



Intensiteitsverhouding van $2P-1S$ tot $2p''-1S$ in het boogspectrum der aardalkaliën

<https://hdl.handle.net/1874/318767>

A. qu. 142, 1434.

INTENSITEITSVERHOUDING VAN
2P-1S TOT 2p₂-1S IN HET BOOG-
SPECTRUM DER AARDALKALIËN

ht

INTENSITEITSVERHOUDING VAN
2P-1S TOT 2P₂-1S
IN HET BOOGSPECTRUM DER AARDALKALIËN

J. VAN DER BEEK

Van der BEEK, J. (1934) Inten-
siteitverhouding van 2p-1s tot 2p₂-1s
in het boogspectrum der aardalkaliën.
Afd. Natuurkunde, Universiteit van
Leiden, Verslag No. 10, 1-12.

INTENSITEITSVERHOUDING VAN 2P-1S TOT 2P₂-1S
IN HET BOOGSPECTRUM DER AARDALKALIËN

FRANÇOIS JEAN CHAMBERLAIN

1934, 10, 1-12

Uitgegeven door de uitgeverij van de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam

De uitgeverij van de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam
1934, 10, 1-12

Diss. Utrecht 1934

INTENSITEITSVERHOUDING VAN 2P-1S TOT 2p₂-1S IN HET BOOG- SPECTRUM DER AARDALKALIËN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
DR. C. W. STAR BUSMANN, HOOGLEERAAR
IN DE FACULTEIT DER RECHTSGELEERD-
HEID, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT
DER UNIVERSITEIT TEGENDE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG
12 FEBRUARI 1934, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

FRANÇOIS JEAN CHAMALAUN

GEBOREN TE ARNHEM

AMSTERDAM — 1934

N.V. NOORD-HOLLANDSCHE UITGEVERSMAATSCHAPPIJ

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

... van de ...

... van de ...

... van de ...

... van de ...

... van de ...

... van de ...

... van de ...

... van de ...

*Aan mijn Ouders
Aan mijn Verloofde*

Bij het beëindigen van mijn academische studie zij het mij vergund, mijn diepgevoelde erkentelijkheid te betuigen aan U, Hooggeleerden en Docenten van de faculteit der Wis- en Natuurkunde, voor alles, wat U aan mijn wetenschappelijke vorming hebt bijgedragen.

Mijn geheel bijzondere dank gaat uit naar U, Hooggeleerden ORNSTEIN, Hooggeachten Promotor, voor de aanmoediging en belangstelling, die ik bij mijn werk steeds in zoo ruime mate van U mocht ontvangen, voor de groote welwillendheid, waarmee Gij mij bij het bewerken van mijn proefschrift hebt terzijde gestaan.

De jaren, die ik op Uw laboratorium onder Uw voortreffelijke leiding heb mogen werken, zullen mij steeds een weldadige herinnering blijven en Uw onvermoeide ijver, Uw nooit verflauwend enthousiasme, en zeldzame wetenschappelijke kennis, mogen mij altijd tot voorbeeld strekken.

Hooggeleerde KRAMERS, ook U ben ik veel dank verschuldigd, niet alleen voor Uw leerrijke, prettige colleges, die mij den toegang tot de Theoretische Physica hebben geopend, maar vooral ook voor Uw belangstelling in mijn werk en de hulp, die U mij zoo gul geschonken hebt en die ik als een niet genoeg te waardeeren voorrecht beschouw.

Hooggeleerde WOLFF, de wijze, waarop Gij Uw leerlingen de moderne analyse bijbrengt in Uw heldere colleges, heeft een diepen indruk op mij gemaakt en zal mij altijd een mooie herinnering blijven.

Hooggeleerde DE VRIES, BARRAU en NIJLAND, het is mij een vreugde U hier te bedanken voor het onderwijs, dat ik van U mocht ontvangen.

Aan allen, die werkzaam zijn op het Physisch Laboratorium, assistenten, collega's en personeel, en die op eenigerlei wijze mij behulpzaam waren, mijn oprechten dank. De prettige omgang en collegiale geest, die het Physisch Laboratorium kenmerken, zijn mij altijd een groote steun geweest.

Waarde BROEKHUIZEN, voor de zeer gewaardeerde hulp, mij in het begin van het onderzoek verleend, ben ik U zeer erkentelijk.

Tenslotte is het mij een behoefte, mijn dank uit te spreken aan de stichters en het bestuur van het Dr. VAN GILS-fonds, door welks medewerking het verschijnen van dit proefschrift mede mogelijk is gemaakt.

INHOUD

	BLADZ.
Inleiding	1
HOOFDSTUK I. De meetmethode.	
§ 1. De fotografisch-fotometrische meetmethode	3
§ 2. Apparatuur en Afbeelding	5
§ 3. De Opname en Meting	8
HOOFDSTUK II. Voorloopige metingen in den gelijkstroomboog.	
§ 4. Overzicht der eerste metingen	13
§ 5. Afhankelijkheid van de verhouding van verschillende parameters	16
§ 6. Fotografieën loodrecht op de as van den boog	23
§ 7. Invloed van de concentratie op de verhouding der lijnen	25
§ 8. Temperatuur in den lichtboog	28
HOOFDSTUK III. Definitieve metingen in den gelijkstroomboog.	
§ 9. Afhankelijkheid van de concentratie	33
§ 10. Contrôlemetingen	39
HOOFDSTUK IV. Metingen in den wisselstroomboog.	
Inleiding	56
§ 11. De meetmethode	56
§ 12. Temperatuur in den $\text{SrCl}_2/\text{NaCl}$ -boog	57
§ 13. Meting van de verhouding 4607/6893	58
§ 14. Temperatuurbepaling in den CaCl_2/KCl -boog	60
§ 15. Meting van de verhouding 4227/6573 in den wisselstroomboog	63
HOOFDSTUK V. Vergelijking van theorie en experiment.	
Inleiding	65
§ 16. De theoretisch berekende overgangswaarschijnlijkheden	65
§ 17. Metingen van andere onderzoekers	73
§ 18. Vergelijking van theorie en experiment	76
Samenvatting	79
Zusammenfassung	81
Litteratuuroverzicht	83

INLEIDING.

Beschrijving van het spectrum. Het spectrum der aardalkalimetalen is (evenals dat van *Hg, Zn, Cd*) een twee-electronenspectrum. Het bestaat uit een singulet- en een tripletsysteem. HEISENBERG heeft het optreden van deze twee systemen op quantenmechanischen grondslag verklaard als een verschijnsel van resonantie of uitwisseling tusschen de beide electronen¹⁾. Combinaties tusschen de twee systemen zouden zonder de spinwerking der electronen verboden zijn. Onder invloed van de electronenspin echter, treedt een zwakke intercombinatie op, die bij de zwaardere atomen steeds sterker moet worden.

Inderdaad vindt men in het spectrum der aardalkaliën dergelijke intercombinatielijnen.

De voornaamste hiervan is de lijn, die van het $2p_2$ -niveau gaat naar het grondniveau, $1S$, dat een singuletniveau is.

Deze lijn, $2p_2-1S$, zullen wij in het vervolg *de intercombinatielij*n noemen. Verder gaat naar hetzelfde grondniveau de lijn $2P-1S$, welke we verder *de resonantielij*n noemen.

Doel van het onderzoek. Het doel, dat wij ons gesteld hebben, is de verhouding der overgangswaarschijnlijkheden van deze twee lijnen te bepalen door het meten hunner intensiteitsverhouding in het spectrum van een lichtboog.

De verhouding van de intensiteit van de resonantielij tot die der intercombinatielij zullen wij voortaan *de verhouding* zonder meer noemen.

Deze verhouding nu zal zeer groot zijn, daar de resonantielij de sterkste lijn van het spectrum is en de intercombinatielij, zooals we reeds vermeld hebben, zwak is. Bovendien liggen de golflengten der beide lijnen ver uiteen. Het meten van dergelijke groote verhoudingen van intensiteiten van bovendien ver uiteen gelegen lijnen, brengt vele experimenteele moeilijkheden met zich.

Daarenboven zal vooral de resonantielij een zeer sterke zelf-

absorptie kunnen vertoonen. Wij hebben dan ook voortdurend strijd tegen dit verschijnsel moeten voeren.

Tenslotte is een bron van moeilijkheden gelegen in de inconstantie van de lichtbron en de onbekendheid met het mechanisme van den aanslag. Pas den laatsten tijd is hierin meer licht ontstoken. Het blijkt meer en meer een aanslag in een gas van hooge temperatuur te zijn, zooals ook uit onze onderzoekingen te voorschijn zal komen.

Overzicht. Wij zullen nu eerst in Hoofdstuk I de gebruikte *meetmethode*, nml. de fotografisch-fotometrische methode, kort bespreken. Daarna in Hoofdstukken II, III en IV de *onderzoekingen* en *meetresultaten* weergeven. Vervolgens zullen we in Hoofdstuk V de door ons gevonden waarden *vergelijken* met de theoretisch-berekende overgangswaarschijnlijkheden en met de resultaten van PROKOFJEW en anderen.

HOOFDSTUK I.

De meetmethode.

§ 1. De fotografisch-fotometrische meetmethode.

De metingen werden verricht met de gebruikelijke Utrechtsche methoden, zooals die beschreven staan in:

„ORNSTEIN, MOLL und BURGER: Objective Spectralphotometrie" 2).

Gelijk we in de inleiding reeds opmerkten, liggen de beide lijnen, wat hun golflengten betreft, ver uiteen. (De verschillen in golflengten tusschen resonantielijnen en intercombinatielijnen bedragen ruim 2000 Å). Dit feit brengt bij het gebruiken der fotografisch-fotometrische methode allerlei moeilijkheden mede, die bij dicht bij elkaar gelegen lijnen niet optreden. Zoo was het noodzakelijk om de lijnen en de zwartingsmerken met precies dezelfde opstelling, op dezelfde plaat op te nemen, liefst met denzelfden belichtingstijd.

Van de gebruikelijke methoden ter verkrijging van intensiteitsmerken voor de zwarting was het best geschikt de methode der stroomsterktevariatie van de vergelijkingslichtbron. Immers bij deze methode wordt de energie gevarieerd, terwijl alle overige omstandigheden hetzelfde blijven.

Als vergelijkingslichtbron diende een volgens de Utrechtsche methode geijkte bandlamp. Bij deze ijking wordt bij iedere stroomsterkte i de temperatuur T van den band bepaald. De curve, die het verband tusschen i en T aangeeft, blijkt praktisch een rechte te zijn, althans in het gebied waar wij de lamp gebruiken.

Ware de band een zwart lichaam, dan zou volgens de wet van PLANCK de uitgestraalde energie voor elke golflengte en temperatuur gegeven worden door de formule

$$E(\lambda, T) = C_1 \frac{1}{\lambda^5 (e^{C_2/\lambda T} - 1)} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$$

terwijl tevens geldt:

$$E_{max}(T) = C_3 T^5 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2)$$

waarin E_{max} de maximale energie voorstelt, die bij een bepaalde temperatuur voorkomt.

Uit (1) en (2) volgt door deeling :

$$\frac{E(\lambda, T)}{E_{max}(T)} = C \frac{1}{(\lambda \cdot T)^5 \left(e^{\frac{C_2}{\lambda \cdot T}} - 1 \right)} = f(\lambda \cdot T).$$

Deze laatste functie is grafisch voorgesteld, men kan dus bij elke waarde van het product $\lambda \cdot T$, de bijbehorende waarde van $\frac{E(\lambda, T)}{E_{max}(T)}$ aflezen.

Ook de betrekking (2) is in teekening gebracht; bij de betreffende temperatuur kan men dus E_{max} vinden, en daarna dus ook $E(\lambda T)$.

De band der lamp is echter geen zwart stralend lichaam. Er moet dus hiervoor gecorrigeerd worden. Dit kan volgens twee methoden geschieden :

1) Men kan met den emissiecoëfficiënt voor de betreffende λ en T vermenigvuldigen. Deze coëfficiënt is als functie van λ en T in een groot gebied nauwkeurig bekend. Deze wijze van corrigeren wordt vooral in het ultraviolet toegepast.

In het zichtbare gebied van het spectrum kan men

2) de methode van de kleurtemperatuur gebruiken.

Het is nml. gebleken, dat de door Wolfram uitgezonden straling in het zichtbare gebied de eigenschap heeft, dat de relatieve verdeling der energie over de verschillende golflengten bij een bepaalde ware temperatuur T_w dezelfde is als die van een zwart lichaam van een temperatuur T_C ³). Men noemt deze temperatuur T_C de kleurtemperatuur van de lamp en als men deze kent, heeft men dus slechts de formule voor het zwarte lichaam toe te passen, zonder correctie van den emissiecoëfficiënt, doch nu niet voor de ware temperatuur T_w maar voor de kleurtemperatuur T_C .

Deze kleurtemperatuur wordt bepaald door de ijking van de lamp volgens de Utrechtsche methode.

Men krijgt in beide gevallen de energie slechts op een factor na, die echter voor alle golflengten dezelfde is, en die dus zonder belang is als wij de *verhouding* van lijnen meten willen.

Wij hebben nu in ons geval beide methoden toegepast, daar

zoowel de ware als de kleurtemperatuur als functie van de stroomsterkte voor ons gemeten waren *).

Zoowel gebruik makend van de ware temperatuur en den emissiecoëfficiënt, als ook van de kleurtemperatuur, hebben wij bij elke golflengte, die voor onze metingen van belang was, de energieverdeeling bepaald als functie van de kleurtemperatuur.

Het blijkt nu, dat, met behulp van een omrekenfactor, die voor alle golflengten en alle temperaturen dezelfde is, de energie-temperatuurkrommen met de ware temperatuur en emissiecoëfficiënt berekend en die met behulp van de kleurtemperatuur bepaald, samenvallen met een nauwkeurigheid van ongeveer 2%.

Voor de golflengte van elk der onderzochte lijnen, te weten: $\lambda = 4227, 4607, 5536, 6573, 6893, 7911 \text{ \AA}$, werd de bijbehorende energie-temperatuurkromme bepaald. Met behulp van deze curven kon dus steeds bij elke stroomsterkte de bijbehorende energie worden afgelezen.

De stroomsterkte werd met dezelfde nauwkeurigheid (tot op $1/50 \text{ \AA}$) gemeten als waarmee dit bij de ijking van de lamp geschied was.

§ 2. Apparatuur en Afbeelding.

De gebruikte opstelling bestond uit drie onderdeelen: de lichtbron, het afbeeldende systeem en de spectrograaf. Wij zullen in deze § elk dezer onderdeelen kort bespreken.

1. De lichtbron.

Om het te onderzoeken lijnspectrum te verkrijgen, gebruikten wij voornamelijk een gewonen lichtboog met koolpoten (CONRADTY NORIS). De onderste kool werd als anode genomen, in deze kool werd een gat geboord van 3 mm diameter en ± 4 cm lang, als kathode diende een ongeboorde kool. Het gat in de anode werd gevuld met een mengsel van het chloride van het te onderzoeken metaal met KCl of $NaCl$ in bekende gewichtsverhouding. Het gebruik van koolpoeder, vermengd met het te onderzoeken metaalzout, gaf geen goede resultaten, daar het poeder te snel verstoof en storende banden veroorzaakte op de plaats der intercombinatielijn.

*) Voor het uitvoeren van deze metingen zijn wij mej. J. G. EYMERS en den heer D. VERMEULEN zeer erkentelijk.

De met KCl of $NaCl$ gevulde kolen vertoonden dit laatste euvel niet. Bovendien was een voordeel, dat het mengsel in de anode smolt, hetgeen het rustig branden van den boog bevorderde.

Bij $CaCl_2$ gebruikten we KCl , daar de sterke D -lijnen van het Na te dicht bij de intercombinatielijn van Ca liggen; bij $SrCl_2$ en $BaCl_2$ daarentegen kon KCl niet gebruikt worden, omdat nu de resonantie-lijn van het K te dicht bij de intercombinatielijnen van Sr en Ba ligt, terwijl $NaCl$ hier juist heel geschikt was.

Een groot bezwaar van den lichtboog als lichtbron ligt in het inconstante karakter der ontlading en in de beweeglijkheid van den boog. Hierdoor is het voortdurend noodig te controleeren of het beeld op de spleet van den spectrograaf blijft. Om dit bezwaar te ondervangen en dus de rustigheid van het branden te bevorderen, werd de methode van stabilisatie door luchtwervels toegepast*). De boog wordt hierbij omgeven door een glazen cylinder, waardoor van onderaf een wervelvormige luchtstroom wordt geleid. Dit gaf tamelijk goede resultaten. Een andere methode werd later met succes aangewend, nml. het doorboren van de bovenste kool, die dan als schoorsteen werkt.

Behalve met den gewonen atmosfeerboog werden ook opnamen gemaakt met den *onderdrukboog*: een glazen ballon, waar de electroden luchtdicht ingevoerd worden en die geheel of gedeeltelijk geëvacueerd kan worden.

Hierin brandt de boog iets rustiger; de stroomsterkte kon aanvankelijk niet hooger dan 2 amp. opgevoerd worden. Later, door toepassing van waterkoeling ging dit wel.

Deze onderdrukboog werd ook gebruikt om een lichtboog in zuivere stikstof te verkrijgen.

De stroomsterkte door den boog werd gemeten met een WESTON-ampèremeter; de spanning werd meestal niet bepaald, doch wel de booglengte. Met behulp van de opgenomen karakteristiek kan hieruit de spanning zoo noodig bepaald worden.

Voor het opnemen van de zwartingsmerken gebruikten we een bandlamp met horizontaal uitgespannen band, geijkt volgens de gebruikelijke methode, met bijbehorenden precisiemeter. Hierop

*) Op aanraden van den heer H. BRINKMAN, dien wij tevens bedanken voor het gebruik van de noodige apparatuur.

kon de stroom tot op $\frac{1}{50}$ amp. worden afgelezen. De band werd, evenals de boog, op de spleet afgebeeld, waarbij zooveel mogelijk het midden van den band gebruikt werd.

2. *Het afbeeldende systeem.*

Wij hebben drie afbeeldingswijzen gebruikt:

1e. Een lens of diaphragma werd door den boog (of standaardlamp) verlicht en daarna afgebeeld op de spleet van den spectrograaf. We krijgen dan een homogene verlichting van de spleet, wat voor sommige doeleinden noodig kan zijn, men meet dan echter een niet-bepaald gemiddelde over den boog.

Deze methode hebben wij vooral in het begin gebruikt en verder alleen ter contrôle van de resultaten van BLEEKER⁴).

2e. Een verticaal brandende boog werd afgebeeld op de spleet, maar door een omkeerprisma werd het beeld 90° gedraaid, zoodat we de intensiteit konden meten in een dwarsdoorsnede loodrecht op de as van den boog. Deze afbeeldingswijze zal in het vervolg betiteld worden als „dwarsboog”.

3e. De „lengteboog”, dat is een verticale afbeelding van den boog, waarbij een doorsnede door de as gefotografeerd wordt. Hierbij meten we dus het verloop van de intensiteit in de lengterichting.

Bij alle afbeeldingswijzen werd gezorgd voor een goede vulling van den spectrograaf.

3. *De spectrograaf.*

De eerste metingen, verricht voor het element Sr, werden uitgevoerd met een kleinen spectrograaf van FUESS. Het bleek echter spoedig, dat de dispersie in het rood te gering was, zoodat de vrij sterke Sr-lijn 6878 niet voldoende gescheiden kon worden van de intercombinatielijn 6893. Ook omdat er bovendien storende Sr-oxydbanden in de buurt liggen.

Daarom gingen we over naar den HILGER-kwartsspectrograaf E_1 , die bij 6800 \AA een dispersie heeft van 70 \AA/mm . Hierdoor konden bovengenoemde lijnen wel gescheiden worden, doch deze spectrograaf had het nadeel lichtzwak te zijn. Later werd een grootere glasspectrograaf van FUESS in gebruik genomen met een voldoende dispersie van 100 \AA/mm in het rood, en een lichtsterkte die $30 \times$ zoo groot was als die van de E_1 .

4. Platen.

De intercombinatielijnen van *Sr*, *Ca* en *Ba* liggen alle in het rood, resp. bij 6573, 6893 en 7911 Å. Daarom moesten we Panchromatische platen gebruiken. Gekozen werden Ilford Special Rapid Panchromatic. Voor *Ba* was het noodig Infra Red-platen te bezigen, die super gesensibiliseerd werden in NH_3 . Agfa Superpanplaten, die later gebruikt werden voor *Ca* ($\lambda=6573 \text{ \AA}$), voldeden heel goed; ze waren hier $40 \times$ zoo gevoelig als Ilford Panchromatic plates.

§ 3. De Opname en Meting.

Zooals we reeds in de Inleiding opmerkten, is de resonantielijne veel sterker dan de intercombinatielijne, beide moeten echter, daar de boog niet constant is, gelijktijdig opgenomen worden. Daaruit volgt dus, dat de resonantielijne verzwakt moet worden door een filter, dat dan tevens de intercombinatielijne zoo min mogelijk moet absorbeeren.

De spectra werden dus opgenomen met tusschenschakeling van het filter, daarna de booglamp vervangen door de standaardlamp voor het opnemen der zwartingsmerken. Hierbij werd alles verder hetzelfde gelaten, alleen het filter uitgeschakeld. Dit laatste was noodig omdat anders, tengevolge van de geringe intensiteit van de standaardlamp in het blauw, de zwartingsmerken door het filter opgenomen in dit gebied veel te zwak zouden zijn.

De zwartingsmerken werden opgenomen met stroomsterktevariatie zooals in § 1 is uiteengezet.

Omdat steeds een serie boogspectra werd opgenomen met verschillende belichtingstijden, werden ook meestal 2 stellen zwartingsmerken gemaakt, teneinde de p van SCHWARZSCHILD te bepalen en daarmee te corrigeeren voor het verschil in belichtingstijd tusschen spectra en zwartingsmerken. Dit verschil bedroeg niet meer dan een factor 3 of 4, waardoor een correctie van meestal niet meer dan eenige procenten noodig was, daar de p 's voor resonantielijne en intercombinatielijne slechts weinig verschilden.

De plaats, waar de zwartingsmerken gefotometreerd moesten worden, werd vastgelegd door aan weerskanten boogspectra op te nemen, waarbij zorg werd gedragen dat tijdens de heele opname de

instelling van het chassis niet veranderde, zoodat de plaat niet tusschentijds verschoven kon zijn.

Bij het fotometreeren der zwartingsmerken werd een zeer laag lichtbeeld in den fotometer gebruikt, omdat vooral in het rood de gevoeligheid van de plaat en daarmee de zwarting vrij snel met de golflengte verloopt.

De zwartingskrommen, die wij met de methode der variatie van de stroomsterkte vonden, waren voor verschillende platen soms aanmerkelijk verschillend. Dit moet toegeschreven worden aan verschillen in de platen zelf, daar de omstandigheden bij de ontwikkeling steeds dezelfde geweest zijn (Rodinal $1/20$, bij 18° C. gedurende 6 min.). Om fouten, die hierdoor veroorzaakt zouden kunnen worden, te vermijden, was het noodzakelijk spectra en zwartingsmerken steeds op dezelfde plaat op te nemen.

Op de bekende wijze werd de intensiteit der lijnen opgezocht op de bijbehorende zwartingskromme en zoo de verhouding bepaald. Deze verhouding moet nu nog gecorrigeerd worden voor het verschil in belichtingstijd voor spectra en zwartingsmerken, en voor het verschil in dispersie en tenslotte vermenigvuldigd worden met de verzwakkingsverhouding van het filter, d.w.z. met de verhouding van de verzwakkingsfactoren van de resonantielijnen en de intercombinatielijnen.

Om de verzwakking door het filter te bepalen, werden in denzelfden stand, waarin het filter gebruikt was voor de spectra, thans bij hoogere stroomsterkte eenige opnamen vervaardigd met het filter en vervolgens zonder filter bij dezelfde spleetbreedte en belichtingstijd, doch lageren stroom, een aantal zwartingsmerken opgenomen. Op de uit deze zwartingsmerken afgeleide zwartingskromme werd de door het filter doorgelaten energie I opgezocht. De opgevallen energie I_0 is bekend; hieruit volgt dus de verzwakkingsfactor $\frac{I_0}{I}$. Dit werd gedaan voor de resonantielijnen en voor de

intercombinatielijnen. De verhouding $\left(\frac{I_0}{I}\right)_{res.} / \left(\frac{I_0}{I}\right)_{interc.}$ is de „verzwakkingsverhouding” waarmee de verhouding der lijnintensiteiten vermenigvuldigd moet worden.

Is deze bewerking uitgevoerd, dan hebben we de eigenlijke intensiteitsverhouding gevonden.

De meting bestaat dus uit 2 deelen: de bepaling van de intensiteitsverhouding der lijnen uit de plaat en de meting van het filter.

Het uitzoeken en bepalen van de goede filters is een der grootste moeilijkheden van de meting geweest.

Aanvankelijk kon bij de metingen aan het element *Sr* bij groote concentraties een enkel glasfilter gebruikt worden. Bij de kleinere concentraties — waarbij de zelfabsorbtie afneemt en dus de verhouding der lijnen toeneemt — bleek het filter te veel door te laten. Wij moesten nu twee filters achter elkaar gebruiken, die samen een verzwakkingsfactor van ruim 1000 bezaten. De verzwakking door de filters veroorzaakt, werd voor elk der filters afzonderlijk bepaald. Deze bepaling leverde goed overeenstemmende waarden op. Voor *Ca* kon een der reeds genoemde filters gebruikt worden, hier leverde de meting van den absorbtiefactor groote moeilijkheden. Dit filter verzwakte nml. de lijn 4227 ongeveer 4700 maal. Om de noodige lichtenergie te krijgen, moest de lamp tot de uiterste grens belast worden; d.w.z. er moest een stroom van 16 à 17 ampère doorgevoerd worden. Tenslotte slaagden wij er in, resultaten te verkrijgen, die tot op 5% overeenstemden.

Het bleek daarbij tevens, dat deze verzwakking van 4700 het uiterste was dat direct bepaald kon worden.

Toen dan ook bij de kleinere concentraties van het CaCl_2 een nog sterker filter nodig bleek (factor 8000!), moesten we tot een andere methode onze toevlucht nemen.

Voor *Sr* gold hetzelfde, ook hier bleek het filter op den duur te zwak, de vereischte verzwakkingsfactor was ± 3000 , ook hier faalde de directe meting.

We waren zodoende genoodzaakt de verzwakking in trappen aan te brengen, zoodanig dat elk der trappen goed meetbaar is en de totale verzwakking betrouwbaar uit die der trappen te berekenen is.

Om dit te bereiken, scheen een vloeistoffilter het meest geschikt.

De bedoeling hier bij was, om

— òf de spectra te verzwakken met een filter van dikte D en concentratie c en de absorbtie te meten aan een filter van dikte d kleiner dan D en dezelfde concentratie en dan door toepassing van de formule

$$I_0/I = e^{\mu c d}$$

(waarin μ de absorbtiecoëfficiënt, c de concentratie en d de laag-

dikte), de absorbtiefactor van het vat D te berekenen uit de verhouding der dikten D/d

— òf de spectra te verzwakken met een concentratie c_1 en de absorbtie te meten *in hetzelfde vat* bij concentratie $c_2 < c_1$ en weer volgens bovenstaande formule de absorbtie te berekenen bij concentratie c_1 .

Dit alles is echter slechts juist als we te doen hebben met zuivere absorbtie en de reflectie in rekening gebracht wordt.

Een moeilijkheid was echter het vinden van geschikte absorbtievaten. Ze moeten goed afsluiten, liefst niet gekit zijn, planparallele wanden hebben en geschikte afmetingen hebben. De kit, de toetreding van lucht of ook de invloed van het licht kunnen het filter doen veranderen. Dit is vooral een bezwaar als we met verschillende concentraties werken. Men weet dan niet meer of de concentratie-verhouding dezelfde gebleven is en geringe verschillen geven zeer groote veranderingen in de absorbtie, daar de absorbtie-coëfficiënt zoo groot is. Werken we met verschillende vaten en dezelfde concentratie, dan kan het verschil in verstrooiing en reflectie een rol spelen.

Ondanks deze bezwaren, hebben we de methode toegepast en als filtervloeistof gekozen *Na*-pikraat, omdat deze stof juist in het goede gebied een sterke absorbtie vertoont.

Eerst werden bepalingen gedaan met één gekit absorbtievat van 1 cm dik en verschillende concentraties. De kit kleurde zich echter met het absorbtiemiddel en het filter veranderde.

Daarna werd gewerkt met *twee verschillende absorbtievaten*, een van 4.2 cm (waarbij de afsluitglasjes aan het vat gesmolten waren) en een van 1 cm dik; *en dezelfde concentratie*; van de verstrooiing kon worden afgezien. De reflectie werd bepaald in het rood (absorbtie in het rood was er niet), daarna werd voor de reflectie gecorrigeerd en vervolgens de absorbtie van het groote vat berekend. Deze kon soms ook direct bepaald worden. Zoo kregen we bijv. als berekende waarde $2500 \pm 10\%$, als direct gemeten waarde $2900 \pm 10\%$. Binnen de meetfouten was er dus overeenstemming, maar de onnauwkeurigheid is nog te groot. Toen bovendien later bleek, dat het filter veranderlijk was, zijn we overgegaan naar de methode der achter elkaar geschakelde glasfilters. Deze hebben het

grootte voordeel, dat ze constant zijn; het kostte echter wel eenige moeite glaasjes te vinden, die de geschikte absorbtie hadden.

Voor *Sr* werden 2 filters gebruikt, die ieder ± 50 maal verzwakten, dus samen 2500 maal, voor *Ca* 3 filters, die elk een verzwakkingsfactor van ongeveer 20 hadden, voor *Ba* konden we met 1 glaasje volstaan, dat slechts 20 maal behoefde te verzwakken.

Hiermee werden de definitieve metingen gedaan. Zie hiervoor § 9.

De onderstelling, dat de filters, achter elkaar geplaatst, het product der afzonderlijke verzwakkingsfactoren geven, dient gecontroleerd te worden. Hierop komen we terug in § 10.

De meting der filters gebeurde nu ook afzonderlijk.

HOOFDSTUK II.

Voorloopige metingen in den gelijkstroomboog.

§ 4. *Overzicht der eerste metingen.*

De eerste, oriënteerende metingen werden verricht voor het element Sr , de lijnen liggen hier bij 4607 \AA (resonantielij) en 6893 (intercombinatielij).

Wij trachtten aanvankelijk voor de zwartingsmerken de methode der spleetbreedtevariatie toe te passen, doch deze bleek onbruikbaar. Wegens de geringe dispersie in het rood, valt bij de groote spleetbreedte het licht van een groot golflengtegebied op een bepaalde plaats van de plaat, zoodat wij zwarting meten afkomstig van een heel andere golflengte dan waarvoor wij de zwartingskromme wilden construeeren. Daar bovendien de gevoeligheid van de plaat hier juist zeer sterk verloopt, zou men zodoende zeer groote fouten kunnen maken. Wij zijn daarom overgegaan naar de methode der stroomsterktevariatie. Hierbij kunnen we met nauwe spleet werken, dus met een eng golflengtegebied, dat bovendien voor alle zwartingsmerken hetzelfde is.

Zoo lang de boog onscherp op de spleet werd afgebeeld, kon daarbij van een spiraaldraadlampje als standaardlamp gebruik gemaakt worden. Bij de scherpe afbeeldingen van den boog op de spleet, zooals die in § 2 beschreven zijn, moest ook de lamp afgebeeld worden en was dus het gebruik van een bandlamp noodzakelijk om een homogene verlichting van de spleet te krijgen.

Een van de in § 2 besproken afbeeldingswijzen was de horizontale afbeelding van een verticaal brandenden boog (de zg. dwarsboog). De bedoeling hiervan was, een fotografie loodrecht op de as van den boog te maken, teneinde te onderzoeken of de reeds eerder genoemde storende banden van SrO , alleen in den mantel van den boog werden uitgezonden, zooals dit bij AlO het geval is⁵). Dan zouden in de kern van den boog de lijnen veel minder last van storing van de banden hebben.

Onze pogingen bleven zonder resultaat. De dwarse opname van

den boog werd echter toch voorloopig behouden, om het verloop van de verhouding dwars over den boog te meten; in §§ 5 en 6 zullen wij dit uitvoeriger behandelen.

Verder werd de verhouding gemeten bij verschillende stroomsterkten in den boog en concentraties van het zout in de kolen.

De stroom werd gevarieerd van 1 tot 5 ampère, de concentraties van het $SrCl_2$ van $1/15$ tot $1/100$ gewichtsdeel van het mengsel. De genoemde metingen zullen wij in § 5 bespreken.

Verder werd ook voor *Ca* en *Ba* de verhouding der lijnen bepaald.

De *Ca* resonantielijng ligt bij 4227, de intercombinatielijng bij 6573. Als bron van fouten trad, bij het onderzoek van *Ca*, een sterke continue ondergrond in het rood op. In dezen grond verdween de zwakke intercombinatielijng vooral bij kleine concentraties.

Bij *Ba* liggen de onderzochte lijnen beide in een gebied waar de panchromatische platen ongevoelig zijn. Voor de sterke resonantielijng 5536 was dat geen bezwaar, wel echter voor de zwakke intercombinatielijng. We moesten dus uitzien naar een voor dat doel beter geschikte plaatsoort. Aan de te stellen eischen voldeden Extreme Red-platen, extra gesensibiliseerd in NH_3 , het best.

Voorloopig werd voor *Ba* slechts bij één concentratie en stroom gemeten.

Voor dit element ligt, in de onmiddellijke nabijheid van de intercombinatielijng 7911, een vrijwel evensterke lijng (7905). Deze lijng was met de geringe dispersie niet te scheiden van de intercombinatielijng. Slechts door analyse der intensiteitskromme was het mogelijk de beide lijnen uiteen te leggen. Deze analyse brengt, gelijk men onmiddellijk inziet, weer fouten met zich mede.

De voorloopige metingen vertoonden vrij groote onderlinge verschillen. Voor deze verschillen kunnen de volgende oorzaken aangegeven worden:

- 1e. de boog is niet constant;
- 2e. de zelfabsorbtie is nog groot;
- 3e. de ijking der filters is nog niet voldoende nauwkeurig.

In § 7 zullen wij de uitkomsten samenvattend weergeven.

De kennis van de temperatuur in den boog is, gelijk hieronder blijken zal (§ 8), noodzakelijk voor het bepalen van de gezochte verhouding. Daarom werd in den *Sr* boog ook de temperatuur gemeten, met behulp van de methode der cyaan bandenkoppen.

Deze bleek $\pm 5100^\circ$ te zijn. In § 8 zullen wij deze metingen nader behandelen.

Verder werden proeven gedaan met den onderdrukboog, en wel om de volgende redenen:

1) Omdat bij onderzoeken van anderen gebleken was, dat deze minder zelfabsorbtie vertoonde bij dezelfde lichtsterkte.

2) Omdat de onderdrukboog een lagere temperatuur heeft⁶⁾ en wij hier dus de mogelijkheid hadden om dezelfde verhouding onder andere omstandigheden te meten.

3) Daar de boog bij verlaagden druk in den regel rustiger brandt.

Het bleek echter, dat in ons geval wel de intensiteit der lijnen sterk daalde, doch de zelfabsorbtie niet in die mate verminderde als wij verwacht hadden.

Bovendien ging bij drukken beneden 12 à 15 cm de boog in een glimontlading over. Deze lagere drukken waren dientengevolge onbruikbaar. Boven 40 cm verschilt de temperatuur niet noemenswaardig met die in den boog bij atmosferedruk.

Het gebied van 15—40 cm zou dus misschien eenig resultaat kunnen opleveren.

De temperatuursverandering in dit gebied is echter nog zeer gering, terwijl ook de rustigheid van den boog niet verbeterde. Wij zijn daarom van den onderdrukboog afgestapt.

Het apparaat, dat voor den boog van lagen druk had dienst gedaan, werd ook gebruikt om eenige kwalitatieve proeven te doen met een boog in zuivere stikstof. Wij hoopten, dat in een stikstof-atmosfeer de banden en continue grond, die zich bij 6573 \AA in het Ca spectrum voordoen, verdwijnen zouden, daar ondersteld werd, dat deze banden afkomstig waren van CaO.

Bij onze proeven werd een constante stroom van stikstof door den boog geleid. De verschillende stroomsnelheden werden verkregen door den overdruk van de bombe te varieeren. Er trad echter bij deze verschillende stroomsnelheden geen noemenswaard verschil op in het roode gedeelte van het spectrum, zoodat wij ook deze proeven gestaakt hebben.

§ 5. *Afhankelijkheid van de verhouding van verschillende parameters.*

De intensiteit van een spectraallijn, die door den overgang van een energieniveau 1 naar een niveau 2 ontstaat, wordt gegeven door de formule

$$I = A_2^1 N_1 h\nu_2^1$$

waarin A_2^1 de overgangswaarschijnlijkheid voor de betreffende niveau's voorstelt, N_1 het aantal atomen in den toestand 1 en ν_2^1 de uitgestraalde frequentie. De intensiteitsverhouding van 2 spectraallijnen wordt dus gegeven door

$$\frac{I}{I'} = \frac{A_2^1}{A_2^{1'}} \frac{N_1}{N_1'} \frac{\nu_2^1}{\nu_2^{1'}} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (1)$$

In ons geval duidt N_1 dus het aantal atomen in de $2P$ en N_1' het aantal in den $2p_2$ toestand aan. Onderstellen wij, dat de atomen volgens een BOLTZMANNsche wet over de niveau's verdeeld zijn, dan geldt:

$$N_1 = g N e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}$$

en

$$N_1' = g' N e^{-\frac{\varepsilon_1'}{kT}}$$

(waarbij ε_1 en ε_1' de energie van den aangeslagen toestand voorstellen). Voor de intensiteitsverhouding vinden wij dus:

$$\frac{I}{I'} = \frac{A_2^1}{A_2^{1'}} \frac{\nu_2^1}{\nu_2^{1'}} \frac{g}{g'} e^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_1'}{kT}} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (2)$$

Wij zien dus, dat de ware verhouding alleen afhangt van de temperatuur op de plaats waar de lijnen worden uitgezonden, daar de andere grootheden, die in de formule optreden, atoomconstanten zijn.

Is er echter zelfabsorbtie, dan meten wij niet de ware verhouding der lijnen, doch een kleiner getal. De grootte der zelfabsorbtie hangt af van het aantal atomen in den grondtoestand, dat het licht op zijn weg ontmoet. Dit aantal is een functie van de concentratie van het zout in den boog.

Wij zien dus, dat de verhouding, zooals die gemeten wordt, alleen bepaald wordt door *temperatuur* en *concentratie* van het zout.

Beide echter varieeren van punt tot punt in den boog, terwijl de concentratie bovendien afhangt van de parameters van den boog, waaronder we zullen verstaan *booglengte* en *stroomsterkte*.

Wat de temperatuur betreft, merken we op, dat deze volgens Prof. ORNSTEIN en BRINKMAN niet afhangt van stroomsterkte en booglengte, althans binnen zekere grenzen⁵⁾.

Het lag dus voor de hand om den invloed van stroomsterkte, booglengte en plaats in den boog op de te meten verhouding na te gaan. Wij zullen in deze paragraaf de resultaten van dit onderzoek bespreken.

1. De invloed van de lengte van den boog.

De lengte van den boog werd gevarieerd van 10 tot 30 mm. Het resultaat is samengevat in tabel 1 en fig. 1. (We merken hierbij op, dat de absorbtie van het filter niet geheel zeker bepaald was, daar intusschen de opnamen alle met hetzelfde filter gemaakt zijn, heeft dit geen invloed op het verloop der verhouding.)

TABEL 1.

Booglengte	Verhouding $\frac{4607}{6893}$
10 mm.	19
15 "	14
20 "	31
25 "	35
30 "	40

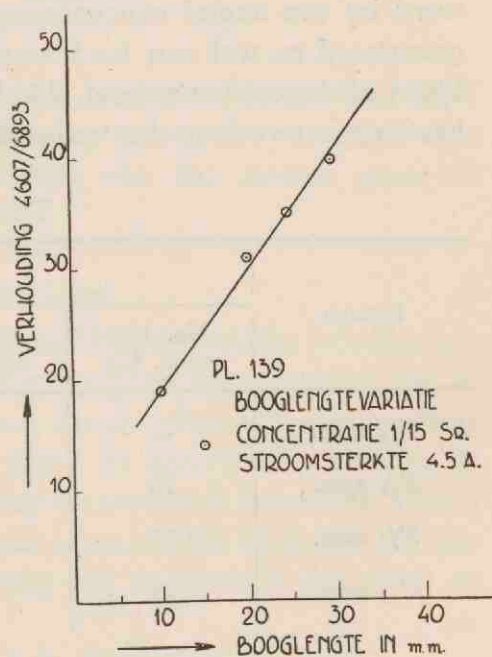


FIG. 1

Het blijkt nu, dat, als wij de booglengte vergrooten, de verhouding toeneemt en wel ongeveer lineair met de lengte van den

boog. Dit nu kan als volgt kwalitatief verklaard worden: het vergrooten van de booglengte beteekent, dat er per sec. meer atomen uit den boog kunnen weg-diffundeeren, terwijl het aantal dat er per sec. inkomt, even groot blijft.

Dus zal de concentratie afnemen, de temperatuur blijft constant, de intensiteit van elk der lijnen zal dus eveneens afnemen, maar de verhouding toenemen, daar de zelfabsorbtie minder wordt.

We mogen dus zeggen, dat het vergrooten van de lengte van den boog hetzelfde effect heeft als het verminderen van de concentratie van het zout in de kool.

Groote lengte van den boog heeft echter praktische bezwaren, daar deze dan minder stabiel wordt. Wij hebben bij latere metingen daarom de lengte van den boog constant gehouden en de concentratie verminderd.

2. De wijze waarop de verhouding van de stroomsterkte afhangt.

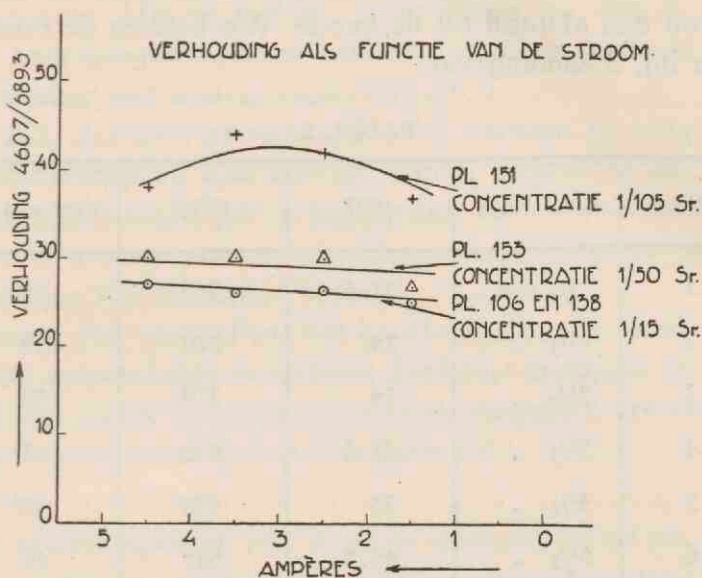
Om na te gaan hoe de verhouding van de stroomsterkte afhangt, werd bij een aantal concentraties de stroomsterkte door den boog gevarieerd en wel van 1—5 ampère. Zetten we de verhouding der lijnen uit tegen den stroom, dan blijkt, dat deze zeer weinig invloed heeft op het verloop der verhouding.

TABEL 2.

Stroom	Verhouding			
	No. 106 conc. $\frac{1}{15}$	No. 138 conc. $\frac{1}{15}$	No. 153 c. nc. $\frac{1}{50}$	No. 151 conc. $\frac{1}{105}$
1 $\frac{1}{2}$ amp.	—	25	27	37
2 $\frac{1}{2}$ amp.	26	27	30	42
3 $\frac{1}{2}$ amp.	27	25	30	44
4 $\frac{1}{2}$ amp.	24	29	30	38

Waarschijnlijk wordt de afname der zelfabsorbtie gecompenseerd door de afname van de temperatuur. Wij zullen nml. in § 8 zien, dat, hoewel de temperatuur van 3—5 amp. constant blijft ($\pm 5100^\circ$), bij 2 à 3 ampère een daling optreedt in die mate, dat de CN-banden,

die bij een stroom van 4 amp. nog zeer duidelijk zijn, bij 2 à 3 ampère zwakker worden, terwijl zij onder 2 ampère geheel ver-



dwijnen. Wij hebben bij de verdere metingen de stroomsterkte constant gehouden. Het is van belang op te merken, dat tengevolge van bovengenoemde feiten, fluctuaties van den stroom geen rol spelen.

3. Invloed van de plaats in den boog.

We kunnen den boog beschrijven met behulp van een coördinatenstelsel XYZ , met het hart van den boog als oorsprong en de as als Z -as. Wij projecteeren den boog op de spleet van den spectrograaf in de richting van de Y -as, d.w.z. de lichtstralen vallen in de Y -richting. Dit laatste beteekent, dat we steeds de intensiteit meten, geïntegreerd naar y , als functie van x en z . Wij bedoelen nu met de afhankelijkheid van de verhouding van de plaats in den boog de afhankelijkheid van x en z .

a) De afhankelijkheid van z of de afstand tot de anode.

Om deze te bepalen, werd de boog verticaal afgebeeld op de spleet en wel met de Z -as in de spleet. Over de spleet werd een stelsel horizontale glasharen aangebracht op verschillende hoogten, d.w.z. bij verschillende waarden van z . Hierdoor wordt ook elke

spectraallijn op de plaat in een aantal gelijke deelen verdeeld door een stelsel lichte lijnen, waarvan elk bij een bepaalde z -waarde behoort. Op deze wijze kunnen we dus meten hoe de verhouding afhangt van den afstand tot de anode. We hebben de resultaten in tabel 3 en fig. 3 samengevat.

TABEL 3.

No.	Afst. Kath.	4607	6893	Verhouding
1	$1/2$ mm.	21.5	260	48^5
2	$1\frac{1}{2}$..	24	370	39
3	$2\frac{1}{2}$..	24	370	39
4	$3\frac{1}{2}$..	31.5	435	42^5
5	$4\frac{1}{2}$..	38	490	45^5
6	$5\frac{1}{2}$..	44.5	585	45
7	$6\frac{1}{2}$..	52.5	580	52

Gemidd. 44

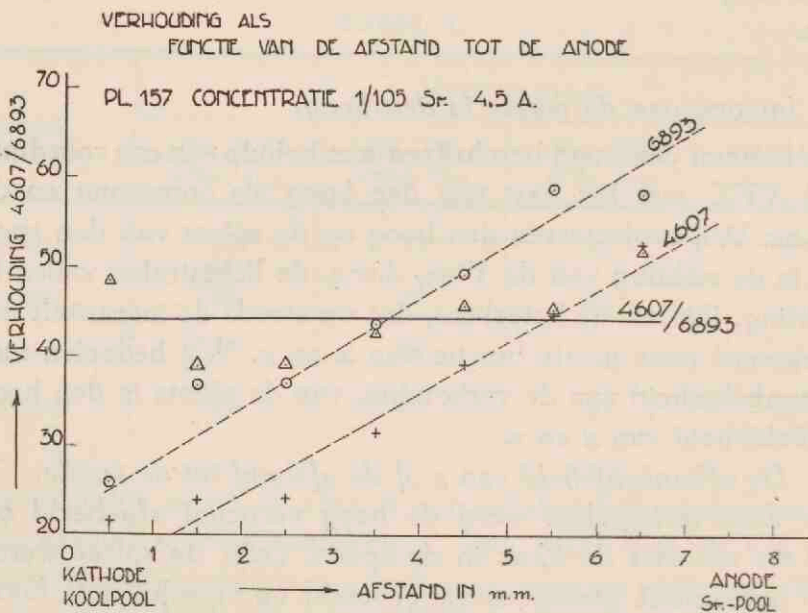


FIG. 3

Het blijkt nu hieruit, dat de verhouding niet systematisch afhangt van de Z -coördinaat. Ze schommelt om een gemiddelde waarde. Verder zien we, dat de intensiteit van elke lijn, op zich zelf beschouwd afneemt. Uit dit laatste concludeeren we, dat de concentratie der aangeslagen atomen afneemt naar de kathode toe, in overeenstemming met andere onderzoekers⁷⁾.

Uit het feit, dat de verhouding vrijwel constant is, volgt echter, dat de zelfabsorbtie en dus ook het aantal atomen in den grondtoestand hetzelfde blijft. Dit is begrijpelijk als we onderstellen, dat er des te meer atomen naar den kouden mantel diffundeeren, naarmate wij verder van de anode komen.

Wij kunnen dus vaststellen, dat de afstand tot de anode de verhouding niet aanmerkelijk beïnvloedt. De latere metingen zijn zooveel mogelijk in het midden van de as verricht, mogelijke afwijkingen in de richting van de Z -as spelen dus geen rol.

b) De afhankelijkheid van X of de afstand tot de as.

Om deze wijze van afhankelijkheid te onderzoeken, kan dezelfde methode van fotografeeren gebruikt worden als bij 3a, alleen met dit verschil, dat de boog nu horizontaal werd afgebeeld door een omkeer-prisma, dus met de Z -as \perp spleet en de X -as langs de spleet („dwarsboog”).

Wij wijzen er nog eens op, dat wij ook hier de intensiteit meten, geïntegreerd naar y ; in § 6 zullen wij de werkelijke afhankelijkheid van den afstand r tot de as bespreken.

Uit tabel 4 en fig. 4 zien wij, dat de verhouding naar den mantel

TABEL 4.

No.	4.7 Ampère		2.2 Ampère		1 Ampère	
	Afstand tot as	Verhouding	Afstand tot as	Verhouding	Afstand tot as	Verhouding
1	— 1	38.5	— 1/2	40	— 1/2	43
2	0	51	1/2	42	1/2	42
3	1	38.5	1 1/2	35	1 1/2	36
4	2	26.5	2 1/2	27	2 1/2	29

toe steeds kleiner wordt. Dit moet verklaard worden uit het feit, dat de temperatuur vrij sterk daalt in deze richting. Hoe de zelf-absorbtie dan tevens verandert, is minder gemakkelijk te overzien.

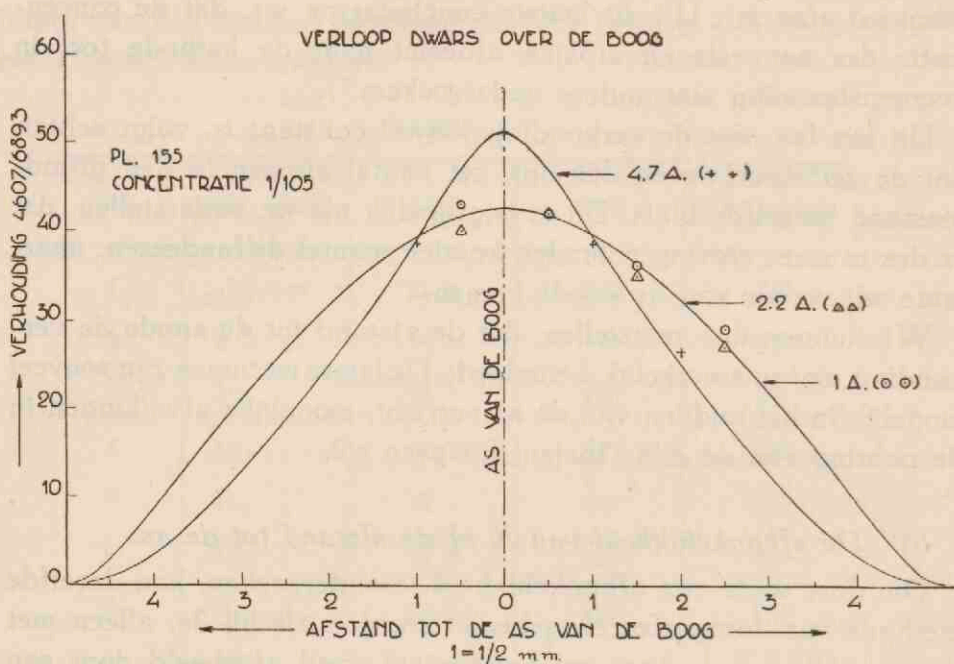


FIG. 4

Conclusie. Wij zien, dat over een afstand van 1 mm in de kern van den boog, de verhouding, vooral bij lage stroomen, slechts weinig variabel is.

Wij hebben bij onze latere metingen zooveel mogelijk gezorgd in de as van den boog te meten. Door de onrust van den boog (ondanks stabilisatie) treden soms vrij groote afwijkingen op. Zoolang deze echter kleiner blijven dan 1 mm, is de invloed te verwaarloozen. Dit is echter niet altijd het geval; door dit feit o.a. worden de vrij groote onderlinge verschillen in de uitkomsten ten deele veroorzaakt.

Samenvatting. Wij zien dus, dat aan het varieeren van de lengte van den boog geen voordeel verbonden is, dat stroomsterkte en afstand tot de anode geen invloed hebben op de gemeten verhouding, tenslotte, dat wij moeten zorgdragen zooveel mogelijk in de as van den boog te meten.

Dientengevolge hebben wij de latere definitieve metingen uitge-

voerd bij constante booglengte en constanten stroom, terwijl met behulp van een lage en nauwe spleet steeds zooveel mogelijk het hart van den boog gefotografeerd werd. Alleen de concentratie van het zout in den boog werd gevarieerd. Wij bereikten daardoor het resultaat, dat alle andere invloeden (die, zooals wij zagen, bovendien klein zijn) uitgeschakeld zijn en dat uitsluitend het verloop der verhouding met de concentratie gemeten wordt. Deze metingen zullen we in Hoofdstuk III, § 9, bespreken. Men zou kunnen meenen, dat de concentratie van het zout in den boog de temperatuur beïnvloedt. Hiertegen kan opgemerkt worden, dat waar de vulling voor meer dan 95 % uit NaCl (KCl) bestaat, de variaties in de kleine concentraties van het SrCl_2 (CaCl_2 of BaCl_2) wel geen invloed op de temperatuur zullen hebben.

In § 8 zullen wij ten overvloede uit de metingen doen zien, dat de concentratie van het SrCl_2 geen invloed op de temperatuur van den boog heeft.

Wij hebben dus bij *constante temperatuur* gemeten, waarbij we echter in het oog houden, dat de uitdrukking: constant zijn, alleen beteekent, dat de gemiddelde temperatuur constant is.

Wij zullen in § 10 zien, dat de temperatuur belangrijke variaties kan vertoonen in den loop van den tijd en dat hieraan en aan de evenzeer belangrijke fluctuaties in de gemiddelde concentratie, de nog steeds groote onderlinge verschillen in de meetresultaten grootendeels moeten worden toegeschreven.

§ 6. *Fotografieën loodrecht op de as van den boog.*

De methode is reeds beschreven in § 5 (3b). Zooals daar werd opgemerkt, meten wij met behulp van foto's op deze wijze opgenomen, de intensiteit als functie van x , geïntegreerd naar y . (Voor de beteekenis van x en y , zie het in § 5 (3b) ingevoerde assenstelsel.)

Onderstellen wij, dat de boog cylinder-symmetrisch is, dan kunnen wij in elk punt van de dwarsdoorsnede de intensiteit I beschouwen als functie van r alleen en de door de meting bepaalde functie $J(x)$ is dan gelijk aan

$$\int_{-y_0}^{+y_0} I(r) dy.$$

Uit deze integraalvergelijking kan de onbekende functie $I(r)$ opgelost worden. De oplossing van deze integraalvergelijking en de toepassing op den dwars gefotografeerden boog zal behandeld worden in een publicatie van Prof. ORNSTEIN en BRINKMAN, die binnenkort over dit onderwerp zal verschijnen.

Wij hebben volgens hunne methode bij een der foto's de functie $I(r)$ voor de lijnen 4607 en 6893 bepaald. De resultaten zijn in fig. 5 grafisch voorgesteld.

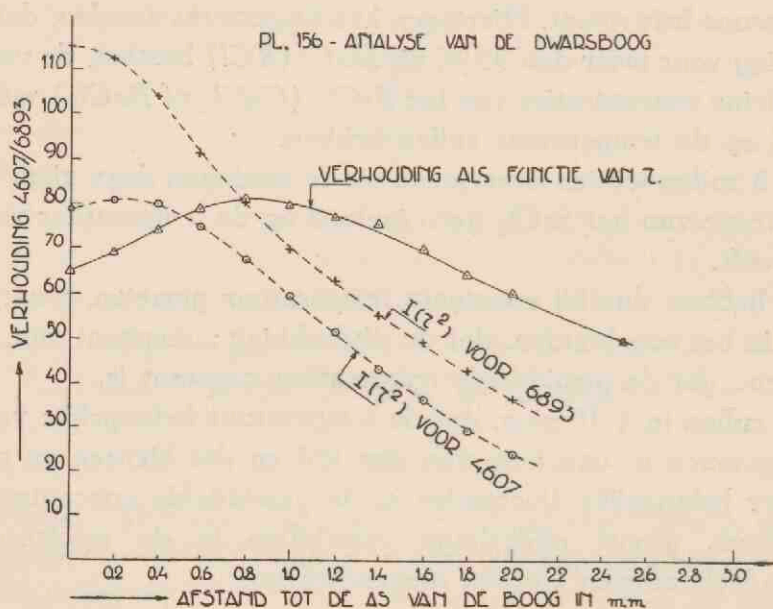


FIG. 5

Deze fig. toont aan, dat de intensiteit van de lijn 6893 een maximum heeft bij $r=0$, en voor grootere r -waarden snel afneemt, zoodat I voor r grooter dan 2.0 mm al onmeetbaar klein is.

De lijn 4607 bezit hare maximale intensiteit bij $r=0.2$. Dit feit kan verklaard worden door te bedenken, dat de zelfabsorbtie bij deze foto's nog vrij groot was. Hiermee hangt ook samen, dat de verhouding $\frac{I_{4607}}{I_{6893}}$ een max. vertoont bij $r=0.7$, terwijl bij afwezigheid van zelfabsorbtie dit max. zou moeten samenvallen met het bij $r=0$ gelegen max. van de temperatuur. De zelfabsorbtie vermindert de beschouwde verhouding in het midden van den boog het

sterkst; het gevolg is, dat het max. naar den rand verschuift. Verder zien we, dat de verhouding naar den mantel toe afneemt, hoewel minder sterk dan de intensiteit der lijnen afzonderlijk.

De invloed van de zelfabsorbtie is moeilijk nader aan te geven, daar zoowel de temperatuur als de concentratie der atomen een onbekende functie van r zijn en dus ook de zelfabsorbtie. Bij afwezigheid van absorbtie zou het juist mogelijk zijn om uit de dwarse foto's te bepalen, hoe temperatuur en concentratie van den straal afhangen.

Nu echter zijn de verkregen resultaten nog te onbetrouwbaar en ook voor ons probleem niet direct van belang. Zou men langs dezen weg verder wenschen te gaan, dan zou het noodig zijn om de metingen te herhalen bij zoo geringe concentraties, dat de zelfabsorbtie te verwaarloozen is.

Bij de geringe concentraties, waarbij dan gewerkt moet worden, zijn zeer lange belichtingstijden vereischt, wat hooge eischen aan de stabilisatie van den boog stelt, want gedurende een opname mag het beeld van den boog niet over de spleet bewegen. Verder wordt de meting van de zwakke lijn bij geringe concentraties onnauwkeurig, tengevolge van den sterk optredenden continuen grond. Daarom zijn wij hiermee niet voortgegaan.

§ 7. *Invloed van de concentratie op de verhouding der lijnen.*

Zooals wij in § 2 gezien hebben, is de vermindering van de concentratie het aangewezen middel om de zelfabsorbtie te verminderen en verdient het aanbeveling de andere parameters constant te houden, teneinde goede resultaten te krijgen.

Alvorens over te gaan tot een uitvoerige bespreking van de metingen, waarbij deze handelwijze zoo is toegepast, dat de concentratie tot de uiterste grens is verminderd (Hoofdstuk III, § 9), zullen wij in deze § eerst een overzicht geven van de resultaten bij de voorloopige metingen verkregen. Bij deze voorloopige metingen werd de concentratie verminderd tot 1 gewichtsdeel van het te onderzoeken metaalzout op 100 gewichtsdeelen NaCl of KCl . Later bleek, dat dit nog lang niet voldoende was.

In tabel 5 met bijbehorende grafische voorstellingen vindt men de bedoelde resultaten verzameld. De getallen zijn verkregen als

gemiddelden van vele metingen, zoowel aan foto's in de lengte van den boog als dwars erop en met verschillende filters en spectrografen.

TABEL 5.

Strontium.

Concentratie $\text{SrCl}_2/\text{NaCl}$		Verhouding 4607/6893
Gewichtsverhouding	Molec. verhouding	
$1/15$	250×10^{-4}	20
$1/25$	150×10^{-4}	31
$1/50$	75×10^{-4}	36
$1/105$	37×10^{-4}	44
$3/500$	$22^5 \times 10^{-4}$	47

Calcium.

Concentratie CaCl_2/KCl		Verhouding 4227/6573
Gewichtsverhouding	Molec. verhouding	
$1/15$	450×10^{-4}	110
$1/25$	270×10^{-4}	150
$1/50$	135×10^{-4}	170
$1/100$	67×10^{-4}	260

Barium.

Gewichtsverhouding	Molec. verhouding	Verhouding 5536/7911
$1/10$	280×10^{-4}	6

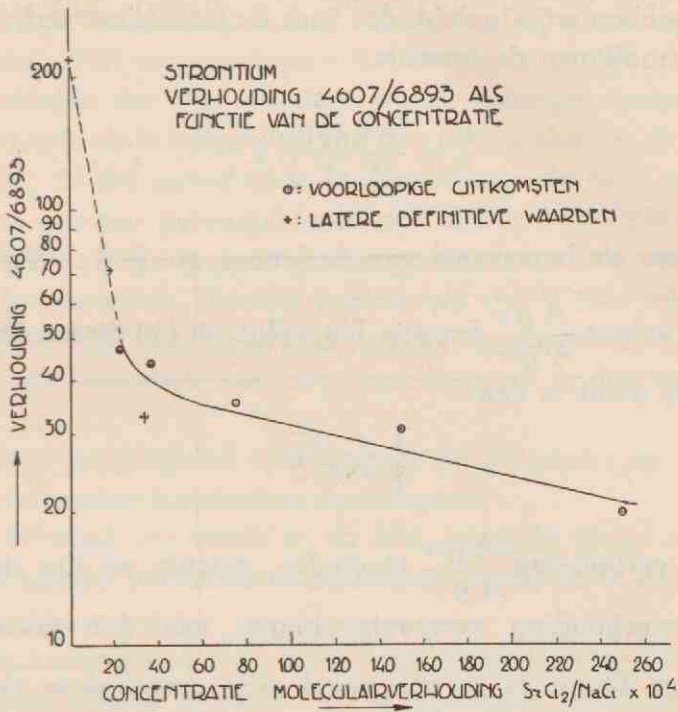


FIG. 6

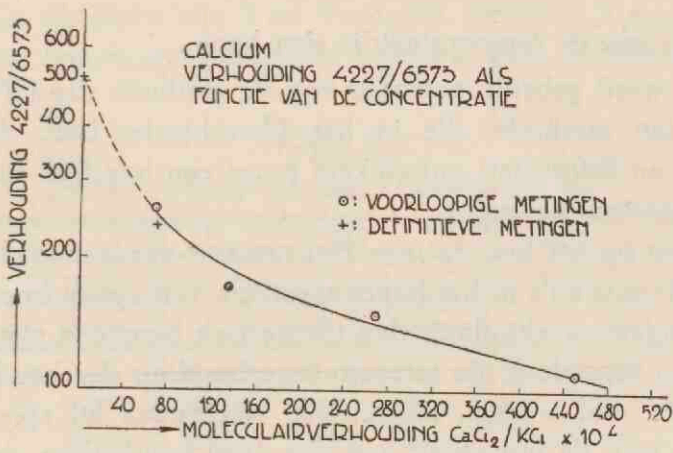


FIG. 7

§ 8. *Temperatuur in den lichtboog.*

In § 5 hebben wij afgeleid, dat voor de intensiteitsverhouding van twee spectraallijnen de formule:

$$\frac{I}{I'} = \frac{A_2^1 \nu_2^1 g}{A_2'^1 \nu_2'^1 g'} e^{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_1'}{kT}} \dots \dots \dots (1)$$

geldt. (Voor de beteekenis van de letters, zie § 5.) Wij meten $\frac{I}{I'}$, wij willen echter $\frac{A g \nu}{A' g' \nu'}$ kennen. Nu volgt uit (1) direct, dat bedoelde verhouding gelijk is aan

$$\frac{I}{I'} \times e^{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_1'}{kT}}$$

Om de verhouding $\frac{A g \nu}{A' g' \nu'}$ te vinden, moeten we dus de gemeten intensiteitsverhouding vermenigvuldigen met den correctiefactor $e^{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_1'}{kT}}$. Deze factor is in ons geval zeer groot, daar de energiever verschillen tusschen het niveau, waarvan de resonantielij n uitgaat, en dat waarvan de intercombinatielij n uitgaat, zeer aanzienlijk zijn en de temperatuur niet zeer hoog is. Om den genoemden correctiefactor te vinden, is het dus noodzakelijk om de temperatuur in den boog te bepalen.

Bepaling van de temperatuur in den boog.

Hiertoe werd gebruik gemaakt van de methode der CN-bandenkoppen; een methode, die in het Utrechtsche Lab. door Prof. ORNSTEIN en BRINKMAN ontwikkeld is tot een handige en betrouwbare temperatuurmeting⁵⁾.

Zij berust op het feit, dat een BOLTZMANN-verdeeling der rotatie- en oscillatie-niveau's in het bandensysteem van cyaan bestaat. Daar de overgangswaarschijnlijkheden theoretisch berekend zijn, kan men nu, volgens formule 1, de intensiteitsverhouding der bandenkoppen bij $\lambda = 3884, 3872, 3862, 3855, 3850$ uitrekenen bij elke temperatuur. Stelt men de intensiteit van den 1sten bandenkop = 100, dan is die van elk der 4 overigen bekend en men kan de intensiteit van elken bandenkop tegen de temperatuur uitzetten. Vervolgens

meet men de intensiteit der koppen (de $1e=100$ stellende) en zoekt voor elken bandenkop op de bijbehorende curve de met de gevonden intensiteit corresponderende temperatuur op.

Het gemiddelde der vier op deze wijze verkregen temperaturen hebben wij steeds als temperatuur van den boog gekozen, de middelbare afwijking in dit gemiddelde is daarbij van de orde van 4%.

De spectra werden gefotografeerd met een grooten glasspectrograaf van FUESS. Deze vertoont in het golflengtegebied der banden een vrij sterke absorbtie. Daarom hebben wij steeds voor elken bandenkop afzonderlijk een zwartingskromme opgenomen, zoodat de invloed van de absorbtie van den spectrograaf geëlimineerd kon worden.

Verder moet gecorrigeerd worden voor de uitloopers der banden, die tot den volgenden bandenkop doorloopen.

Daar de 4e band vrij zwak is, en hier storende lijnen optreden, gaf deze een minder betrouwbaar resultaat, terwijl de 5e kop meestal niet gemeten kon worden.

Langs den aangegeven weg hebben wij eerst de temperatuur van den $SrCl_2/NaCl$ -boog bepaald bij verschillende gewichtsverhoudingen van het $SrCl_2$ en $NaCl$ en verschillende stroomsterkten, zooals tabel 6 aangeeft.

Het blijkt nu, dat de temperatuur niet systematisch afhangt van de concentratie van het $SrCl_2$, en ook niet van de stroomsterkte, tenminste voor concentraties van $1/15$ tot $1/50$ (gewichtsdeelen $SrCl_2$ op $NaCl$) en stroomen van 3 tot 5 ampère. Beneden 3 ampère hebben wij geen temperatuurmetingen verricht. Wel hebben wij later

TABEL 6.

Pl. 147. Stroom 4.5 amp. Concentratie $1/15$.

Spleet 7 = 0.065 mm.			Spleet 0.055 mm.			Spleet 0.045 mm.		
λ	Inten- siteit	Tempera- turen	λ	Inten- siteit	Tempera- turen	λ	Inten- siteit	Tempera- turen
3884	100	—	3884	100	—	3884	100	—
3872	48.5	5000°	3872	47.5	4900°	3872	47	4800°
3862	23.0	4900°	3862	23.0	4900°	3862	22.5	4800°
3855	11.0	4900°	3855	12.0	5100°	3855	13.5	5400°
3850	—	—	3850	—	—	3850	—	—
Gemidd. 4950 \pm 50°			Gemidd. 4970 \pm 100°			Gemidd. 5000 \pm 200°		

TABEL 6. (Vervolg).

Concentratie $\frac{1}{15}$ Pl. 148. Spleet 0.055 mm. Belichtingstijd 2 sec.

3 Ampère			4.5 Ampère		
λ banden-koppen	Intensiteit	Temperaturen	λ banden-koppen	Intensiteit	Temperaturen
3884	100	—	3884	100	—
3872	48.5	5100°	3872	56.0	6600°
3862	18.5	4200°	3862	27.5	5600°
3855	8.5	4200°	3855	15.5	6000°
3850	5.4	5200°	3850	—	—
Gemidd. 4700 \pm 200°			Gemidd. 6000 \pm 250°		

Concentratie $\frac{1}{25}$

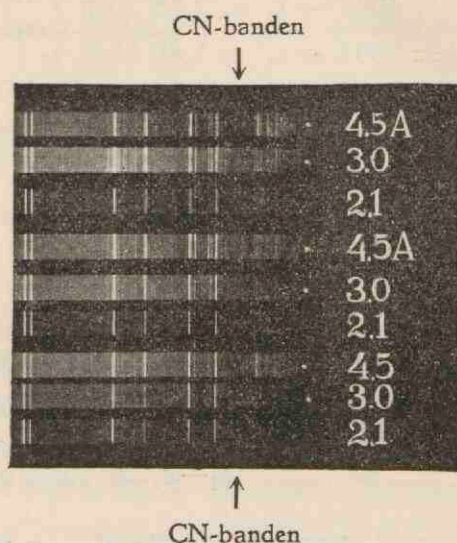
3 Ampère			4.5 Ampère		
λ banden-koppen	Intensiteit	Temperaturen	λ banden-koppen	Intensiteit	Temperaturen
3884	100	—	3884	100	—
3872	49.0	5100°	3872	51.0	5500°
3862	23.0	4900°	3862	20.5	4500°
3855	14.0	5600°	3855	12.0	5100°
3850	—	—	3850	8.5	—
Gemidd. 5200 \pm 200°			Gemidd. 5000 \pm 200°		

Concentratie $\frac{1}{50}$

3 Ampère			4.5 Ampère		
λ banden-koppen	Intensiteit	Temperaturen	λ banden-koppen	Intensiteit	Temperaturen
3884	100	—	3884	100	—
3872	53.0	6000°	3872	52.0	5700°
3862	26.0	5400°	3862	22.0	4700°
3855	—	—	3855	11.5	5000°
3850	—	—	3850	—	—
Gemidd. 5700 \pm 300°			Gemidd. 5100 \pm 200°		

qualitatieve onderzoeken uitgevoerd, waarbij geconstateerd werd, dat beneden 2 ampère de CN-banden verdwenen waren. Dit wijst erop, dat hier de temperatuur beneden 4000° gedaald is. Dit feit

is in overeenstemming met metingen van Dr. KAST, die bij 2 ampère een temperatuur van ongeveer 3500° vond⁸⁾. Zie bijgaande foto.



Intensiteit der CN-banden bij afnemende stroom.

Wij vinden dus bij den door ons gebruikten boog als gemiddelde temperatuur 5100° , waarbij een fout van 2 à 300° optreden kan. De vrij groote afwijkingen, die zich hier en daar voordeden, zijn voor een groot deel aan meetfouten te wijten en zullen dus als zoodanig door het groote aantal der waarnemingen geëlimineerd kunnen worden, toch lijkt het ons niet onmogelijk, dat er ook werkelijke temperatuurvariaties van eenige honderden graden in den boog voorkomen. Wij vinden 6 maal een gemiddelde van 5100° , maar daar naast ook temperaturen van 4700° (1 ×), 5700° (1 ×) en zelfs 6000° (1 ×). Een variatie van 4600° — 5600° lijkt dus niet onmogelijk. Hierop komen wij in § 10 nader terug.

Wij kunnen nu den correctiefactor voor de temperatuur $e^{\frac{s_1 - s_1'}{kT}}$ berekenen.

Daar het $BaCl_2$ ook in een overmaat $NaCl$ gebruikt is, en de temperatuur door de geringe bijmengsels in de groote hoeveelheid $NaCl$ niet beïnvloed zal worden, hebben we voor den $BaCl_2/NaCl$ -boog ook 5100° aangenomen. Voor den $CaCl_2/KCl$ -boog, waarbij KCl het hoofdbestanddeel van de vulling is, is dit niet zonder meer geoorloofd. Wij zullen in § 14 laten zien, dat hier een temperatuur van $\pm 4300^\circ$ moet worden aangenomen.

De berekening verloopt nu verder als volgt:

$$\text{Strontium} \quad \left. \begin{array}{l} \lambda = 4607 \rightarrow \varepsilon_1 = 2.68 \text{ Volt} \\ \lambda_1' = 6893 \rightarrow \varepsilon_1' = 1.80 \text{ Volt} \end{array} \right\} \varepsilon_1 - \varepsilon_1' = 0.88 \text{ Volt}$$

$$\text{Correctiefactor} \quad e^{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_1'}{k T}} = e^{\frac{0.88 \times 1.58 \times 10^{-19}}{1.372 \times 10^{-16} \times T}} = e^{\frac{1.58}{1.372} \times \frac{10^4 \times 0.88}{T}}$$

$$T = 5100^\circ \quad e^{\frac{1.58}{1.372} \times \frac{0.88 \times 10^4}{5100}} = e^2 = 7.4$$

$$\text{Calcium} \quad \begin{array}{ll} \lambda_1 = 4227 & \varepsilon_1 = 2.9 \text{ Volt} \\ \lambda_1' = 6573 & \varepsilon_1' = 1.9 \text{ Volt} \end{array}$$

$$T = 4300^\circ \quad \varepsilon_1 - \varepsilon_1' = 1.0 \text{ Volt}$$

$$\text{Correctiefactor} \quad e^{\frac{1.58 \times 10^4}{1.372 \times T}} = e^{\frac{1.58 \times 10^4}{1.372 \times 4300}} = e^{2.65} = 13.6$$

$$\text{Barium} \quad \begin{array}{ll} \lambda_1 = 5536 & \varepsilon_1 = 2.23 \\ \lambda_1' = 7911 & \varepsilon_1' = 1.56 \end{array}$$

$$T = 5100^\circ \quad \varepsilon_1 - \varepsilon_1' = 0.67$$

$$\text{Correctiefactor} \quad e^{\frac{0.67}{0.88} \times 2} = e^{1.52} = 4.6$$

De gevonden waarden van de verhouding voor *Sr*, *Ca*, *Ba*, moeten dus gecorrigeerd worden met de factoren 7.4, 13.6 en 4.6.

HOOFDSTUK III.

Definitieve metingen in den gelijkstroomboog.

§ 9. *Afhankelijkheid van de concentratie.*

Deze metingen omtrent de afhankelijkheid van de concentratie werden verricht bij een constante booglengte van 1 cm, en een stroomsterkte van 4.7 ampère. Zij geschieden zooveel mogelijk in het hart van den boog.

De zouten die voor de mengsels gebruikt werden, werden zorgvuldig uitgegloeid en afgewogen en in een vijzel flink vermengd. De kleinere concentraties verkregen wij door de grootere te verdunnen met het dragerzout (*NaCl* of *KCl*) en wel telkens een factor 2, uitgaande van $\frac{1}{50}$ tot $\frac{1}{800}$ en zelfs $\frac{1}{3200}$ toe *). (deze laatste concentratie werd alleen bij *Sr* gebruikt). Bij elke concentratie werd een serie opnamen gemaakt (soms zelfs 12) met verschillende belichtingstijden en van de meetresultaten werd het gemiddelde genomen. Het gewicht van elk gemiddelde hebben wij gelijkgesteld aan het aantal malen, dat dat gemiddelde voorkwam in de reeks (waarbij een afwijking van 10% werd toegestaan).

De zwartingskrommen werden eveneens bij verschillende belichtingstijden opgenomen en daaruit de *p* volgens SCHWARZSCHILD bepaald, met behulp hiervan werden de opnamen tot één belichtingstijd teruggebracht.

In tabel 7 zijn de resultaten samengevat, in de figuren 8, 9 en 10 is de verhouding der lijnen voor *Sr*, *Ca*, *Ba* logaritmisch uitgezet tegen de concentratie. Als concentratie hebben wij hier genomen de moleculaire verhouding van het betreffende metaalzout tot het *NaCl* (of *KCl*).

Wij zien uit de grafische voorstellingen, dat het verband tusschen de log. van de verhouding en de concentratie *in de anode* lineair is. Wij zullen in § 7 nader aantoonen, dat de gemiddelde concentratie *in den boog* evenredig is met die in de anode. Daarom mogen wij ook zeggen dat de log. van de verhouding lineair afhangt van de concentratie in den boog.

*) Aan het verminderen van de concentratie werd een grens gesteld door den steeds sterker wordenden continuen grond op de plaats van de zwakke inter-combinatielijnen.

TABEL 7.

Strontium. Verhouding 4607/6893 als functie van den concentratie, stroom 4.6 ampère, booglengthe 1

Pl. No.	Concentratie						Eindwaarde	Temperatuur Correctie	
	Gewichts-verh.	$1/100$	$1/200$	$1/400$	$2/1000$	$1/300$			$1/3200$
	Molec. conc.	37×10^{-4}	18×10^{-4}	9×10^{-4}	7.3×10^{-4}	4.6×10^{-4}			1.15×10^{-4}
185					135 (1)*				
188					180 (3)*				
190					167 (4)*				
193					171 (2)*				
195		34 (6)							
196			72 (3)	104 (2)		126 (5)			
198						180 (12)			
239							200 (2)		
		34 (6)	72 (3)	104 (2)	169 (9)	164 (12)	200 (2)	220×7 = 1	

Calcium. 4227/6573 als functie concentratie, stroom 4.6 ampère, booglengthe 1 cm.

Pl. No.	Concentratie				Eindwaarde	Temperatuur Correctie	
	Gewichts-verh.	$1/100$	$1/200$	$1/400$			$1/800$
	Molec. conc.	67×10^{-4}	33.5×10^{-4}	16.7×10^{-4}			8.35×10^{-4}
200		225 (4)*					
203			370 (7)				
204				440 (5)			
206				425 (6)			
207					450 (1)		
210					510 (3)		
Gemidd.		225 (4)	370 (7)	430 (11)	500 (4)	520 \times	13.7 = 72

Barium. Verhouding $\frac{5536}{7911}$ als functie van den concentratie, stroom 4.6 ampère. 1 cm. booglengthe

Pl. No.	Moleculaire concentratie $\text{BaCl}_2/\text{NaCl}$			Eindwaarde	Temperatuur Correctie
	$28 \times 10^{-4} \left(\frac{1}{100}\right)$	$14 \times 10^{-4} \left(\frac{1}{200}\right)$	$7 \times 10^{-4} \left(\frac{1}{400}\right)$		
216	52 (3)				
220		54 (3)			
221			62 (3)		
Gemiddeld	52 (3)	54 (3)	62 (3)	68 \times	4.6 = 3

* De tussen haakjes geplaatste cijfers geven het gewicht aan.

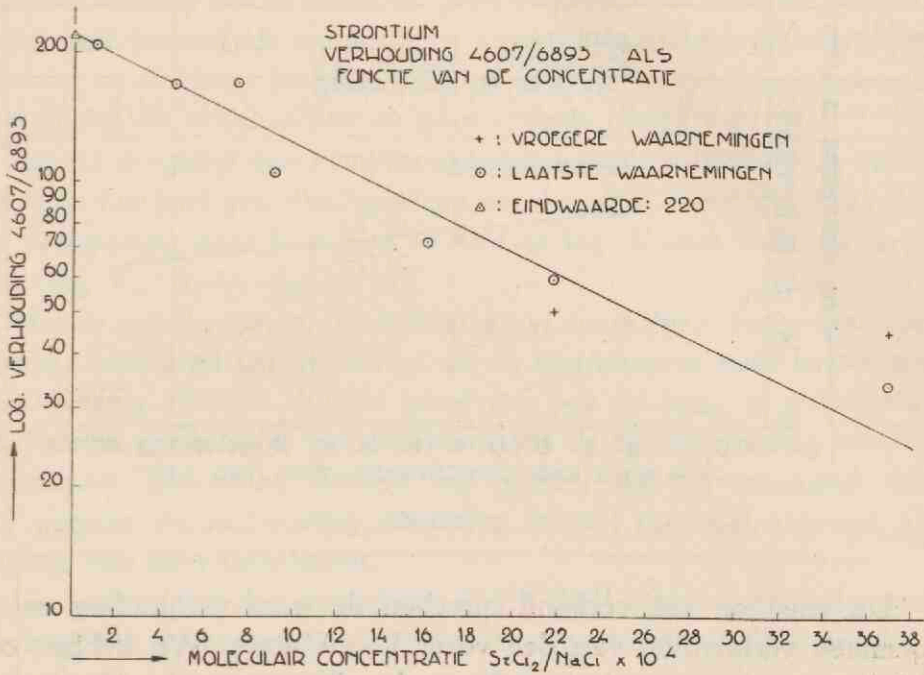


FIG. 8

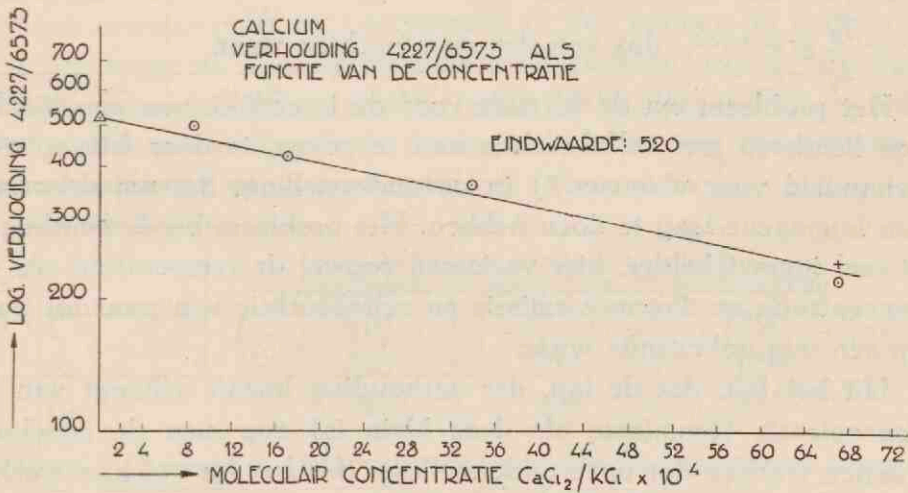


FIG. 9

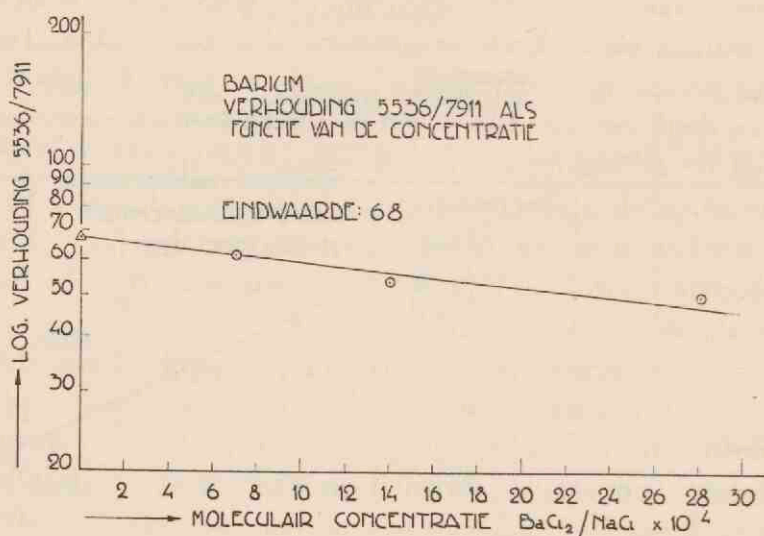


FIG. 10

Dit wijst op een verband tusschen de ware verhouding en de gemeten verhouding van den vorm $V = V_0 e^{-Kc}$. Wij hebben ons bij het uitzetten van de log. der verhouding tegen de concentratie dan ook juist laten leiden door de gedachte, dat misschien de gewone absorbtieformule $I = I_0 e^{-\mu cd}$, waarin μ voorstelt den absorbtiecoëfficiënt, c de concentratie en d de laagdikte, althans bij kleine concentraties, een eerste, zij het ook grove, benadering zou zijn van de werkelijkheid. In dat geval wordt de verhouding $\frac{I}{I_0} = \frac{I_0}{I_0} e^{-(\mu - \mu')cd}$, dus van den gewenschten vorm.

Het probleem om de formule voor de intensiteit van een lijn bij een lichtbron met zelfabsorbtie aan te geven, is door MINKOWSKI behandeld voor vlammen⁹⁾ in de onderstelling, dat wij daar met een homogene laag te doen hebben. Het probleem bij de lichtbogen is veel ingewikkelder, hier varieeren zoowel de temperatuur als de concentratie en daarmee emissie en zelfabsorbtie van punt tot punt op een nog onbekende wijze.

Uit het feit, dat de log. der verhouding lineair afhangt van de concentratie (tenminste als deze klein is) zou men de conclusie kunnen trekken dat onze onderstelling, dat $I = I_0 e^{-\mu cd}$ hier werkelijk een goede benadering geeft, juist is.

Om dit nader te verklaren, maakten we ons het volgende schema-

tische beeld van den boog: Een *dunne, heete kern*, waarin *uitsluitend emissie* plaats heeft en *geen zelfabsorbtie* bestaat (wegens het groote percentage aangeslagen atomen, de geringe dichtheid der atomen, en de kleine laagdikte) en een *dikken kouden mantel*, waarin uitsluitend de zelfabsorbtie en geen emissie plaats vindt.

Bij een dergelijk geschematiseerden boog zou inderdaad de intensiteit, in het hart gemeten, gegeven worden door $I = I_0 e^{-\mu c d}$ en dus de verhouding door $V = V_0 e^{-(\mu - \mu') c d}$ of $\log. V = A + Bc$ (waarbij $A = \log. V_0$, $B = -(\mu - \mu') d$).

Het is nu de vraag, in hoeverre de werkelijke boog door dit schema benaderd wordt, m.a.w. of de temperatuur naar buiten toe snel genoeg afneemt. In dat geval zou ook de boog in dwarsfotografie een snellen val van de intensiteit en de verhouding moeten vertoonen. Inderdaad hebben wij gezien, dat bij stroomen van 4.7 ampère de verhouding naar den mantel toe snel afneemt als functie van de x -coördinaat.

De analyse van den dwarsboog in § 6 geeft echter een minder snel verloop van de verhouding met den afstand tot de as. Wij zijn hier echter met de concentratie ook op de grens van het lineaire gebied, zoodat hieruit nog geen vaststaande conclusie te trekken is. Verder is het de vraag in hoeverre afwijkingen van onzen geschematiseerden boog de einduitkomst zullen beïnvloeden.

Het groote voordeel van de lineariteit is, dat we nu zeer goed kunnen extrapoleren tot concentratie 0. Wij hebben dit gedaan en op deze wijze de in onderstaande tabel gegeven waarde als eindwaarde gevonden. (De geëxtrapoleerde verhouding zal iets te hoog zijn, omdat waarschijnlijk de curve in de buurt van concentratie 0 meer horizontaal zal gaan loopen.)

We vinden nu:

	<i>Eindverh. × temp.corr. = eindwaarde</i>			
Ca	520	×	13.7	= 7200
Sr	220	×	7.4	= 1650
Ba	68	×	4.6	= 315

Voor Sr hebben wij ook metingen verricht bij zeer groote concentraties, zoodat we hier voor het heele gebied van concentratie 1 op 1 tot 1 op 3200 kunnen overzien hoe de zelfabsorbtie afhangt van de

concentratie. Wij hebben dit gedaan met de bedoeling, om na te gaan of bij groote concentraties de verhouding misschien de wortel uit de ware verhouding zou worden. Dit bleek niet het geval te zijn; de volledige kromme geven we in fig. 11 en tabel 8. De curve schijnt

TABEL 8.

Gewichtsverhouding $\text{SrCl}_2/\text{NaCl}$	Mol. verhouding	Verhouding 4607/6873
$1/1$	3700×10^{-4}	3
$1/2$	1850 ..	6
$1/5$	735 ..	15
$1/15$	245 ..	20
$1/25$	150 ..	30
$1/50$	73 ..	30
$1/100$	37 ..	40
$3/500$	22 ..	55
$1/200$	18 ..	72
$1/400$	9 ..	104
$2/1000$	7.3 ..	170
$1/800$	4.6 ..	164
$1/3200$	1.15 ..	200

uit 2 rechte stukken te bestaan, een van zeer groote concentratie tot concentratie $1/15$ en een van $1/100$ tot 0, welk laatste stuk zeer veel steiler loopt. Daartusschen ligt het gebied, waar de twee rechte stukken in elkaar overgaan.

Gaan we nu over tot een beschouwing van de nauwkeurigheid der uitkomsten.

Wij kunnen dan drie bronnen van fouten opgeven, daar de meting ook uit drie deelen bestaat.

1e. Het uitmeten der platen. Hierin kunnen we de fout op 5% schatten. De onderlinge verschillen der meetresultaten liggen echter buiten deze fout. Dit moet toegeschreven worden aan de variaties in de temperatuur en de concentratie in den boog zelf, welke varia-

ties gedeeltelijk reëel zijn en gedeeltelijk veroorzaakt worden door de beweeglijkheid van den hoog, zooals in § 5 is uiteengezet. Op

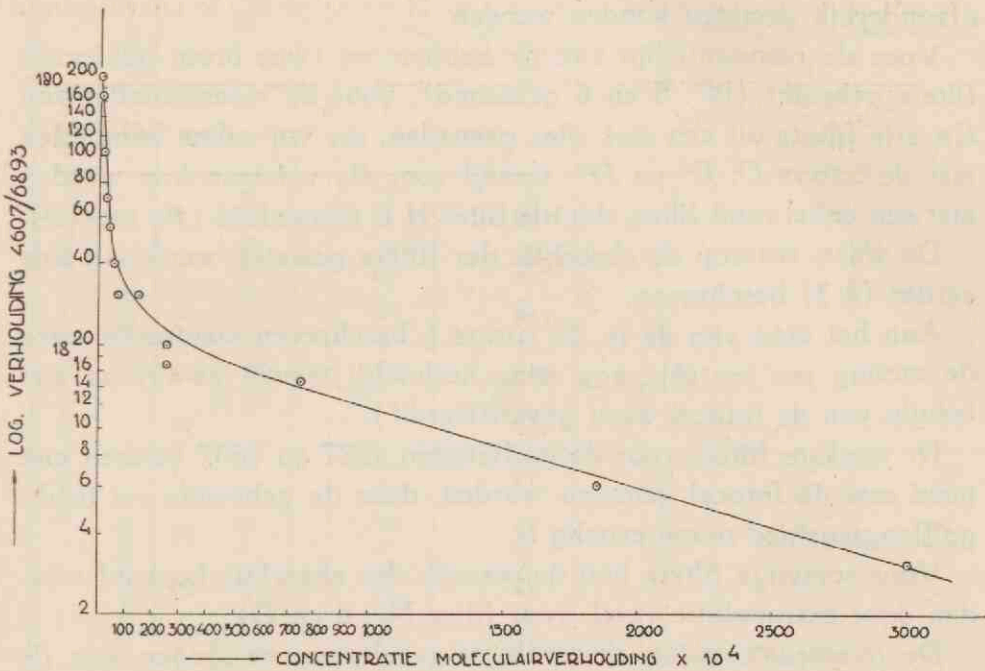


FIG. 11

de reële variaties komen we in § 10 nog nader terug. Wij hebben getracht door het groote aantal der metingen deze invloeden te elimineeren.

2e. De bepaling van de verzwakking door het filter. Ook hierin is een fout van 5% zeker niet uitgesloten.

3e. De temperatuurbepaling kan gemakkelijk 4% fout zijn en dit geeft in den correctiefactor voor de temperatuur een verschil van $\pm 10\%$.

Wij zien dus, dat de maximale fout in de eindwaarde 20% kan bedragen. De waarschijnlijke fout zouden we op ongeveer 10% kunnen stellen.

§ 10. Contrôlemetingen.

In deze § zullen wij die metingen meer in het bijzonder bespreken, welke dienst hebben gedaan om de in de vorige § besproken resultaten te bevestigen.

a) *De verzwakking van de filters.*

Zooals reeds in § 3 werd vermeld, zijn bij de definitieve metingen een aantal achter elkaar geplaatste glasfilters gebruikt, die elk afzonderlijk gemeten konden worden.

Voor de resonantielijnen van *Sr* hebben we twee bruin gekleurde filters gebruikt (N^o. 5 en 6 genaamd), voor de resonantielijnen van *Ca* drie filters uit een stuk glas gesneden, die wij zullen aanduiden met de letters *D*, *D'* en *D''*, terwijl voor *Ba* volstaan kon worden met een enkel rood filter, dat als filter II is aangeduid (zie tabel 9).

De wijze, waarop de absorbtie der filters gemeten werd, is reeds eerder (§ 3) beschreven.

Aan het eind van de in de vorige § beschreven meetreeks werd de meting ter contrôle nog eens herhaald, terwijl ze tevens met behulp van de fotocel werd geverifieerd *).

De sterkste filters voor de golflengten 4227 en 4607 kunnen niet goed met de fotocel gemeten worden, daar de gebruikte cel in dit golflengtegebied te ongevoelig is.

Voor sommige filters kon de waarde der absorbtie bepaald worden door extrapolatie (nml. voor filter N^o. 6 en *D*).

De overeenstemming tusschen de resultaten, verkregen met de fotocel en met de fotografische methode, was in de meeste gevallen vrij goed, doch voor enkele filters traden vrij groote afwijkingen (tot 10 %) op. Daar bij de meting met de fotocel een vrij groot golflengtegebied gebruikt werd en de gang van de lichtstralen in dat geval ook niet geheel dezelfde is als in de fotografische opstelling bij de metingen der spectraallijnen, hebben wij de grootste waarde toegekend aan de fotografisch bepaalde absorbties, daar deze immers in dezelfde opstelling als de spectra gemeten waren.

De onderlinge verschillen in de fotografische metingen bedroegen in maximo 5 %. De fout in de verhouding der verzwakkingsfactoren voor de resonantielijnen en de intercombinatielijnen is geringer en het is deze fout waar het op aankomt.

Wij geven in tabel 9 de resultaten van de metingen weer.

Wij hebben ondersteld, dat de verzwakkingsfactor van eenige

*) De meting langs dezen laatsten weg werd voor mij uitgevoerd door de heeren HARINGHUIZEN en VAN VEEN, wien ik hiervoor gaarne ook op deze plaats mijn bijzonderen dank betuig.

TABEL 9.

	Verzwakkings-factoren		Verhouding der verzwakkingsfactoren		
	Fotografisch	Fotocel	Fotografisch	Fotocel	Fotogr.-Fotocel
Filter II					
$\lambda = 5536$	$22.4 \pm 2^0/0$	$23.0 \pm 2^0/0$	} $22.4 = 16.6 \pm 3^0/0$ } 1.35	$\frac{23.0}{1.39} = 16.6 \pm 2^0/0$	$0^0/0$
7911	$1.35 \pm 5^0/0$	1.39			
Filter 5					
4607	$58 \pm 4^0/0$	$59 \pm 8^0/0$	} $\frac{58}{1.33} = 43.5 \pm 2^0/0$	$\frac{59}{1.47} = 40.0 \pm 8^0/0$	} $+ 9^0/0$
6893	$1.33 \pm 2^0/0$	1.47			
Filter 6					
4607	$66.5 \pm 3^0/0$	$73 \pm 8^0/0$ (geëxtrap.)	} $\frac{66.5}{1.38} = 48.5 \pm 2^0/0$	$\frac{73}{1.47} = 49.5 \pm 8^0/0$	} $- 2^0/0$
6893	$1.38 \pm 2^0/0$	1.47			
Filter D					
4227	$18.0 \pm 6^0/0$	$21 \pm 3^0/0$ (geëxtrap.)	} $\frac{18}{1.41} = 12.8 \pm 5^0/0$	$\frac{21}{1.47} = 14.1 \pm 3^0/0$	} $- 10^0/0$
6573	$1.41 \pm 3^0/0$	1.47			
Filter D'					
4227	$18.0 \pm 10^0/0$	—	} $\frac{18}{1.49} = 12.3 \pm 5^0/0$		} $D \times D' \times D''$
6573	$1.47 \pm 5^0/0$	—			
Filter D''					
4227	$22.8 \pm 1^0/0$	—	} $\frac{22.8}{1.6} = 14.2 \pm 1^0/0$		} $2250 \pm 3^0/0$
6573	$1.60 \pm 2^0/0$	—			

achter elkaar geplaatste filters gelijk is aan het product der verzwakkingsfactoren der afzonderlijke filters. Om de juistheid van deze onderstelling te controleren, hebben wij de volgende proeven gedaan :

1) De filters D en D' werden achter elkaar geplaatst en bij 6600 \AA werd met de fotocel de totale verzwakking gemeten. Deze bleek te zijn 2.09, het product der afzonderlijke verzwakkingen was $1.44 \times 1.45 = 2.09$. De overeenstemming is dus volkomen.

2) De verzwakking der achter elkaar geplaatste filters D en D' werd fotografisch bij $\lambda = 4227$ bepaald. De gemeten verzwakkingsfactor was $312 \pm 3\%$, het product der afzonderlijke factoren volgens tabel 9 was $324 \pm 5\%$. Dezelfde meting bij $\lambda = 6573$ verricht, gaf voor den totalen factor gemeten $2.03 \pm 1\%$, berekend uit het product der afzonderlijke factoren $2.10 \pm 3\%$.

De afwijkingen zijn dus resp. 4% bij 4227 en $3\frac{1}{2}\%$ bij 6573 en liggen binnen de meetfouten.

Beschouwen wij nu het quotiënt der verzwakkingsfactoren, dat in het eindresultaat benut wordt, dan is overeenstemming nog beter. Wij vinden dan :

$$\frac{f_{4227}}{f_{6573}} = \frac{312}{2.03} = 155 \text{ (gemeten)}$$

$$\frac{f_{4227}}{f_{6573}} = \frac{324}{2.10} = 154 \text{ (berekend)}$$

De fout is dus kleiner dan 1% ! Onze onderstelling is hiermede wel voldoende getoetst.

b) *Oppervlakte-intensiteit.*

Indien men de door den fotometer geregistreeerde zwarting als functie van de golflengte, punt voor punt omzet in intensiteit, dan verkrijgt men een oppervlak dat als maat voor de intensiteit van de lijn kan dienen. Men noemt dit de *oppervlakte-intensiteit*, terwijl de intensiteit bij den top van de lijn behoorend, de *top-intensiteit* wordt genoemd.

Verschillende redenen leiden ertoe, om aan de verhouding der oppervlakte-intensiteiten de voorkeur te geven boven die der top-intensiteiten.

1) Theoretisch is juist de totale intensiteit, die door de oppervlakte-intensiteit gegeven wordt, belangrijk. Nu is dikwijls de vorm der lijnen dezelfde en dan zijn verhouding der top-intensiteiten en der oppervlakte-intensiteiten gelijk. Is de vorm der lijnen niet dezelfde, dan is de oppervlakteverhouding de grootheid die gebruikt moet worden als maat.

2) Door Dr. VAN CITTERT is theoretisch afgeleid, dat men, vooral bij opnamen met nauwe spleet, de oppervlakte-intensiteiten der lijnen moet vergelijken, daar de zwartingsmerken met standaardlamp ook als oppervlakte-intensiteiten gemeten worden¹⁰⁾.

3) Bij een prisma-spectrograaf is de vergrooting in het rood grooter dan in het blauw. Liggen de lijnen dus ver van elkaar wat golflengte betreft, dan zijn ze op de plaat niet even breed. Immers, ze zijn afbeeldingen van de spleet en dus voor rood breder dan voor blauw. De energie in het roode golflengtegebied wordt dus over een grooter oppervlak verdeeld. Door oppervlakte-intensiteiten te nemen, zou men deze fout kunnen vermijden.

4) Als men lijnen met zelfabsorbtie moet meten en door concentratievermindering de zelfabsorbtie tracht te elimineeren, zal de oppervlakte-intensiteit sneller tot de limietwaarde naderen dan de top-intensiteit, daar deze veel meer den invloed der zelfabsorbtie ondervindt.

Dit zal alleen daar gelden, waar een voldoende hoog oplossend vermogen aanwezig is, dus bijv. bij een rooster.

Bij den prismaspectrograaf is de top-intensiteit toch niet de ware topwaarde der lijn, omdat hier de apparaatbreedte grooter is dan de eigenbreedte van de lijn.

Wij hebben daarom het verband onderzocht, dat bestaat tusschen de gemeten verhouding der lijnen, als die eenmaal uit de top-intensiteit en andermaal uit de oppervlakte-intensiteit bepaald werd.

Daartoe werden bij eenige *Sr*-spectra de fotogrammen der lijnen 4607 en 6893 op intensiteit omgezet met behulp van het hiervoor geconstrueerde toestel van J. WOUDE¹¹⁾ en geplanimetreerd.

Bij de opgenomen spectra met zeer kleine concentratie, die een sterken continuen ondergrond vertoonden, was het niet mogelijk de oppervlakte-intensiteit te bepalen, zoodat daarvan afgezien werd, temeer waar bovengenoemd onderzoek geen belangrijk en systema-

tisch verschil tusschen top- en oppervlakte-intensiteitsverhouding gaf.

In tabel 10 zijn de uitkomsten van het onderzoek, dat aan een 14-tal lijnen verricht is, samengevat.

TABEL 10.

Vergelijking Oppervlakte-Intensiteit en Top-Intensiteit.

Pl. 195. Conc. 1/100 $\text{SrCl}_2/\text{NaCl}$.

No.	Top-Int. verh.	Opp.-Int. verh.	Verh. $\frac{\text{opp.}}{\text{top}}$
19	0.071	0.065	0.92
20	0.063	0.060	0.96
21	0.075	0.064	0.86
Gemidd.	$0.069 \pm 10\%$	$0.063 \pm 5\%$	$0.92 \pm 2\%$

Pl. 196. Conc. 1/800 $\text{SrCl}_2/\text{NaCl}$.

No.	4607/6893		Verh. $\frac{\text{opp.}}{\text{top}}$
	Top-Int. verh.	Opp.-Int. verh.	
20	0.35	0.35	1.00
21	0.20	0.19	0.95
22	0.23 ⁵	0.22	0.93 ⁵
23	0.27	0.29	1.07
Gemidd.	0.26 ⁵	0.26	$0.98^5 \pm 4\%$

Pl. 196. Conc. 1/400 $\text{SrCl}_2/\text{NaCl}$.

No.	Top-Int. verh.	Opp.-Int. verh.	Verh. $\frac{\text{opp.}}{\text{top}}$
13	0.31 ⁵	0.28 ⁵	0.90
14	0.31	0.36	1.15
16	0.16	0.18	1.12
Gemidd.	$0.26 \pm$	0.27 ⁵	$1.06 \pm 6\%$

TABEL 10 (Vervolg).

Pl. 196. Conc. 1/200 SrCl₂/NaCl.

No.	Top-Int. verh.	Opp.-Int. verh.	Verh. $\frac{\text{opp.}}{\text{top}}$
6	0.13	0.14	1.11
7	0.13	0.14	1.12
8	0.17	0.20	1.17
9	0.21	0.23	1.09
Gemidd			1.12 ± 6%

Uit tabel 10 leiden wij nog de volgende tabel af :

Concentratie	Opp. $\frac{\text{top}}$ verh.
1/100	0.91 ± 2%
1/200	1.12 ± 6 ..
1/400	1.06 ± 6 ..
1/800	0.98 ⁵ ± 4 ..
1.02 ± 4%	

De verhouding van top- en oppervlakte-intensiteitsverhouding vertoont dus geen systematisch verloop met de concentratie. De afwijkingen zijn zoowel positief als negatief en liggen meestal binnen de meetfouten. Ook zijn de variaties in de verhouding bij eenzelfde plaat en eenzelfde concentratie groter dan de verschillen tusschen oppervlakte- en top-intensiteiten.

Dit alles wettigt de conclusie :

Het verschil tusschen oppervlakte- en top-intensiteitsverhouding is in ons geval te verwaarloozen.

c) *Concentratie in den boog.*

Reeds een oppervlakkige beschouwing van den boog doet zien,

dat de concentratie van het te onderzoeken metaal, dat als bijmengsel in het vullingszout NaCl of KCl gedaan is, in den boog verre van constant is. Af en toe hebben er in den krater kleine explosies plaats en wordt de boog gekleurd door lijnen van Ca , Sr of Ba .

De uitkomsten van de metingen, die onder gelijke omstandigheden, doch met verschillenden belichtingstijd, plaats vonden, liepen dan ook vaak uiteen (soms tijds een factor $1\frac{1}{2}$ of 2, vooral bij groote concentratie). Het zou dus zeer wenschelijk zijn, om bij elk opgenomen spectrum te weten, welke de gemiddelde, effectieve concentratie geweest is gedurende de opname. De momentane concentratie is van oogenblik tot oogenblik variabel en alleen gedurende langen tijd gemiddeld als constant te beschouwen. Bovendien is dit gemiddelde zeker niet gelijk aan de concentratie, zooals die in de anode voorkomt.

Wij hebben in § 9 de onderstelling gemaakt, dat deze gemiddelde concentratie evenredig was met de concentratie van het mengsel in de koolpool, zoodat we in fig. 8, 9 en 10 de logaritmische verhouding tegen deze laatste hebben uitgezet. Wij zullen in deze § onderzoeken of deze onderstelling gewettigd is.

Wij hebben gepoogd de concentratie in den boog op de volgende wijze te onderzoeken:

Beschouw een lijn van het te onderzoeken metaal, waarvan ondersteld mag worden dat ze vrij van zelfabsorbtie is (doordat ze op een hooggelegen niveau eindigt bijv.). Dan zal de intensiteit van die lijn *bij constante temperatuur* een maat zijn voor de werkelijke concentratie van het metaal.

Wij hebben deze kwestie voor Sr onderzocht; hier kwam de lijn $2s-2p_2$, $\lambda = 6878 \text{ \AA}$ in aanmerking. Gemakkelijk was bovendien, dat ze reeds op alle fotogrammen voorkwam, daar ze dicht bij de lijn 6893 ligt.

We kunnen dus volstaan met de bijbehorende zwartingskrommen te construeeren, om de lijn te kunnen meten.

Om de waarden der bij verschillende belichtingstijden gevonden intensiteiten te kunnen vergelijken, werd voor de beschouwde lijn de „intensiteit per minuut” bepaald met behulp van de p van SCHWARZSCHILD. Zie tabel 11 en fig. 12, waarin de verhouding

TABEL 11. Concentratie-Contrôle.

Pl. 190. Conc. $\frac{2}{1000}$.

No.	Tijd	Int. 6878 per min.	4607/6893
2	6 min.	156	0.38
3	6 ..	141	0.33
4	4 ..	70	0.36
5	4 ..	55	0.40
6	4 ..	72	0.34
7	9 ..	75 ^s	0.43
8	9 ..	72	0.44

Pl. 196.

Pl. 198. Conc. $\frac{1}{800}$.

No.	Conc.	Int. 6878 per min.	4607/6893	No.	Int. 6878 per min.	4607/6893
6	$\frac{1}{200}$	280	0.13	1	104	0.30
7	..	210	0.12	2	56 ^s	0.41
8	..	140	0.16	3	68 ^s	0.44
9	..	108	0.20	4	45 ^s	0.37
12	$\frac{1}{400}$	33	0.29	5	89	0.37
13	..	46	0.29	6	53	0.44
14	..	34	0.29	7	34 ^s	0.45
17	..	89	0.20	8	52 ^s	0.37
18	$\frac{1}{800}$	55	0.24	9	48	0.38
19	..	25	0.27	10	36 ^s	0.46
20	..	14 ^s	0.36	11	12 ^s	0.40
23	..	43 ^s	0.28	12	27 ^s	0.40
				13	36 ^s	0.41

Gemidd. 51 ($\rightarrow \frac{1}{800}$)

$\frac{4607}{6893}$ tegen de „intensiteit per minuut” van de lijn 6878 is uitgezet.

Het blijkt uit deze fig., dat de punten niet op een rechte lijn kwamen te liggen. De uitgezette punten vertoonen geen systematisch verloop met de intensiteit van 6878. Wij zouden dit feit kunnen verklaren door te onderstellen, dat de temperatuur niet constant is.

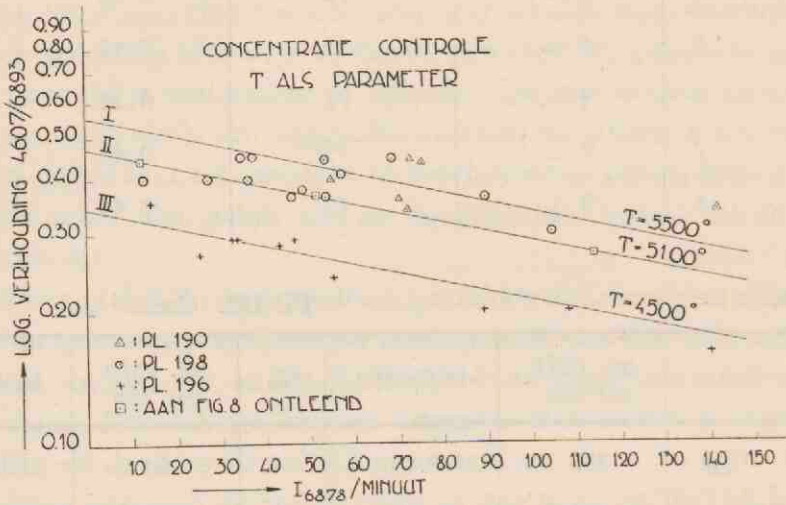


FIG. 12

In dat geval is de intensiteit van de lijn 6878 geen maat voor de concentratie, omdat deze in sterke mate van de temperatuur afhangt. Het energieniveau, waarvan de lijn 6878 uitgaat, ligt ongeveer bij 3.6 Volt, zoodat temperatuurvariaties zeer sterken invloed hebben op de bezetting van dit niveau.

We hebben getracht, met behulp van de onderstelling dat de temperatuur variabel is, de ligging der punten te begrijpen.

De punten der figuur, die dezelfde temperatuur als parameter hebben, moeten nu op één lijn liggen. De lijnen, die bij verschillende temperaturen behooren, moeten evenwijdig zijn.

We hebben een stel lijnen zoodanig getrokken, dat er zooveel mogelijk punten op lagen. Fig. 12 geeft het resultaat aan. Er is uiteraard eenige willekeur bij het trekken der lijnen. De helling ligt echter vrij goed vast.

Wij onderstelden nu, dat de middelste lijn behoort bij de gemiddelde temperatuur van 5100° . De bovenste lijn kan uit de middelste verkregen worden door alle ordinaten (dat zijn de log. der verhouding) met $\frac{54}{47}$ te vermenigvuldigen, dwz. de hierbij behorende tem-

peratuurcorrectie is $\frac{47}{54}$ van die bij 5100° . Hieruit volgt een temperatuur van 5500° . Op analoge wijze vinden we voor de onderste lijn $T=4500^{\circ}$. Zooals we in § 5 zagen, zijn dergelijke variaties der temperatuur mogelijk. Deze variaties kunnen dus een der oorzaken zijn van de groote spreiding in onze uitkomsten. Tevens blijkt uit de fig., dat in de werkelijke concentratie in den boog (gemeten door de intensiteit van de lijn 6878) groote schommelingen optreden.

We zullen trachten de onderstelling, dat variaties in de temperatuur optreden, te controleren.

Daartoe hebben wij de verhouding der lijnen 6878/6893 bepaald. Wanneer we afzien van mogelijke zelfabsorbtie van de lijn 6893, moet deze verhouding tengevolge van de fluctuaties in de temperatuur eveneens een fluctuatie vertoonen. Ook uit deze schommelingen kunnen we de temperatuur berekenen. Deze moet dan overeenstemmen met de hierboven bepaalde temperatuur.

Wij vonden voor de genoemde verhouding onderstaande waarden: tabel 12.

TABEL 12.

Pl. 190. Conc. $\frac{2}{1000}$.

No.	I 6878	I 6893	Verhouding
2	934	113	= 8.2
3	846	114	= 7.4
4	280	48	= 5.8
5	220	36	= 6.1
6	288	48	= 6.0
7	680	94	= 7.2
8	650	81	= 8.0

Pl. 196

Pl. 198.

No.	I6878	I6893	Verhouding	No.	I6878	I6893	Verhouding
6	500	104	= 4.8	1	470	73	= 6.4
7	370	84	= 4.4	2	255	52	= 4.9
8	445	75	= 4.7	3	308	52	= 5.8
9	340	77	= 4.4	4	205	40	= 5.2
12	106	30	= 3.5	5	565	85	= 6.6
13	147	36	= 4.1	6	334	66	= 5.1
14	153	40	= 3.8	7	290	60	= 4.8
17	562	133	= 4.3	8	434	65	= 6.7
18	250	53	= 4.7	9	389	56	= 6.9
19	112	34	= 3.3	10	164	30	= 5.5
20	90	25	= 3.6	11	86	21	= 4.1
23	350	64	= 5.5	12	190	32	= 5.9
Gemidd. = 4.2 ⁵				13	251	42	= 6.0

Zoeken wij nu de bij elke lijn van fig. 12 behorende punten en de daarmee corresponderende verhouding 6878/6893, dan vinden wij onderstaande getallen :

I	II	III
5500° 6878/6893	5100° 6878/6893	4500° 6878/6893
8.2	5.9	4.4
7.4	6.0	4.7
6.1	5.2	4.4
7.2	6.0	3.5
8.0	5.8	4.1
6.4	5.8	3.8
6.6	6.7	4.3
6.9	—	4.7
5.5	—	3.6
6.9	5.9	4.2

De verhouding $\frac{6878}{6893} = 5.9$ correspondeert dus met een temperatuur van 5100° . Wij kunnen de temperatuur bij de waarden der verhouding 6.75 en 4.2 berekenen op de in § 8 aangegeven wijze. Dan vinden we bij I $T = 5350^\circ$, bij II $T = 4650^\circ$. Het verschil met de vroeger berekende temperaturen is dus $\pm 150^\circ$. De bovenste lijn (I) zou dus iets lager moeten verlopen en de onderste (II) iets hoger. De zelfabsorbtie van 6893 kan ook nog een rol spelen, hoewel deze, in aanmerking genomen de kleine concentratie, niet veel kan zijn. Verder zijn in de metingen van de lijnen 6893 en 6878, wegens den continuen grond, fouten van 5% mogelijk.

Ons resultaat is dus, dat een temperatuurfluctuatie van 4550° tot 5400° voldoende is om zoowel de ligging der punten in fig. 12 als het verloop der verhouding 6878/6893 bevredigend te verklaren.

In fig. 13 geven wij de ligging der punten aan, nadat de reductie tot een temperatuur (5100°) is uitgevoerd.

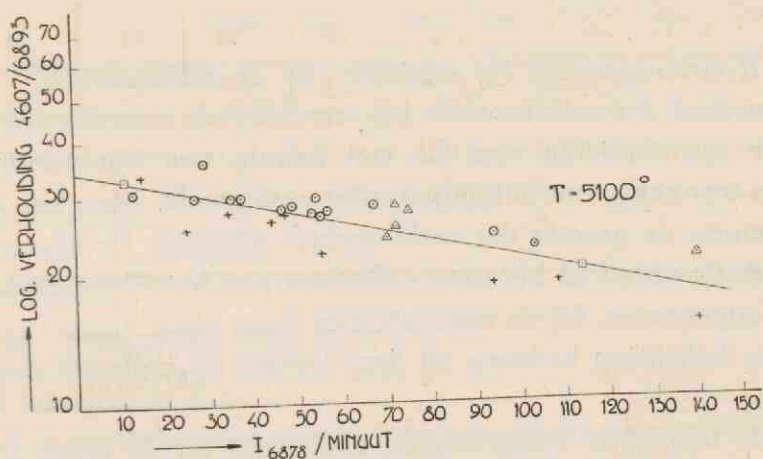


FIG. 13

Wij zien verder uit tabel 11, dat gemiddeld de conc. $\frac{1}{800}$ (in de anode) correspondeert met een intensiteit/per min. voor de lijn 6878 van 51 (zie tabel 11, plaat 198). Het is dus mogelijk een verband te vinden tusschen de kromme, die $\log. \frac{I_{4607}}{I_{6893}}$ als functie van de concentratie in de anode geeft en de lijn, die dezelfde grootheid

tegen de „intensiteit per min.” van 6878 uitgezet aangeeft, waarbij de concentratie $1/800$ gelijk aan 51 te stellen is.

Wij vinden dan :

Int. 6878 per min.	Mol. conc.	Gew. verh.	4607/6893
113	10×10^{-4}	$1/350$	0.27
51 ← →	4.5×10^{-4}	$1/800$	0.37
11.3	1×10^{-4}	$1/3200$	0.44 ⁵

In fig. 12 en 13 zijn deze punten door vierkantjes aangegeven ; het blijkt, dat zij zeer goed op de kromme vallen. Deze feiten bevestigen onze onderstelling, dat gemiddeld de concentratie in den boog evenredig is met die in de anode.

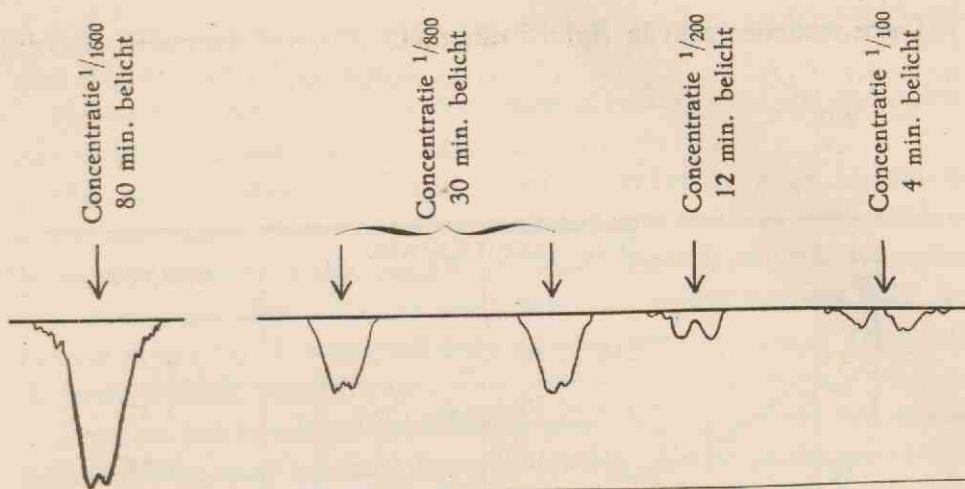
d) *Roosteropnamen ter contrôle van de zelfabsorbtie.*

De invloed der zelfabsorbtie bij verschillende concentraties werd voor de resonantielijne van Ca met behulp van een aantal fotografieën met een groot buigingsrooster onderzocht. Men kan dan uit den lijnvorm de grootte der zelfabsorbtie schatten. De spectra werden in de 2^e orde van het groote Rooster van het Fysisch Laboratorium opgenomen, bij de concentraties $1/100$, $1/200$, $1/800$, $1/1600$; de duur der belichting bedroeg bij deze laatste concentratie nog ± 80 minuten.

Uit de bijgaande fotogrammen blijkt, dat bij de conc. $1/100$ de resonantielijne nog dubbel is, dwz. dat het midden van de lijne totaal weggeabsorbeerd is, bij $1/200$ was het al veel beter, bij $1/800$ was er nog maar een kleine inzinking in den top en bij $1/1600$ was deze inzinking nog geringer (fig. 14).

Wij hebben nu getracht een schatting van de zelfabsorbtie te maken op de volgende wijze :

Bij de verschillende concentraties werd de intensiteit in het midden van de lijne en in de vleugels op verschillende afstanden van het



Ca-resonantielijjn 4227. Opname 2e orde Groote Rooster.

Fig. 14.

midden gemeten. Wij vonden de in onderstaande tabel gegeven waarden :

	Conc. $1/100$	Conc. $1/200$	Conc. $1/800$	Conc. $1/1600$
1) midden v. lijn	$I_1 = 0$	4.5	12.2	23
2) $2\frac{1}{2}$ mm. v/h midden	$I_2 = 5.8$	6.3	8.0	12.4
3) 5 mm. v/h midden	$I_3 = 2.7$	2.7	3.9	5.7

Noemen we nu de intensiteiten resp. I_1 I_2 I_3 dan kunnen we $\frac{I_2}{I_3}$, $\frac{I_1}{I_3}$ en $\frac{I_1}{I_2}$ tegen de conc. uitzetten.

Het resultaat is dan :

Conc.	I_2/I_3	I_1/I_3	I_1/I_2
$1/100$	2.1	0	0
$1/200$	2.3	1.65	0.7
$1/800$	2.05	3.1	1.5
$1/1600$	2.15	4.0	1.8 ⁵
0	2.15	—	—

Deze waarden zijn in fig. 15 uitgezet.

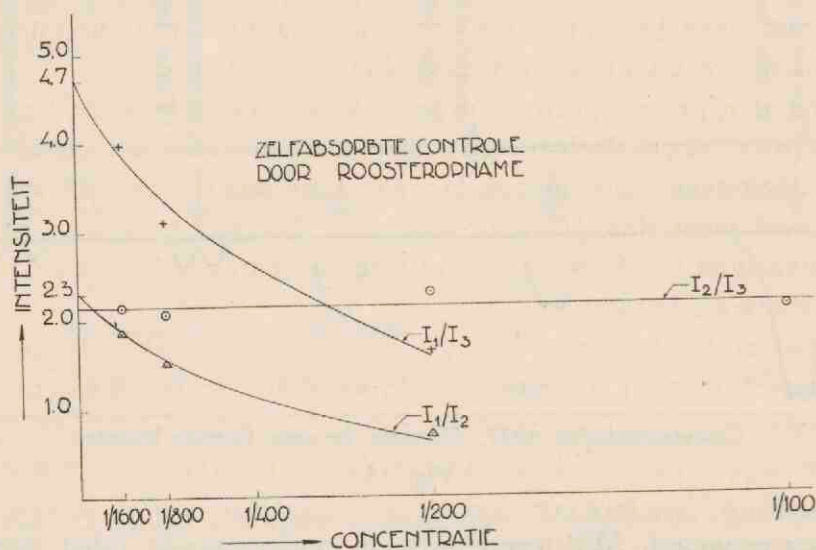


FIG. 15

Wij zien, dat I_2/I_3 (dwz. de verhouding op 2 plaatsen in de vleugels) vrijwel constant en onafhankelijk van de concentratie is. Op deze plaatsen is dus de zelfabsorbtie te verwaarlozen.

Vervolgens kunnen we nu de lijnen, die I_1/I_3 en I_1/I_2 grafisch voorstellen, extrapoleren tot conc. 0, en we vinden dan voor I_1/I_3 als limietwaarde 4.7, voor I_1/I_2 . 2.3.

Hieruit zou volgen voor $\frac{I_2}{I_3}$, $\frac{4.7}{2.3} = 2.05$, in bevredigende overeenstemming met de gevonden waarde 2.15.

We vinden bij $1/1600$ voor $\frac{I_1}{I_3}$. 4.0, dit moest volgens de fig. (na extrapolatie) 4.7 zijn, dwz. daar I_3 vrij is van zelfabsorbtie, moet de ware I_1 $\frac{4.7}{4.0} \times$ de gevonden waarde 23 zijn of 27.

Berekenen we de ware I_1 uit de verhouding I_1/I_2 bij $1/1600$, dan vinden we 28. Gemiddeld mogen we dus I_1 stellen op 27.5.

De zelfabsorbtie in den top bedraagt dus nog $\frac{23}{27.5} = 0.84$, d.i. 16% bij conc. $1/1600$.

Hoewel de beschreven methode slechts een grove benadering geven kan, geeft zij toch een goed idee van de orde van grootte

van de zelfabsorbtie. De absorbtie in den top kan ondersteld worden kleiner dan 20% te zijn.

Neemt men het oppervlak der lijnen als maat voor de intensiteit, dan is het resultaat zeker minder dan 10% te laag.

Met den prismaspectrograaf meten wij zeker de ware top-intensiteit niet, doch veeleer een grootheid, die met de oppervlakte-intensiteit evenredig zijn zal. De gevonden waarde zal dus ook zeker niet veel meer dan 10% te laag zijn. Dit stemt overeen met het resultaat van fig. 9, waar wij voor de concentratie $1/800$ al 95% van de limietwaarde vonden.

Daar nu het resultaat voor *Ca* bij conc. $1/800$ praktisch vrij is van zelfabsorbtie, mag zeker ondersteld worden, dat de metingen van *Sr* bij conc. $1/3200$ vrij van zelfabsorbtie zijn en bij *Ba* bij de concentratie $1/800$ evenzeer, daar van het zwaardere *Ba*-zout de *gewichtsverhouding* $1/800$ met een veel kleinere *atomaire verhouding* overeenkomt dan voor het lichtere *Ca*.

HOOFDSTUK IV.

Metingen in den wisselstroomboog.

Inleiding. Wij hebben in § 9 bij constante temperatuur de wijze, waarop de verhouding van de concentratie afhangt, onderzocht. In dit hoofdstuk willen wij bij constante concentratie de wijze, waarop de verhouding van de temperatuur afhangt, bespreken. Deze meting is mogelijk met behulp van den wisselstroomboog. Uit onderzoekingen van Prof. ORNSTEIN, BRINKMAN en VERMEULEN is gebleken, dat de temperatuur in den wisselstroomboog met koolectroden varieert van $\pm 4000^\circ$ tot $\pm 9000^\circ$ ¹²⁾. De wisselstroomboog is dus het aangewezen middel om de verhouding als functie van T te meten. Eerst moest hiertoe de temperatuur als functie van de phase in de door ons gebruikte bogen gemeten worden.

§ 11. *De meetmethode.*

In den lichtweg wordt een schijf geplaatst, gemonteerd op de as van een synchronomotor, die op dezelfde wisselspanning aangesloten is als de boog.

De schijf is voorzien van een, dicht bij den omtrek gelegen opening, zoodanig, dat bij elke omwenteling de lichtbundel eenmaal door deze opening op de spleet van den spectrograaf valt. Wegens de synchronisatie is dit doorgelaten licht steeds afkomstig van *dezelfde phase* van den boog. Daar de opening een eindige grootte heeft, wordt een zeker *phasegebied* doorgelaten, waarvan de grootte gegeven wordt door de verhouding: lengte van de opening tot omtrek schijf. Door draaien van den motor met de schijf kan dit phasegebied gevarieerd worden over ruim 200° . De stand van den motor wordt afgelezen op een verdeelde cirkelschaal. Deze schaal wordt geijkt met een koolboog; het verdwijnen van de violette CN-bandten wijst de minimale phase aan, waar de stroom 0 is. Het bleek, dat steeds deze minimale phase bij denzelfden stand van den motor teruggevonden werd.

Daar de schijf 25 maal per sec. rondliep en de periode van den boog $\frac{1}{50}$ sec. is, was dus na een halve omwenteling van de schijf dezelfde phase in den boog teruggekeerd.

Wanneer we dus op den omtrek van de schijf een tweede opening maken, 180° van de 1^e verwijderd, zal deze ook dezelfde phase doorlaten als de eerste. Hierdoor winnen we dus een factor 2 aan lichtsterkte.

Het meten van de temperatuur in elke phase geschiedde op de gewone manier, zooals beschreven is in § 8. Natuurlijk werden ook de zwartingsmerken met dezelfde schijf opgenomen.

§ 12. *Temperatuur in den $SrCl_2/NaCl$ -boog.*

Bij 4.7 ampère (effectieve stroomsterkte) werd nu eerst de temperatuur gemeten in den $SrCl_2/NaCl$ -boog als functie van de phase. De grootte der opening bedroeg in phasehoek uitgedrukt 6° . In fig. 16 en tabel 13 is het resultaat weergegeven.

TABEL 13.

Temperaturen in Wisselstroomboog ($NaCl/SrCl_2$) 4.7 amp.

Pl. 230.

No.	Stand motor	Tijd	Temp.	Gemidd.
1	210	5 sec.	5900 ± 300	} 6000 ± 200
2	210	10 .	6000 ± 200	
3	200	5 ..	6700 ± 200	} 6800 ± 200
4	200	10 ..	6900 ± 300	
5	190	10 ..	5300 ± 100	} 5500 ± 200
6	190	20 ..	5700 ± 100	
7	180	4 min.	5300 ± 500	5300 ± 500
12	150	4 ..	3800	3800
14	140	20 sec.	4900 ± 200	4900 ± 200
15	130	5 ..	5400 ± 400	} 5350 ± 300
16	130	10 ..	5300 ± 300	
17	120	5 ..	6200 ± 600	} 6350 ± 300
18	120	10 ..	6500 ± 300	
19	110	5 ..	6000 ± 400	} 5950 ± 300
20	110	10 ..	5900 ± 300	

TABEL 13 (Vervolg).

Pl. 228.

No.	Stand motor	Tijd	Temp.	Gemidd.
15	140	1 min.	4500 ± 400	} 4700 ± 200
14	140	2 ..	4800 ± 400	
8	175	4 ..	4500 ± 400	} 4400 ± 200
7	175	2 ..	4200 ± 400	

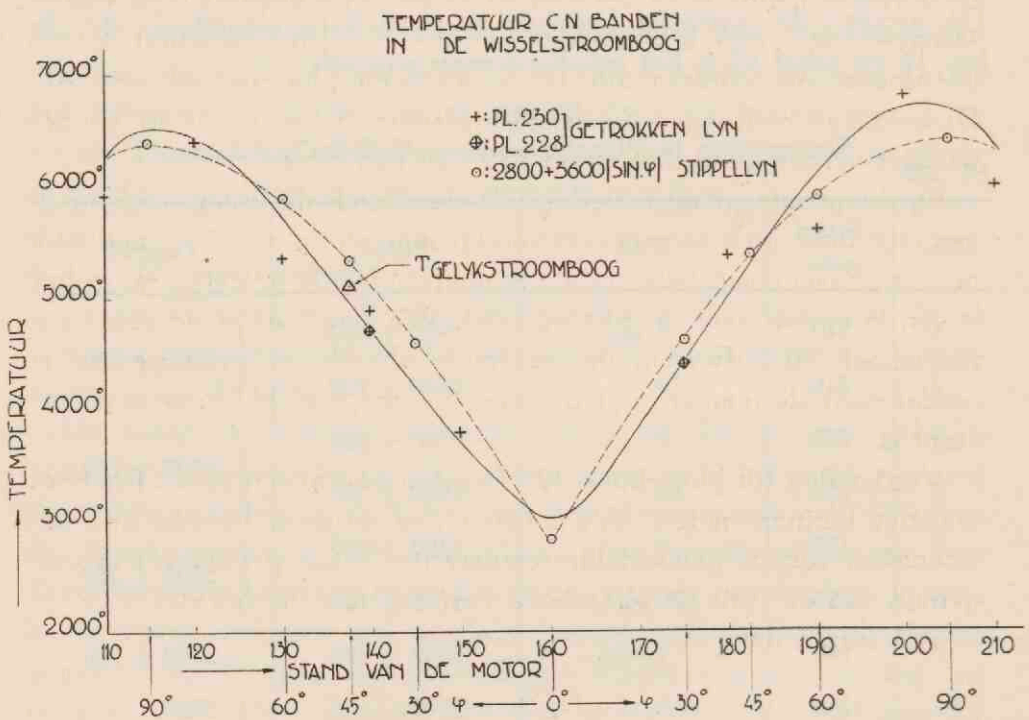


FIG. 16

Bij benadering blijkt de curve voor te stellen door de formule $T = 2800 + 3600|\sin \varphi|$. De temperatuur van 2800° in de minimale phase stemt overeen met de meting van RICHTER¹³⁾, die deze temperatuur met de methode van het omkeerpunt bepaalde.

Bij $\varphi = 45^\circ$ is de momentane stroom gelijk aan den effectieven en dus ook gelijk aan den stroom in den gelijkstroomboog; men zou dus kunnen verwachten, dat dan ook de temperatuur gelijk aan die

in den gelijkstroomboog zal zijn. Inderdaad is dit het geval: $T_{450} = 5200^\circ$, $T_{\text{gelijkstr.}} = 5100^\circ$. Verder zien we, dat de curve vrijwel symmetrisch is, dwz. dat na 180° reeds dezelfde temperatuur terugkeert, zoodat we het aantal openingen konden brengen op 4, telkens 90° van elkaar. Dit is bij de meting der verhouding in het lijnspectrum gebeurd om intensiteit te winnen.

§ 13. *Meting van de verhouding 4607/6893.*

Na eenige voorloopige metingen, die wel in de goede richting wezen, maar nog geen definitief resultaat gaven, slaagden wij erin, bij 2 verschillende temperaturen de verhouding 4607/6893 te meten. Wegens de geringe intensiteit werd een schijf gebruikt met 4 openingen, elk corresponderende met een phasegebied van 20° . Desondanks bedroegen de belichtingstijden 3 tot 6 uur, en konden wij niet verder gaan dan stand 189 van den motor.

Bij dit groote phasegebied (20°) deed zich de vraag voor of de gemeten intensiteit nog wel eenvoudig samenhang met de gemiddelde bij dat phasegebied behoorende temperatuur. De gemeten intensiteit is een integraal over dit phasegebied. We zien, dat in de buurt van phasehoek 90° , dwz. in de maximale fasen, er geen gevaar is, omdat daar de temperatuur over een gebied van 20° praktisch constant is.

Verder dan tot phasehoek 30° (en dan nog alleen bij Ca) hebben we niet kunnen meten. We moeten dus nagaan, hoe de gemeten intensiteit van de gemiddelde temperatuur afhangt voor een phasegebied van 20° , als de phasehoek varieert van 30° tot 90° .

Wij meten dan

$$J = \int_{\varphi_0 - \psi_1}^{\varphi_0 + \psi_1} I_0 e^{-\frac{\varepsilon}{KT(\varphi)}} d\varphi.$$

Hierin is φ de phasehoek en φ_0 het midden van het phasegebied, dat loopt van $\varphi_0 - \psi_1$ tot $\varphi_0 + \psi_1$ (dat is dus van $(\varphi_0 - 1/6)$ rad. tot $(\varphi_0 + 1/6)$ rad. Verder mogen we voor T nemen $A + B \sin \varphi$.

We stellen $\varphi = \varphi_0 + \psi$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{A + B \sin \varphi} \sim \frac{1}{A + B \sin \varphi_0 + B \cos \varphi_0 \cdot \psi}$$

Stel $A + B \sin \varphi_0 = a$, $B \cos \varphi_0 = b$, $A = 2800$, $B = 3600$, φ_0 is minimaal 30° dus

$$A + B \sin \varphi_0 > 4600 \quad B \cos \varphi_0 < 3000 \quad \frac{a}{b} < \frac{2}{3}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{a + b \psi} = \frac{1}{a} \left(1 - \frac{b}{a} \psi \right)$$

$$e^{-\frac{\varepsilon}{KT}} = e^{-\frac{\varepsilon}{K(a+b\psi)}} \sim e^{-\frac{\varepsilon}{Ka} \left(1 - \frac{b}{a} \psi \right)}$$

De fout die we hierbij maken is

$$e^{\frac{\varepsilon}{Ka} \frac{b^2}{a^2} \psi^2} = \frac{\text{werkelijke waarde}}{\text{benaderde waarde}} < e^{\frac{\varepsilon}{K \times 4600} \times \frac{4}{9} \times \frac{1}{36}} = e^{\frac{2}{81}} = e^{\frac{1}{40}} = 1.02$$

dus $< 2\%$.

Nu kunnen we J integreren $J = I_0 \int_{-\psi_1}^{+\psi_1} e^{-\frac{\varepsilon}{Ka} \left(1 - \frac{b}{a} \psi \right)} d\psi$

$$= I_0 e^{-\frac{\varepsilon}{Ka}} \int_{-\psi_1}^{+\psi_1} e^{+\frac{\varepsilon b}{Ka^2} \psi} d\psi = I_0 e^{-\frac{\varepsilon}{Ka}} \frac{e^{\frac{\varepsilon b}{Ka^2} \psi_1} - e^{-\frac{\varepsilon b}{Ka^2} \psi_1}}{\frac{\varepsilon b^2}{Ka}}$$

$$\sim I_0 e^{-\frac{\varepsilon}{Ka}} \frac{2 \frac{\varepsilon b}{Ka^2} \psi_1}{\frac{\varepsilon b}{Ka}} = I_0 e^{-\frac{\varepsilon}{Ka}} 2\psi_1$$

Hierin is a juist de gemiddelde temperatuur van het phasegebied en $2\psi_1$ het phasegebied zelf.

We zien dus, dat met goede benadering de totale intensiteit = de bij de gemiddelde temperatuur behorende intensiteit \times het phasegebied, juist wat we moeten hebben.

Wij vinden nu het volgende resultaat:

Temperatuur van den Boog		Verh. 4607/6893	Temp. corr.	Gecorr. verh.	Δ
6700°	Wisselstr.	0.71	4.48	3.12	+7 0/0
5100°	Gelijkstr.	0.38	7.39	2.82	-5 ..
5800°	Wisselstr.	0.51	5.81	2.92	-2 ..

Gemidd. $2.98 \pm 30/0$

Nemen wij de onnauwkeurigheid in de meting zoowel van de temperatuur als van de verhouding in aanmerking, dan is deze overeenstemming na de correctie voor de temperatuur zeer bevredigend te noemen.

§ 14. Temperatuurbeplating in den CaCl_2/KCl -boog.

Analoge metingen werden verricht bij het element Ca. Daartoe werd eerst de temperatuur in den CaCl_2/KCl -boog als functie van phase, met behulp van de CN-banden, bepaald.

Het bleek nu, dat de temperaturen in dezen boog, waarbij dus het hoofdbestanddeel der vulling KCl was, lager waren dan in den Sr -boog. De CN-banden waren veel zwakker, wij konden dan ook niet zoo dicht bij de minimale phase komen als in het vorige geval. Het maximum van de temperatuur bleek 5000° te bedragen. Pogingen, om de temperatuur in de minimale phase te bepalen, volgens de methode van het omkeerpunt, gaven als resultaat, dat deze hooger dan 2500° moest zijn. Een poging om de AlO -banden te verkrijgen, die bij een temperatuur van 3500° bestaanbaar zijn, slaagde niet, zoodat we besluiten kunnen, dat $T_{\min.}$ inligt tusschen 2500° en 3500°. Het resultaat van onze metingen vindt men in onderstaande tabel 14 en in fig. 17. (Er is slechts $1/4$ periode gemeten, wegens de symmetrie.)

Het blijkt nu, dat de gevonden punten heel goed voor te stellen zijn door de formule $T = 2800 + 2100|\sin \varphi|$. $T_{\min.}$ zou dan worden 2800° (volgens de metingen was $T_{\min.} < 3500$ en > 2500 !)

De effectieve stroom was ook hier 4.7 ampère; bij $\varphi = 45^\circ$ wordt de momentane stroom = de effectieve = 4.7 ampère = stroom in den gelijkstroomboog en kan men dus ook weer verwachten, dat de temperatuur die van den gelijkstroomboog zal worden.

TABEL 14.

No.	Motor	Tijd	Temp.	Gemidd.
1	120	45 sec.	4700 ± 200	4950 ± 300
2	120	60 ..	5200 ± 100	
3	120	90 ..	5000 ± 400	
4	130	60 ..	4400 ± 200	4400 ± 300
5	130	90 ..	4300 ± 300	
6	130	120 ..	4500 ± 400	
10	140	3 min.	4000 ± 300	4000 ± 300

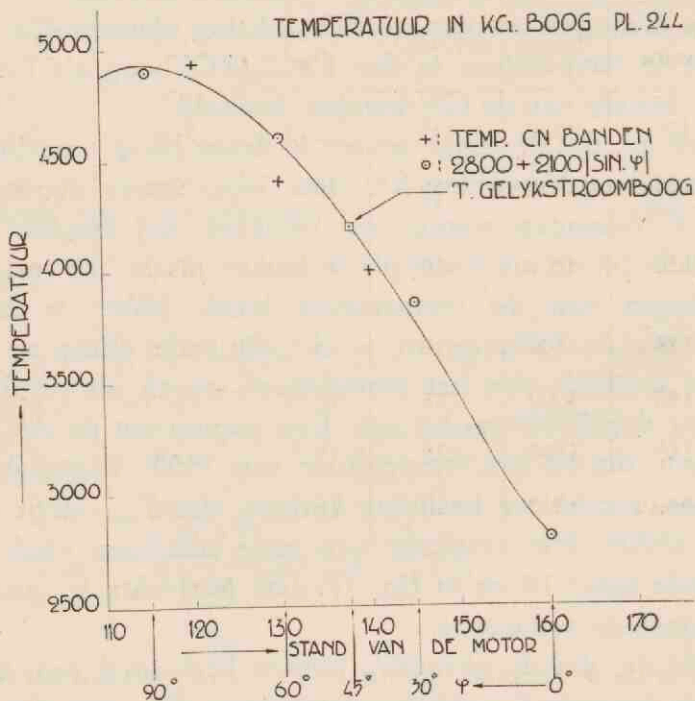


FIG. 17

Volgens de grafische voorstelling is $T_{45} = 4250^\circ$. Daar de temp. in den CaCl_2/KCl -gelijkstroomboog nog niet gemeten was, hebben we dit gedaan; we verkregen slechts de eerste twee of drie koppen

van de CN-banden op onze plaat en leidden hieruit een temp. van 4300° af.

Dus ook hier bestaat overeenstemming tusschen de temp. in den gelijkstroomboog en die in den wisselstroomboog bij 45° .

§ 15. *Meting van de verhouding 4227/6573 in den wisselstroomboog.*

Deze meting van de verhouding werd weer verricht met de schijf met 4 openingen bij concentratie $\frac{1}{400}$ CaCl_2/KCl , 4.7 ampère en booglengthe 1 cm. Het resultaat geeft tabel 15.

TABEL 15.

1	2	3	4	5	6	7	8
Pl. No.	Stand motor	Temp.	4227/6573	Temp. Corr.	Eindw.	Δ	%
249	120	4850	495	10.3	5100	- 300	- 6
250	125	4750	550	10.7	5900	+ 500	+ 10
249 } 250 }	130	4500	410	12.2	5000	- 400	- 8
250	135	4300	410	13.7	5650	+ 250	+ 5
250	140	4000	285	16.8	4800	- 600	- 12
250	145	3800	275	19.5	5400	- 0	0
	Gelijkstr.	4300	420	13.7	5700	+ 300	6

Gemidd. 5400 ± 200

Ook hier is de overeenstemming na de correctie voor de temperatuur zeer bevredigend te noemen: terwijl de ongecorrigeerde verhoudingen een factor 2 uiteenloopen (vergelijk stand 120 en 125 met stand 145!) is de schommeling na de correctie voor de temperatuur niet veel meer dan 10%.

De afwijkingen in kolom 7 en 8 liggen binnen de meetfouten, immers de fout in de temperatuur (kolom 3) kan gemakkelijk 2%

bedragen, dat geeft in de correctie voor de temperatuur (kolom 5) een verschil van 6%; in de verhouding (kolom 4) is een fout mogelijk van 10% (wegens de geringe intensiteit van de lijn 6573 en den sterken continuen grond), zoodat in de eindwaarde (kol. 6) afwijkingen van 16% mogelijk zouden zijn.

Wij vinden hier dus een duidelijke bevestiging van de onderstelling van Prof. ORNSTEIN en BRINKMAN, dat de verdeeling der atomen over de energieniveau's door de wet van MAXWELL-BOLTZMANN gegeven is, zooals dat bij temperatuuraanslag te verwachten is.

HOOFDSTUK V.

Vergelijking van theorie en experiment.

Inleiding. Wij hebben in § 9 voor de intensiteitsverhouding van de resonantie- tot de intercombinatielijn de volgende waarden gevonden:

$$Ca \quad 4227/6573 = 7200$$

$$Sr \quad 4607/1893 = 1650$$

$$Ba \quad 5536/7911 = 315$$

Deze waarden zijn gecorrigeerd voor de temperatuur en in Hoofdstuk IV hebben wij deze correctie gecontroleerd en juist bevonden. Uit deze intensiteitsverhouding is de verhouding der overgangswaarschijnlijkheden direct af te leiden.

Voor wij daartoe overgaan, zullen wij in § 16 de door de theorie vereischte verhouding der overgangswaarschijnlijkheden bespreken, daarna in § 17 de door anderen gevonden waarden en tenslotte in § 18 de drie uitkomsten vergelijken.

§ 16. *De theoretisch berekende overgangswaarschijnlijkheden.*

Zooals wij in de inleiding reeds opgemerkt hebben, is de splitsing in een triplet- en singuletsysteem in het spectrum der aardalkali-metalen te verklaren als een verschijnsel van resonantie of uitwisseling tusschen de 2 electronen, terwijl de intercombinaties tusschen de 2 systemen toegeschreven moeten worden aan den invloed van de electronenspin. Het berekenen van de relatieve intensiteit van deze intercombinatielijnen is een quantenmechanisch probleem, waarvan H. C. WOLFE in Phys. Rev. 41, 4, 1932¹⁴⁾ een oplossing geeft met behulp van de symbolische rekenmethode van Prof. KRAMERS¹⁵⁾.

Wij zullen hier slechts een korte uiteenzetting geven van deze methode, een uitvoerige behandeling vindt men in de dissertatie van H. C. BRINKMAN¹⁶⁾.

Vele eigenschappen van vrije atomen worden gegeven door de

matrixelementen van bepaalde quantenmechanische operatoren. Dikwijls kunnen de relatieve waarden dezer matrixelementen afgeleid worden door te letten op de transformatie-eigenschappen, die de golffuncties en de operatoren bij draaiingen van het coördinatenstelsel vertoonen.

Men voert daartoe de zg. spinoren in, dat zijn twee dimensionale complexe vectoren met componenten ξ en η . De unitaire transformaties van ξ en η hangen nauw samen met de reële orthogonale drie dimensionale transformaties, immers deze transformaties van ξ en η vormen een niet-reduceerbare (tweewaardige) representatie van den 2en graad van de groep der ruimtedraaiingen.

Ook de golffuncties induceeren een representatie van deze groep. Men kan nu golffuncties en operatoren symbolisch voorstellen door functies van ξ en η , die dezelfde transformatie-eigenschappen hebben. Van deze functies kent men de eigenschappen uit de invariantentheorie. Men vat deze functies in symbolische invarianten samen en de uitkomsten van integraties van dergelijke invarianten volgen in vele gevallen onmiddellijk uit het feit, dat zoo'n integraal weer invariant moet zijn.

Er treden dan onbepaalde constante factoren op, die apart berekend moeten worden. De methode is bijzonder geschikt voor het probleem, waarbij het gaat om de wisselwerking tusschen twee of meer vectoren. In de energie-uitdrukking van het atoom treden namelijk zekere termen op, die als een koppeling der vectoren geïnterpreteerd kunnen worden en welke als storingstermen behandeld worden.

De methode wordt door WOLFE toegepast op configuraties, die 2 valentie-electronen bevatten, waarvan er een in den *S*-toestand is. Zulk een configuratie geeft dan aanleiding tot een singulet- en een tripletsysteem.

WOLFE neemt 3 storingstermen in aanmerking, namelijk: 1^o. de energie der electrostatische afstooting tusschen de 2 electronen; 2^o. de koppelingsenergie tusschen de spin van een electron en haar eigen baan; 3^o. de koppelingsenergie tusschen de spin van het eene electron en de baan van het andere. De resulterende energiestoringen kunnen uitgedrukt worden in de 3 intervalafstanden in het multiplet. Er treden afwijkingen van den normalen intervalregel in het tripletsysteem op; deze afwijkingen zijn te beschrijven als

een afstooting tusschen het singuletniveau en het middelste triplet-niveau, die beide dezelfde j -waarden hebben. De golffuncties van deze 2 niveau's blijken ieder een lineaire combinatie te zijn van een ideale singuletgolffunctie en een ideale tripletgolffunctie. De matrix-elementen van den operator der polarisatie (die de uitstraling beheerscht) zijn nu bij overgangen tusschen de twee systemen niet meer nul, maar hangen op eenvoudige wijze samen met bovengenoemde afwijkingen van het normale triplet.

De berekening verloopt nu als volgt :

a) De golffuncties van de baancoördinaten van het eene electron (met quantengetal l voor de baan) worden symbolisch voorgesteld door de $2l + 1$ uitdrukkingen $\xi^{l+m} \eta^{l-m}$; de spinfuncties van het 1e electron door S_+ en S_- en van het 2e door \bar{S}_+ en \bar{S}_- . Uit de 4 spinoren $\xi, \eta, S^+, S^-, \bar{S}^+, \bar{S}^-$ en ab , (ab is een willekeurige constante spinor) worden 6 grondinvarianten gevormd.

- 1) $a\eta - b\xi$
- 2) $aS_- - bS_+$
- 3) $a\bar{S}_- - b\bar{S}_+$
- 4) $S_+\eta - S_-\xi$
- 5) $\bar{S}_+\eta - \bar{S}_-\xi$
- 6) $S_+\bar{S}_- - S_-\bar{S}_+$

Hieruit moeten homogene polynomen worden opgebouwd van den graad $2l$ in ξ en η , van den graad 1 in S_+ en S_- en in \bar{S}_+ en \bar{S}_- , en van den graad $2j$ in a en b . Men vindt dan 5 symbolische functies, de mogelijke j -waarden zijn $l + 1$, l , en $l - 1$, voor $j = l + 1$ en $j = l - 1$, zijn de golffuncties eenduidig bepaald, voor $j = l$ zijn er echter 3, waarvan 2 lineair onafhankelijk.

Deze golffuncties moeten voldoen aan den eisch van antisymmetrie volgens het PAULI-principe.

Het zijn de volgende functies :

$$j = l + 1 \quad I = \{(a\eta - b\xi)^{2l} (S_+ b - S_- a) (\bar{S}_+ b - \bar{S}_- a)\} \\ - \{(a\bar{\eta} - b\bar{\xi})^{2l} (\bar{S}_+ b - \bar{S}_- a) (S_+ b - S_- a)\}$$

$$\begin{aligned}
 j=l \quad & \left\{ \begin{aligned}
 II_\alpha &= \{a\eta - b\xi\}^{2l-1} (\bar{S}_+ \eta - \bar{S}_- \xi) (S_+ b - S_- a) \} \\
 &- \{a\bar{\eta} - b\bar{\xi}\}^{2l-1} (S_+ \bar{\eta} - S_- \bar{\xi}) (\bar{S}_+ b - \bar{S}_- a) \} \\
 II_\beta &= \{(a\eta - b\xi)^{2l-1} (S_+ \eta - S_- \xi) (\bar{S}_+ b - \bar{S}_- a) \} \\
 &- \{(a\bar{\eta} - b\bar{\xi})^{2l-1} (\bar{S}_+ \bar{\eta} - \bar{S}_- \bar{\xi}) (S_+ b - S_- a) \} \\
 II_\gamma &= \{(a\eta - b\xi)^{2l} (\bar{S}_+ S_- - S_- \bar{S}_+) \} \\
 &- \{(a\bar{\eta} - b\bar{\xi})^{2l} (\bar{S}_+ S_- - \bar{S}_- S_+) \} \\
 j=l-1 \quad III &= \{a\eta - b\xi\}^{2l-2} (S_+ \eta - S_- \xi) (\bar{S}_+ \eta - \bar{S}_- \xi) \} \\
 &- \{a\bar{\eta} - b\bar{\xi}\}^{2l-2} (\bar{S}_+ \bar{\eta} - \bar{S}_- \bar{\xi}) (S_+ \bar{\eta} - S_- \bar{\xi}) \}
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

$\bar{\xi}$ en $\bar{\eta}$, \bar{S}_+ en \bar{S}_- hebben betrekking op het tweede electron.

b) Van de storingsenergie worden de volgende termen in rekening gebracht :

$$1) \Omega_1 = \frac{e^2}{r_{12}} \text{ (de electrostatische afstooting)}$$

$$2) \Omega_2 = \frac{ze^2}{2m_0 c^2} \left\{ \frac{([r_1 v_1] \cdot S_1)}{r_1^3} + \frac{([r_2 v_2] \cdot S_2)}{r_2^3} \right\}$$

(de voornaamste termen in de wisselwerking spin—eigen baan);

$$3) \Omega_3 = \frac{e^2}{m_0 c^2} \left\{ \frac{([r_1 v_1] S_2)}{r_b^3} + \frac{([r_2 v_2] S_1)}{r_b^3} \right\}$$

(de voornaamste termen in de wisselwerking spin van het eene electron—baan van het andere); hierbij stelt r_b de grootste der afstanden r_1 en r_2 voor.

Gaan wij nu de symbolische voorstelling van Ω_1 zoeken, dan vinden wij daar voor :

$$\Omega_1 = A_0 + \frac{C_1}{(2l)!} \left\{ \left(\xi \frac{\partial}{\partial \bar{\xi}} + \eta \frac{\partial}{\partial \bar{\eta}} \right)^{2l} + \left(\bar{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} + \bar{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \right)^{2l} \right\}$$

Verder voor Ω_2 :

$$\begin{aligned} \Omega_2 = C_2 & \left[\left\{ (S_+ \eta - S_- \xi) \left(\frac{\partial^2}{\partial S_+ \partial \eta} - \frac{\partial^2}{\partial S_- \partial \xi} \right) \right. \right. \\ & - \frac{1}{2} \left(\xi \frac{\partial}{\partial \xi} + \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \left(S_+ \frac{\partial}{\partial S_+} + S_- \frac{\partial}{\partial S_-} \right) \left. \right\} \\ & + \left\{ (\bar{S}_+ \bar{\eta} - \bar{S}_- \bar{\xi}) \left(\frac{\partial^2}{\partial \bar{S}_+ \partial \bar{\eta}} - \frac{\partial^2}{\partial \bar{S}_- \partial \bar{\xi}} \right) \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{2} \left(\bar{\xi} \frac{\partial}{\partial \bar{\xi}} + \bar{\eta} \frac{\partial}{\partial \bar{\eta}} \right) \left(\bar{S}_+ \frac{\partial}{\partial \bar{S}_+} + \bar{S}_- \frac{\partial}{\partial \bar{S}_-} \right) \right\} \right] \end{aligned}$$

Ω_3 ontstaat uit Ω_2 door verwisseling van $(S_+ S_-)$ met $(\bar{S}_+ \bar{S}_-)$ en door C_2 te vervangen door C_3 .

c) De volledige energie-operator is dus $\Omega = \Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_3$. Deze moet toegepast worden op de golffuncties en levert dan de volgende resultaten:

$$\begin{aligned} \Omega I &= \{ A_0 + C_1 - l(C_2 + C_3) \} I \\ \Omega II_\alpha &= \{ A_0 - l C_2 + (l+1) C_3 \} II_\alpha + (C_1 + C_2) II_\beta \\ \Omega II_\beta &= \{ A_0 + (l+1) C_2 - l C_3 \} II_\beta + (C_1 + C_3) II_\alpha \\ \Omega III &= \{ A_0 + C_1 + (l+1)(C_2 + C_3) \} III \end{aligned}$$

De energieniveau's ε_1 en ε_3 worden bepaald door

$$\varepsilon_1 \int I^* I = \int I^* \Omega I$$

$$\varepsilon_3 \int III^* III = \int III^* \Omega III$$

en volgen hieruit direct zonder integratie

$$\varepsilon_1 = A_0 + C_1 - l(C_2 + C_3)$$

$$\varepsilon_3 = A_0 + C_1 + (l+1)(C_2 + C_3)$$

Om de beide andere niveau's en de bijbehorende lineaire combi-

naties der golf functie te vinden, moeten we de storingsrekening toepassen en een seculair probleem van den 2^{en} graad oplossen.

Het complete multiplet wordt dan :

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= A_0 + C_1 - l(C_2 + C_3) \\ \varepsilon_2 &= A_0 + C_1 + (C_2 + C_3) + 2 \varrho \sin^2 \theta \\ \varepsilon_3 &= A_0 + C_1 + (l+1)(C_2 + C_3) \\ \varepsilon_4 &= A_0 - C_1 - 2 \varrho \sin^2 \theta\end{aligned}$$

Hierin zijn ϱ en θ bepaald door de 2 vergelijkingen

$$\begin{aligned}C_1 + \frac{1}{2}(C_2 + C_3) &= \varrho \cos 2\theta \\ [l(l+1)]^{1/2}(C_2 - C_3) &= \varrho \sin 2\theta\end{aligned}$$

terwijl A_0 , C_1 , C_2 en C_3 constanten zijn.

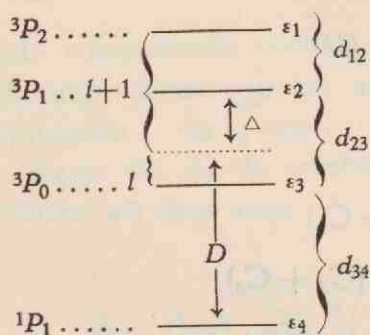
De golf functies, behooren bij ε_2 en ε_4 , zijn dan

$$\begin{aligned}\varphi_2 &= -\sin \theta \varphi_s + \cos \theta \varphi_t \\ \varphi_4 &= \cos \theta \varphi_s + \sin \theta \varphi_t\end{aligned}$$

waarbij φ_s en φ_t de genormeerde golf functies van den idealen singulet-, resp. triplettoestand, voorstellen.

$$\begin{aligned}\varphi_s &= C \times l^{1/2} (II_\alpha + II_\beta) \\ \varphi_t &= C \times (l+1)^{1/2} (II_\alpha - II_\beta)\end{aligned}$$

We kunnen de niveau's schematisch door de volgende fig. voor-



stellen: De gestippelde lijn stelt den normalen middelsten tripletterm voor (ideale RUSSELL-SAUNDERS-koppeling). Stel nu $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = d_{12}$, enz. (zie fig.) en zij Δ de afstand van ε_2 tot het gestippelde niveau, D de afstand van ε_4 tot datzelfde niveau, dan kunnen we de constanten C_1 , C_2 en C_3 en verder $\sin^2 \theta$ en Δ en D in de d 's uitdrukken als volgt :

$$\begin{aligned}\Delta &= [(l+1)d_{23} - l d_{12}]/(2l+1) \\ D &= (d_{24}) - \Delta \\ \sin^2 \theta &= [(l+1)d_{23} - l d_{12}]/[(2l+1)d_{24}] \\ G &= \frac{1}{2}(d_{24} + d_{12} - d_{23}) \\ C_2 + C_3 &= -(d_{12} + d_{23})/(2l+1) \\ C_2 - C_3 &= \{ \Delta D/l(l+1) \}^{1/2}.\end{aligned}$$

Zoals we hierboven zagen, hebben de golffuncties voor de niveau's ε_2 en ε_4 gedeeltelijk een singulet- en gedeeltelijk een triplet-karakter.

Dientengevolge zijn er overgangen mogelijk van deze beide niveau's naar andere singulet- en tripletniveau's, dat beteekent, dat er intercombinatielijnen kunnen optreden. Nu is de intensiteit van een spectraallijn evenredig met het kwadraat der absolute waarde van de overeenkomstige matrixelementen van de polarisatie. Ook voor de berekening van deze matrixelementen kan men gebruik maken van de symbolische methode.

De operatoren voor de componenten P_x, P_y, P_z van de polarisatie hebben de transformatie-eigenschappen van een ruimtevector. Ze kunnen alle symbolisch worden samengevat in de invariant

$$\Omega = (AY - BX)^2$$

waarbij $P_x + iP_y$ correspondeert met X^2 , $-P_x + iP_y$ met Y^2 en P_z met XY .

Gebruik makend van het feit, dat voor de ideale RUSSELL-SAUNDERS-koppeling de matrixelementen bekend zijn, berekent WOLFE dan de gezochte matrixelementen.

Voor ons probleem zijn alleen die matrixelementen van belang, die betrekking hebben op overgangen van het middelste triplet-niveau naar een singuletniveau en van het eene singuletniveau naar het andere. Hiervoor levert de berekening de volgende waarden:

$$\int \varphi_2^* \Omega \varphi_4' = \left\{ -\frac{l+1}{[l(l+2)]^{1/2}} \sin \theta \cos \theta' + \cos \theta \sin \theta' \right\} \Omega_{tt}$$

en

$$\int \varphi_4^* \Omega \varphi_4' = \left\{ \frac{l+1}{[l(l+2)]^{1/2}} \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \right\} \Omega_{tt}$$

De grootheden met accenten hebben betrekking op den eindtoestand. Daar deze in ons geval een zuivere singulettoestand is (over-

gangen 3^3P_1-1S en $1P_1-1S$), waarbij beide electronen zich in aequivalente S -banen bevinden, is $\theta' = 0$ en de formules vereenvoudigen zich tot :

$$\int \varphi_2^* \Omega \varphi_4' = - \frac{l+1}{[l(l+2)]^{1/2}} \sin \theta \Omega_{tt} = a_2$$

en

$$\int \varphi_4^* \Omega \varphi_4' = \frac{l+1}{[l(l+2)]^{1/2}} \cos \theta \Omega_{tt} = a_1$$

De verhouding der kwadraten van deze matrixelementen, $\frac{a_2^2}{a_1^2}$, wordt dus $\text{tg}^2 \theta$.

Nu hebben wij voor $\sin^2 \theta$ gevonden :

$$\sin^2 \theta = [(l+1) d_{23} - l d_{12}] / [(2l+1) d_{24}] = \frac{\Delta}{D + \Delta}$$

$$\text{Dus } \cos^2 \theta = \frac{D}{D + \Delta} \text{ en } \text{tg}^2 = \frac{\Delta}{D}.$$

$$\frac{a_2^2}{a_1^2} \text{ wordt nu } \frac{\Delta}{D} = \frac{(l+1) d_{23} - l d_{12}}{(2l+1) d_{24} - (l+1) d_{23} + l d_{12}}.$$

Wij vinden dan tenslotte, daar $l=1$ is,

$$\frac{a_2^2}{a_1^2} = \frac{2 d_{23} - d_{12}}{3 d_{24} - 2 d_{23} + d_{12}} = \frac{3^3P_1 - 2^3P_0 - ^3P_2}{2^3P_0 + ^3P_2 - 3^1P_1}.$$

Met behulp van deze formule kunnen wij nu de verhouding $\frac{a_1^2}{a_2^2}$ voor de elementen Ca , Zn , Sr , Cd , Ba en Hg berekenen en wij komen dan tot onderstaande tabel :

Element	a_1^2/a_2^2	A_1/A_2
Ca	20000	75000
Zn	4500	13500
Sr	1110	3700
Cd	445	1290
Ba	111	325
Hg	39	100

Onderstellen wij, dat de berekende matrixelementen werkelijk die van de polarisatie zijn (wij zullen straks nagaan in hoeverre deze onderstelling juist is) dan kunnen wij de verhouding der overgangswaarschijnlijkheden uitrekenen. Wij vinden hiervoor de in de 3e kolom opgegeven waarden.

WOLFF merkt op, dat deze formules slechts een eerste benadering vormen en dat zij theoretisch alleen bruikbaar zijn voor lijnen, wier frequenties weinig verschillen. De reden hiervan is, dat de berekende matrixelementen, waarvan ondersteld werd, dat ze die van de polarisatie waren, ook wel de matrixelementen van de snelheid, resp. de versnelling, kunnen zijn, daar deze dezelfde transformatie-eigenschappen bij ruimtedraaiing bezitten. Maar deze grootheden verschillen met de polarisatie een factor ν^2 , resp. ν^4 . De theorie is nog niet voldoende ontwikkeld om aan te geven welke correctie aan de getallen in de vorige tabel moeten worden aangebracht om de werkelijke verhouding der sterkten van de lijnen te verkrijgen. Bovendien hebben wij, niet alleen een aantal termen in de storingsenergie verwaarloosd, maar ook geheel afgezien van mogelijke storingen door andere configuraties van ongeveer gelijke energie. Op deze laatste mogelijkheid is het eerst gewezen door CONDON¹⁷⁾. Een voorbeeld hiervan, dat kwantitatief kon worden nagegaan, vindt men in een publicatie van Dr. KAST⁸⁾.

Wij kunnen dus in ons geval, waar de frequenties der lijnen sterk uiteenloopen, niet verwachten, dat de theoretische waarden met de experimenteel gevonden getallen volkomen overeen zullen stemmen.

Wij zullen in de volgende §§ de experimenteele uitkomsten bespreken en daartoe beginnen met een overzicht van de door andere onderzoekers verrichte metingen.

§ 17. *Metingen van andere onderzoekers.*

Behalve door rechtstreeksche intensiteitsmetingen in het emissiespectrum, kan men de verhouding der overgangswaarschijnlijkheden ook bepalen door absorptiemetingen en door metingen van de anomale dispersie.

Langs deze beide wegen is de bedoelde verhouding door andere onderzoekers bepaald, niet alleen voor *Ca*, *Ba* en *Sr*, maar ook voor *Cd*, *Zn* en *Hg*.

Hoofdzakelijk heeft men de anomale dispersie gemeten, of wel

door het meten van de magnetische rotatie van het polarisatievlak, of wel door toepassing van de „Hakenmethode” van ROSCHDESTWENSKY¹⁸⁾.

Beide meetmethodes berusten tenslotte op de klassieke dispersieformule:

$$n^2 - 1 = \frac{N e^2}{\pi m} \sum_k \frac{f_k}{\nu_k^2 + i \nu \nu'_k - \nu^2}$$

Hierin stelt f_k een constante voor, die karakteristiek is voor de grootte van de dispersie en die met de overgangswaarschijnlijkheid verbonden is door de formule:

$$A_k = f_k \frac{8 \pi^2 e^2 \nu_k^2}{m c^3}$$

Verder stelt ν_k de frequentie van de onderzochte lijn voor en ν'_k de halfwaardebreedte.

Volgens de dispersietheorie van KRAMERS en HEISENBERG¹⁹⁾ behoeft, in 't algemeen, als monochromatisch licht op een trillingsstelsel van meerdere vrijheidsgraden valt, het geïnduceerde elektrische moment niet dezelfde richting te hebben als de elektrische vector van het invallende licht. Voor de geldigheid van bovenstaande formule is dit echter juist essentieel. Het is de vraag, in hoeverre hieraan voldaan is.

Om de dispersieformule toe te kunnen passen, wordt de kennis van den dampdruk vereischt. Deze wordt afgeleid uit — niet altijd nauwkeurige — metingen van andere onderzoekers met behulp van de temperaturen. De temperatuur moet daartoe nauwkeurig bekend zijn en gedurende de proef constant blijven. Geringe fouten in de temperatuur geven groote onzekerheden in den dampdruk.

W. KUHN²⁰⁾ heeft voor de resonantielijnen en de intercombinatielijnen van Cd, de f -waarden bepaald, met de methode der magnetorotatie.

De grondformule kan in zijn geval geschreven worden als

$$\varphi = - \frac{N f_k H e^3}{8 \pi m^2 c^2 (\nu_k - \nu)^2} \sum a_s \beta_s$$

waar φ de rotatie van het polarisatievlak aangeeft en a_s en β_s op bekende wijze samenhangen, resp. met de frequentie en de intensiteit der ZEEMAN-componenten.

De bepaling van f komt dus neer op het meten van φ , N en H .

N wordt hier bepaald met behulp van de temperatuur uit dampdrukcuren van EGERTON en BRAUNE ²¹⁾, die echter niet volkomen overeenstemmen.

Hij vindt dan

$$\frac{f_{1S-2P}}{f_{1S-2P_2}} = \frac{1.20}{1.9 \times 10^{-3}} = 630$$

Latere metingen van ZEMANSKY ²²⁾ van de f -waarde van de lijn 1S—2P ($\lambda=2288$) door middel van de absorbtie leverde de waarde $f=1.19$, in overeenstemming met KUHN.

W. PROKOFJEW ²³⁾ bepaalde met behulp van de Hakenmethode van ROSCHDESTWENSKY de anomale dispersie voor de metalen Ca, Sr en Ba.

Hierbij meet men de verhouding van het aantal dispersiecentra $\frac{n_1}{n_2}$ voor de resonantielijne en de intercombinatielijne; deze verhouding is dezelfde als die der f -waarden.

Genoemde onderzoeker vindt de volgende getallen:

	Atoomnummer	$\frac{n_1}{n_2} = f_1/f_2$
Ca	20	33000
Sr	38	1660
Ba	56	146

Hierbij merken wij op, dat hij bij Ca vindt, dat de verhouding van de temperatuur afhankelijk is, hetgeen hij toeschrijft aan het feit, dat bij lagere temperatuur de metingen plaats hebben in een golflengtegebied waar de gebruikte formules niet meer geheel juist zijn.

Door FILIPPOV ²⁴⁾ zijn aan Zn en Cd eveneens met de methode der anomale dispersie, metingen verricht, waaruit voor de verhouding der f -waarden volgde:

$$\text{voor Zn: } f_1/f_2 = 7200$$

$$\text{voor Cd: } f_1/f_2 = 630$$

Tenslotte is bij *Hg* door FÜCHTBAUER, JOOS en DINCKELACKER²⁵⁾ uit absorbtieingen de verhouding f_1/f_2 bepaald op 47.

Wij krijgen dus, samenvattend, de onderstaande tabel:

	Z (aatomnummer)	f_1/f_2	A_1/A_2
Ca	20	33000	79000
Zn	30	7200	15000
Sr	38	1660	3700
Cd	48	630	1300
Ba	56	146	300
Hg	80	47	97

Wij hebben uit de verhouding f_1/f_2 de verhouding der overgangswaarschijnlijkheden berekend en deze in de laatste kolom aangegeven. (Zie ook G. WOLFSOHN²⁶⁾),

§ 18. *Vergelijking van theorie en experiment.*

Wij zullen nu uit onze intensiteitsmetingen ook de verhouding der overgangswaarschijnlijkheden gaan bepalen.

In § 5 vonden wij voor de intensiteitsverhouding van twee lijnen de formule

$$\frac{I}{I'} = \frac{A}{A'} \frac{g}{g'} \frac{\nu}{\nu'} e^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_1'}{KT}}$$

of, daar de statistische gewichten voor ons geval gelijk zijn,

$$\frac{I}{I'} = \frac{A}{A'} \frac{\nu}{\nu'} e^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_1'}{KT}}$$

De door ons gevonden waarden, zooals die in § 9 zijn opgegeven, zijn voor de temperatuur gecorrigeerd en geven dus de verhouding

$$\frac{A}{A'} \times \frac{\nu}{\nu'}$$

Wij moeten onze waarden dus nog vermenigvuldigen met den factor $\frac{\nu}{\nu'} = \frac{\lambda'}{\lambda}$ om de overgangswaarschijnlijkheden te verkrijgen.

Voeren wij deze vermenigvuldiging uit, dan vinden we de volgende resultaten :

	Gemeten Int. verh.	A_1/A_2
Ca	7200	5000
Sr	1650	1100
Ba	315	220

Wanneer wij nu tenslotte de theoretische waarden gaan vergelijken met de experimenteele, zooals die eenerzijds door andere onderzoekers bepaald zijn en anderzijds uit onze metingen volgen, dan krijgen we het onderstaand overzicht :

A_1/A_2 Element	Theoretisch	Andere onderzoekers	Intensiteitsmetingen
Ca	75000	79000	5000
Zn	13500	15000	
Sr	3700	3700	1100
Cd	1290	1300	
Ba	325	300	220
Hg	100	97	

Uit deze tabel blijkt dus, dat de met behulp van anomale dispersie en absorbtie gevonden resultaten beter met de theorie overeenstemmen dan men zou mogen verwachten, in aanmerking genomen de onzekerheden zoowel in deze metingen als in de theoretische waarden.

De uit de intensiteitsmetingen afgeleide getallen zijn alle te laag en de afwijkingen liggen ver buiten de meetfouten. Men zou ge-

neigd kunnen zijn dit aan zelfabsorbtie toe te schrijven. Doch dit lijkt ons zeer onwaarschijnlijk, gelet op de resultaten van § 7. Een andere mogelijkheid zou nog kunnen liggen in de temperatuurcorrectie, doch ook deze is met zorg bepaald en door de metingen in den wisselstroomboog gecontroleerd.

Voorloopig kunnen wij dus nog geen verklaring geven van de afwijkingen tusschen de theorie en onze metingen. De theoretische waarden zijn zeker nog niet als vaststaand te beschouwen. Het zou daarom wenschelijk zijn om eenerzijds de theorie uit te bouwen, anderzijds de intensiteitsmetingen voort te zetten aan *Hg*, *Cd*, *Zn* en *Mg*.

SAMENVATTING.

Gemeten werd de intensiteitsverhouding van de lijnen $2P-1S$ (resonantielij) en $2p_2-1S$ (intercombinatielij) in het boogspectrum van *Ca*, *Sr* en *Ba*. Het spectrum werd verkregen in een gewonen koolboog, waarvan de anode gevuld was met een mengsel van het te onderzoeken metaalchloride en *NaCl* of *KCl*.

Eerst werd de invloed van booglengte, stroomsterkte en plaats in den boog op de verhouding onderzocht, deze bleken geen belangrijke rol te spelen (blz. 16—23).

Bij de definitieve metingen werden genoemde grootheden zooveel mogelijk constant gehouden en alleen de concentratie verminderd tot de uiterste grens, die, in verband met den continuen grond op de plaats van de lijn $2p_2-1S$, mogelijk was (blz. 33). Door deze verkleining van de concentratie werd de zelfabsorbtie verminderd. Het verband tusschen de logarithe van de verhouding der lijnen en de concentratie van het metaal in den boog bleek lineair te zijn (blz. 35). Door extrapolatie werd de limietwaarde bij concentratie 0 bepaald en de volgende waarden gevonden :

$$\text{Ca } \frac{I_{4227}}{I_{6573}} = 520, \text{ Sr } \frac{I_{4607}}{I_{6893}} = 220, \text{ Ba } \frac{I_{5536}}{I_{7911}} = 68 \text{ (blz. 37).}$$

Bij deze metingen werd de sterke resonantielij verzwakt door een stel achter elkaar geplaatste glasfilters, die met behulp van stroomsterktevariatie van de standaardlamp in de opstelling geijkt werden (blz. 8—12).

De vrij groote onderlinge verschillen der meetresultaten konden verklaard worden uit temperatuur- en concentratievariaties in den boog (blz. 45—52).

Ter contrôle van de zelfabsorbtie werd de *Ca*-resonantielij gefotografeerd in de 2^e orde van het groote rooster van het Fysisch Laboratorium en uit den lijnvorm bij afnemende concentratie de zelfabsorbtie geschat op $\pm 20\%$ bij de kleinste door ons gebruikte concentratie (blz. 52—55).

Bepaald werd de temperatuur in de gebruikte bogen met behulp

van de CN-banden-koppen op 5100° voor het geval van *Sr* en *Ba* en op 4300° voor *Ca* (blz. 28—32).

Hieruit werd de correctiefactor voor de BOLTZMANN-verdeeling der energieniveau's berekend en de gemeten verhouding hiervoor gecorrigeerd.

De gecorrigeerde waarden zijn dan voor *Ca*, *Sr* en *Ba* resp. 7200, 1650 en 315 (blz. 37).

Ter controle van de BOLTZMANN-verdeeling werden metingen verricht in een wisselstroomboog en wel werd eerst de temperatuur bepaald als functie van de phase en daarna in verschillende phasen, dus bij verschillende temperaturen, de verhouding der lijnen gemeten voor *Ca* en *Sr* (blz. 55—64). Na correctie voor de temperatuur bleken de verhoudingen binnen de meetfouten overeen te stemmen.

De verhouding der overgangswaarschijnlijkheden der lijnen werd theoretisch berekend (blz. 65—73) en een overzicht gegeven van de door andere onderzoekers hiervoor gevonden waarden (blz. 73—76).

Ook uit de intensiteitsverhouding der lijnen is de verhouding der overgangswaarschijnlijkheden te bepalen. De overeenstemming van de aldus verkregen verhoudingen met de theoretische getallen bleek vrij slecht te zijn, doch hierbij dient opgemerkt te worden, dat de laatste tamelijk onzeker zijn (blz. 76—78).

ZUSAMMENFASSUNG.

Gemessen wurde das Intensitätsverhältnis der Linien $2P-1S$ (Resonanzlinie) und $2p_2-1S$ (Intercombinationslinie) im Bogenspectrum von *Ca*, *Sr* und *Ba*.

Das Spectrum wurde erhalten in einem gewöhnlichen Kohlebogen, dessen Anode mit einer Mischung von $SrCl_2$ (bzw. $CaCl_2$, $BaCl_2$) und $NaCl$ (oder KCl) gefüllt war.

Zuerst wurde der Einfluss der Bogenlänge, der Stromstärke und des Ortes der Emission im Bogen auf das Verhältnis geprüft, und es stellte sich heraus, dass diese keine wesentliche Rolle spielten (S. 16—23).

Bei den definitiven Messungen wurden diese Grössen möglichst constant gehalten und nur die Konzentration des Salzes bis zu der äussersten Grenze verringert, die, wegen des kontinuierlichen Grundes an der Stelle der Linie $2p_2-1S$, erreichbar war (S. 33).

Durch diese Verringerung der Konzentration wurde die Selbstabsorption geschwächt. Der Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Verhältnisses der Linien und der Konzentration des Metalles im Bogen, war linear (S. 35).

Durch Extrapolation wurde der Grenzwert für die Konzentration 0 bestimmt und es wurden die folgenden Werte gefunden: (S. 37)

$$Ca : \frac{I_{4227}}{I_{6573}} = 520$$

$$Sr : \frac{I_{4607}}{I_{6893}} = 220$$

$$Ba : \frac{I_{5536}}{I_{7911}} = 68$$

Bei den Messungen wurde die starke Resonanzlinie durch einige hintereinandergestellte Glasfilter geschwächt, die mittels Stromstärkevariation der Normallampe in der Aufstellung geeicht worden waren (S. 8—12).

Die ziemlich grossen Unterschiede in den Messergebnissen konnten durch Temperatur- und Konzentrationsschwankungen im Bogen erklärt werden (S. 45—52).

Um die Grösse der Selbstabsorption zu prüfen, wurde die Ca-Resonanzlinie in der zweiten Ordnung des grossen Gitters des Physikalischen Instituts fotografiert und aus der Gestalt der Linie bei abnehmender Konzentration die Selbstabsorption für die kleinste von uns benutzte Konzentration auf 20% geschätzt (S. 52—55).

Die Temperatur im benutzten Bogen wurde mittels der Zyanbandeköpfe für Strontium und Barium zu 5100° und für Calcium zu 4300° bestimmt (S. 28—32).

Aus diesen Daten wurde der Korrectionsfactor für die BOLTZMANNsche Verteilung der Energieniveau's berechnet und das gemessene Verhältnis hiernach korrigiert. Die korrigierten Werte sind dann für Ca, Sr und Ba bzw. 7200, 1650, 315 (S. 37).

Zur Prüfung der BOLTZMANNschen Verteilung wurden Messungen in einem Wechselstrombogen ausgeführt und zwar wurde die Temperatur als Funktion der Phase bestimmt und danach in verschiedenen Phasen, also bei verschiedenen Temperaturen, das Verhältnis der Linien für Ca und Sr gemessen (S. 55—64). Nach Temperaturkorrection ergab sich Übereinstimmung zwischen der Verhältnisse, innerhalb der Messfehler.

Schliesslich wurde das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten theoretisch berechnet (S. 65—73) und ein Überblick der von anderen Forschern bestimmten Werte gegeben (S. 73—76).

Auch aus dem Intensitätsverhältnis der Linien kann das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet werden. Die Übereinstimmung der so erhaltenen Werte mit den theoretischen Zahlen war ziemlich schlecht, aber die letzteren sind auch noch sehr unsicher (S. 76—78).

LITTERATUUROVERZICHT.

- 1) W. HEISENBERG, ZS. für Phys., **38**, 411, 1926.
 - 2) ORNSTEIN, MOLL und BURGER, Objektive Spectralphotometrie Braunschweig 1932.
 - 3) H. C. VAN ALPHEN, Stralingsmeting aan Wolframlampen, Dissertatie, Utrecht.
 - 4) W. BLEEKER, ZS. für Phys., **63**, 760, 1930.
 - 5) L. S. ORNSTEIN en H. BRINKMAN, Proc. Koninklijke Akademie, Amsterdam, **34**, 4, 1931.
 - 6) L. S. ORNSTEIN, H. BRINKMAN en A. BEUNES, ZS. für Phys., **77**, 72, 1932.
 - 7) KOOPMANS, Proc. Koninklijke Akademie, Amsterdam, **34**, 1099, 1931.
 - 8) W. KAST, ZS. für Phys., **79**, 731, 1932.
 - 9) MINKOWSKI, ZS. für Phys. **63**, 188, 1930.
 - 10) Dr. VAN CITTERT, ZS. für Phys., **65**, 547, 1930.
 - 11) J. WOUDE, ZS. für Phys., **79**, 511, 1932.
 - 12) L. S. ORNSTEIN, H. BRINKMAN en D. VERMEULEN, Proc. Koninklijke Akademie, Amsterdam, **34**, 6, 1931.
 - 13) RICHTER, ZS. für Phys., **81**, 539, 1933.
 - 14) H. C. WOLFE, Phys. Rev., **41**, 4, 1932.
 - 15) H. A. KRAMERS, Proc. Koninklijke Akademie, Amsterdam, **33**, 9, 1930 en **34**, 7, 1931.
 - 16) H. C. BRINKMAN, Zur Quantenmechanik der Multipolstrahlung, dissertatie, Utrecht.
 - 17) CONDON, Phys. Rev., **36**, 1121, 1930.
 - 18) D. S. ROSCHDESTWENSKY, Trans. Opt. Inst., Leningrad, **2**, 13, 1921.
 - 19) W. HEISENBERG en H. A. KRAMERS, ZS. für Phys., **31**, 681, 1925.
 - 20) W. KUHN, Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab., **7**, 12, 1926.
 - 21) EGERTON, Phil. Mag., **33**, 33, 1915.
H. BRAUNE, ZS. Anorg. Ch., **111**, 109, 1920.
 - 22) M. ZEMANSKY, ZS. für Phys., **72**, 587, 1931.
 - 23) W. K. PROKOFJEW, ZS. für Phys., **50**, 701, 1928.
 - 24) FILIPPOV, Phys. ZS. d. U.S.S.R., **1**, 289, 1932.
 - 25) CH. FÜCHTBAUER, G. JOOS, O. DINCKELACKER, Ann. d. Phys., **71**, 204, 1923.
 - 26) G. WOLFSOHN, ZS. für Phys., **83**, 234, 1933.
-

STELLINGEN

I.

Uit de verbreding van de spectraallijnen in een boog kan men besluiten, dat de concentratie der ionen en electronen bij de electroden vele malen grooter is dan in de zuil der ontlading.

Ten onrechte meent men uit deze verbreding den potentiaalgradiënt in den kathode- en anodeval te kunnen bepalen.

NAGAOKA and SUGIURA, *Jap. Journ. of Phys.*, **3**, 45, 1924.

II.

De ijking van de schaal der FLASH-lijnen in „aantallen oscillatoren” is veel minder betrouwbaar dan de analoge ijking voor de FRAUNHOFER-lijnen.

H. N. RUSSELL, W. S. ADAMS, C. MOORE, *Ap. J.*, **68**, 1, 1928.

S. A. MITCHELL, E. T. WILLIAMS, *Ap. J.*, 1933.

III.

Ten onrechte meent SCHAEFER uit zijn metingen te mogen besluiten, dat de splitsing van de RAMAN-frequentie 1540 bij CCl_4 veroorzaakt wordt door een asymmetrie van het C-atoom.

CL. SCHAEFER, *Zs. f. Phys.*, **60**, 586, 1930.

CL. SCHAEFER und R. KERN, *Zs. f. Phys.*, **78**, 609, 1932.

IV.

Het verdient aanbeveling bij intensiteitsmetingen eens een proef te nemen met het gebruik van fijnkorrelontwikkelaar.

V.

De redenen, die Dr. A. NARATH aangeeft om te betoogen, dat de microfotometer voor het bepalen van zwartingen minder geschikt zou zijn dan de GOLDBERG-densograaf, zijn niet overtuigend.

Dr. A. NARATH, Die Kinotechnik, 22, 363, 1933.

VI.

De berekening van W. PROKOFJEW van de verhouding der overgangswaarschijnlijkheden van de lijnen $2P-1S$ en $2p_2-1S$ voor *Ca*, *Sr* en *Ba* uit de tripletsplitsing en de singulet-tripletsplitsing, is theoretisch te onnauwkeurig.

W. PROKOFJEW, Zs. f. Phys., 50, 701, 1928.

VII.

Bij intensiteitsmetingen van ver uit elkaar gelegen lijnen, dient de voorkeur gegeven te worden aan de oppervlakte-intensiteit boven de top-intensiteit.

VIII.

Tegen de meting en berekening van de dempingsconstante voor sommige Neonlijnen, zooals dat door W. SCHÜTZ en H. SCHILLBACH gedaan is, zijn bezwaren in te brengen.

W. SCHÜTZ, Ann. der Phys., 18, 705, 1933.

H. SCHILLBACH, Ann. der Phys., 18, 721, 1933.

IX.

De methode van bewijsvoering, waarbij uitsluitend gebruik gemaakt wordt van betrekkelijk elementaire middelen, zooals dat door E. LANDAU geschiedt bij het bewijs van de stellingen van JENTZSCH en FATOU, is in vele gevallen nadeelig voor de overzichtelijkheid en elegantie van het bewijs en dient, daar waar krachtiger hulpmiddelen ter beschikking staan, te worden vermeden.

E. LANDAU, Darstellung und Begründung einiger neuerer Ergebnisse der Funktionentheorie.

U
19