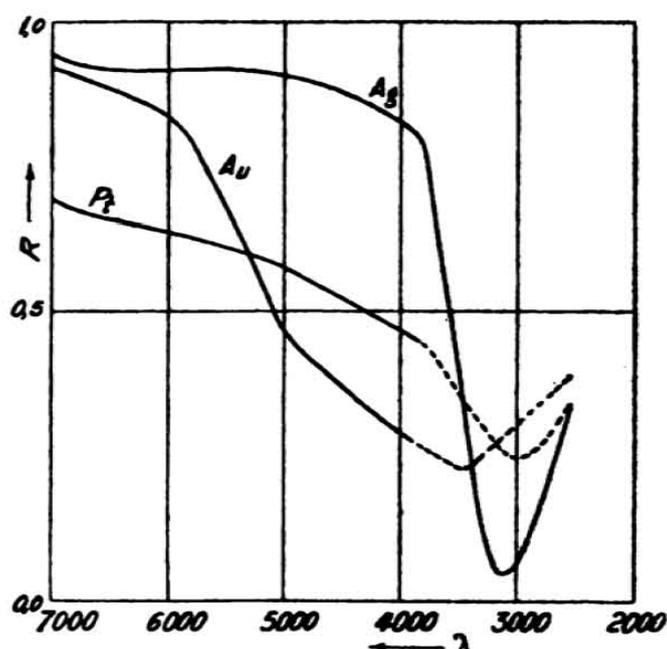


Fig. 12.

dibujada con líneas de puntos en la figura 12, se tiene un mínimo probable para el oro en 3500 U.A. y para el platino en 3000 U.A. El primero no coincide con el mínimo encontrado para el oro; el correspondiente al platino sí bien no coincide (3140 U.A.) está muy próximo al mínimo probable de 3000 U. A.

Sería, entonces, interesante calcular las curvas de absorción por medio de la fórmula 1 en la región de las pequeñas longitudes de onda con las determinaciones de que se disponga actualmente, a fin de comprobar si la ecuación de Gans vale también para las radiaciones ultravioletas o si es necesario modificarla, y poder determinar así el origen de la banda de absorción situada en el extremo ultravioleta.

Pensamos ocuparnos en adelante en la determinación de las curvas de absorción de otras soluciones coloidales para establecer si sus características son análogas a las que hemos examinado, y calcular

además las curvas teóricas de absorción de otros elementos al estado coloidal; de esa manera se podrá establecer, de una manera precisa, en qué regiones vale la teoría de Mie Gans.

7. — Conclusiones

1. — Se han observado las soluciones coloidales de Ag, Au y Pt, preparadas por métodos químicos y físicos. Los máximos de absorción en el espectro visible dependen del color de las soluciones y están de acuerdo, en general, con la teoría de Mie-Gans.

2. — En todas las soluciones de coloides metálicos se encuentra una banda de absorción en el ultravioleta que es independiente del método de preparación del coloide y que parece también no depender de la naturaleza del mismo, aunque es posible que dependa del poder de reflexión del metal empleado.

3. — Se ha determinado el espectro de absorción de la goma gutta en solución verdadera y en solución coloidal. Y se puede admitir, como consecuencia de las observaciones realizadas, que la estructura de los espectros de absorción de las sustancias orgánicas en solución coloidal es la misma o muy semejante a la de la solución verdadera de la misma sustancia, dado que la solución coloidal no altera en forma notable la forma de la curva. Lo único que aumenta es el valor del coeficiente de absorción debido a la pérdida de luz por radiación lateral, como lo afirma Gans, aunque no en la forma predominante que da a dicho factor el autor citado.

4. — Cuando la plata coloidal se emplea como catalizador en el descomposición del agua oxigenada, la banda de absorción situada en el espectro visible desaparece y solamente persiste, aunque corrida hacia el extremo ultravioleta, la banda que comienza en 3200 U.A.

5. — Respecto de las propiedades ópticas de las películas metálicas, sería interesante dilucidar los siguientes puntos : a) Si las curvas de absorción de las películas metálicas son siempre idénticas a las curvas de absorción de las soluciones coloidales metálicas, como ocurre en el caso de la plata, con el propósito de verificar si la teoría de Mie es aplicable a todas las soluciones coloidales metálicas y verificar si es aplicable, además, a las películas y soluciones coloidales de cuerpos orgánicos. b) Si existe una correspondencia entre las carac-

terísticas de la emisión de las películas metálicas y la absorción de las mismas como ocurre en el caso de la plata.

6. — La teoría de Mie-Gans debe ser sometida al control de los resultados experimentales en la región de las cortas longitudes de onda.

7. — Las propiedades ópticas de las soluciones coloidales de otros metales y de las sustancias orgánicas deben ser investigadas para determinar si poseen las mismas características que hemos encontrado para las soluciones examinadas.

8. — El estudio del fenómeno de Raman, en las soluciones coloidales, es posible que dé resultados de interés, sobre todo en el caso de las sustancias orgánicas.

La Plata. Instituto de Física, Enero de 1933.

ADOLFO T. WILLIAMS