



Absolute intensiteitsmetingen in alkalispectra

<https://hdl.handle.net/1874/323110>

~~Agur 1927 1937~~

1937

ABSOLUTE INTENSITEITSMETINGEN
IN ALKALISPECTRA

J. H. HEIËRMAN

recht

J. H. HEIËRMAN
NTH. MATTHAEUSLAAN 52BIS
UTRECHT

ABSOLUTE INTENSITÄTSMETUNGEN
IN ALKALISPECTRA

ABSOLUTE INTENSITEITSMETINGEN IN ALKALISPECTRA

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
DR. W. E. RINGER, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT
DER GENEESKUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DE
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BE-
DENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN
NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN
OP MAANDAG 7 JUNI 1937,
DES NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

JOHAN HERMAN HEIËRMAN

GEBOREN TE WEESP



1937

DRIUKKERIJ Fa. SCHOTANUS & JENS — UTRECHT

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK UTRECHT



3494 9499

GOVERNMENT PRINTING OFFICE
WASHINGTON, D. C.

1917

THE NATIONAL BUREAU OF STANDARDS
WASHINGTON, D. C.
1917



1917

Aan mijn Ouders

PROMOTOR Prof. Dr. L. S. ORNSTEIN

INLEIDING

In dit proefschrift wordt beschreven, hoe door fotografische intensiteitsmetingen in de vlamspectra van kalium, rubidium en caesium overgangswaarschijnlijkheden in absolute maat bepaald werden. Hierbij werden de absolute metingen verricht volgens de methode van Van der Held¹⁾. Het bleek mogelijk, de sterkten van de resonantielijnen van kalium te meten en tevens de sterkten van eenige lijnen der scherpe en diffuse nevenseriën van kalium, rubidium en caesium te bepalen.

Ter vergelijking met de theoretische waarden stonden voor kalium de door Coenen en Kramers²⁾ berekende sterkten in de diffuse reeks ter beschikking.

Hier volge eerst een overzicht van de gebruikte methoden.

Bij een overgang van het n^{de} naar het m^{de} niveau is de intensiteit van de uitgezonden spectraallijn gegeven door:

$$Q = N_n A_m^n h \nu_{nm} \dots \dots \dots (1)$$

per vol.el., waarin N_n de concentratie van de zich op het n^{de} niveau bevindende atomen is; A_m^n de Einsteinsche overgangswaarschijnlijkheid en ν_{nm} de frequentie van het uitgezonden licht.

De fractie $\frac{N_n}{N_0}$ der atomen op het n^{de} niveau, t.o.v. de totaalconcentratie wordt gegeven door:

¹⁾ L. S. Ornstein und E. F. M. van der Held. *Ann. d. Ph.* 85; 953; 1928. E. F. M. van der Held. *Dissertatie Utrecht* 1932.

²⁾ P. A. Coenen und H. A. Kramers. *Physica* III; 341; 1936.

$$\frac{N_n}{N_0} = \frac{g_n e^{-\frac{E_n}{KT}}}{\sum_n g_n e^{-\frac{E_n}{KT}}} \dots \dots \dots (2)$$

waarin g_n het statistische gewicht van de n^{de} toestand voorstelt. De toepassing dezer formule leert N_n kennen voor de gevallen, waar men met een Boltzmannstraler ¹⁾ te doen heeft.

Is het lichtende gas, waaraan de aanslagenergieën ontleend worden, een vlamgas, dan is het plausibel dat de bezetting over de niveau's bepaald wordt door de temperatuur van het gas en in dit geval wordt:

$$Q = N_0 A_{nm} g_n \frac{e^{-\frac{E_n}{KT}}}{\sum_n g_n e^{-\frac{E_n}{KT}}} h \nu_{nm} \dots \dots \dots (3)$$

Volgens deze betrekking vereischt de bepaling van relatieve overgangswaarschijnlijkheden dus een meting van de relatieve intensiteiten der betreffende spectraallijnen en een temperatuurbepaling.

Van een aantal nevenserielijnen in de spectra van kalium, rubidium en caesium werden zoo relatieve waarden van de overgangswaarschijnlijkheden bepaald. In hoofdstuk I worden deze metingen vermeld.

Voor de meting van absolute overgangswaarschijnlijkheden dient de uitgezonden energie in absolute maat te worden gemeten, terwijl nu tevens een concentratiebepaling noodig is.

Bij emissiemetingen is de intensiteitsmeting betrekkelijk eenvoudig. Echter levert de concentratiemeting groote moeilijkheden op. Deze doen zich niet voor bij absorptiemetingen; echter is hier de energiemeting experimenteel moeilijker en

¹⁾ L. S. Ornstein und H. Brinkman. Physica I; 797; 1934.

wel in die mate, dat tot emissiemetingen besloten werd. Hierdoor was het noodzakelijk om in de eerste plaats aandacht te schenken aan de concentratiebepaling.

In hoofdstuk II is vermeld, hoe door emissie- en concentratiemetingen aan kaliumzouten de overgangswaarschijnlijkheden van de resonantielijnen $\lambda = 7665 \text{ \AA}$ en $\lambda = 7699 \text{ \AA}$ bepaald zijn.

Is eenmaal voor één overgang de overgangswaarschijnlijkheden bepaald, dan leert (3) ons, dat absolute waarden van A voor andere overgangen door relatieve intensiteitsmetingen bepaald kunnen worden. Bij de gemeten int. verh. $\frac{Q_1}{Q_2}$ van twee spectraallijnen, afkomstig van hetzelfde, of van twee verschillende elementen in de vlam, vinden we n.l.:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{N_{O_1}}{N_{O_2}} \frac{A_1 g_1}{A_2 g_2} \frac{e^{-\frac{E_1}{KT}}}{e^{-\frac{E_2}{KT}}} \frac{\sum g_2 e^{-\frac{E_2}{KT}}}{\sum g_1 e^{-\frac{E_1}{KT}}} \frac{\nu_1}{\nu_2} \dots \dots \dots (4)$$

Hierin zijn de overgangsindices gemakshalve weggelaten.

a. Ingeval we met twee lijnen van één element te doen hebben vereenvoudigt (4) zich tot:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{A_1 g_1}{A_2 g_2} e^{-\frac{E_1-E_2}{KT}} \frac{\nu_1}{\nu_2} \dots \dots \dots (5)$$

en de absolute waarde van $A_2 g_2$ is bij bekende temperatuur T en gemeten $\frac{Q_1}{Q_2}$ direct te berekenen uit $A_1 g_1$.

In hoofdstuk III wordt beschreven, hoe volgens dit principe de in hoofdstuk I vermelde relatieve overgangswaarschijnlijkheden van K aan de absolute waarden voor de K -resonantielijnen zijn aangesloten.

b. Ingeval Q_1 en Q_2 van twee verschillende elementen in de vlam afkomstig zijn, mogen we voor beide dezelfde Boltzmann-temperatuur aannemen.

Geverifieerd dient te worden, in hoeverre de verhouding der toestandssommen (de sommatie over n in de noemer van (3)), van de beide elementen als bekend kan worden ondersteld.

Tenslotte vereischt het geval *b* de bepaling der concentratieverhouding $\frac{N_{O_1}}{N_{O_2}}$.

In hoofdstuk IV zullen deze problemen nader aan de orde gesteld worden. Daar zullen dan de experimenten vermeld worden, die het mogelijk maakten om de relatieve o.w. van Rb en Cs, waarvan de meting in hoofdstuk I vermeld werd, tot absolute waarden te herleiden door aansluiting aan de absolute waarden der K-lijnen.

Bij alle metingen werd gesteund op de temperatuurbepaling door omkeering.

Sedert de ontwikkeling van de quantenmechanica is het mogelijk geworden, om theoretisch overgangswaarschijnlijkheden van lijnen te berekenen. Helaas zijn de resultaten voor de alkali-nevenseriën nog schaarsch. Zooals boven reeds vermeld werd, is er één geval, waarin het mogelijk was de hierbeschreven resultaten aan de theorie te toetsen.

Volledigheidshalve zij in hoofdstuk V een kort overzicht gegeven van de te volgen weg bij de berekening van overgangswaarschijnlijkheden. Na eenige algemeene beschouwingen volgt dan nog een vergelijking met de theorie, wat het algemeen verloop in een serie betreft.

HOOFDSTUK I.

RELATIEVE METINGEN IN DE SPECTRA VAN KALIUM, RUBIDIUM EN CAESIUM

§ 1. Meetmethode ¹⁾.

Bij alle metingen werd gebruik gemaakt van een acetyleen-luchtvlam. Een geschikte brander voor een dergelijk gasmengsel stond niet ter beschikking en moest dus geconstrueerd worden.

Het zeer explosieve gasmengsel kan wegens het inslaggevaar niet in een Bunsenbrander verbrand worden. Dit gevaar is veel geringer bij Mekerbranders en het principe, dat ten grondslag ligt aan de constructie van de gebruikte brander, is dan ook hieraan ontleend. Bij de Mekerbrander stroomden de te verbranden gassen door een systeem van verticale kanalen en de koeling die hierbij optreedt, is voldoende, om het inslaan te voorkomen. De brander werd geheel uit messing vervaardigd. In figuur 1 is een dwarsdoorsnede en een bovenaanzicht weergegeven. De brander bestaat uit een ringvormige doos M, waarin het acetyleen-luchtmengsel door vier kanalen binnenkomt.

Het verlengde van de doos M bestaat uit een dikwandige

¹⁾ Een kort overzicht van de metingen in het kaliumspectrum werd reeds gepubliceerd: E. F. M. van der Held und J. H. Heijerman. *Physica* II; 71; 1935; III; 31; 1936.

Ik wil Dr. van der Held op deze plaats nogmaals danken voor de leiding die hij aan dit werk gaf.

buis, waarin 24 fijne kanalen van 0,8 mm ϕ en 8 mm lengte geboord zijn. Door deze kanalen treedt het gasmengsel naar buiten. De doos M dient om een volledige menging van het gasmengsel te garandeeren.

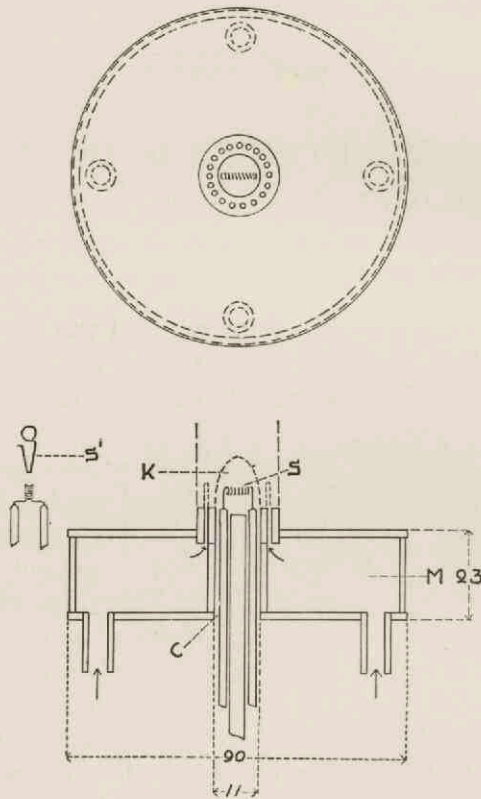


Fig. 1.
Acetyleen-lucht-brander.

Door deze constructie verkrijgt men een cilindervormige vlam, die over een hoogte van ca. 10 cm zeer rustig is.

Door het middenkanaal C zuigt de vlam lucht aan, zoodat de vlam zich boven dit kanaal bij K kegelvormig sluit. Deze

ruimte werd gebruikt voor de toevoer van de zouten, die de vlam moesten kleuren.

De benodigde lucht werd geleverd door een roterende luchtpomp van Gaede. Teneinde stooten te vermijden werd de lucht door een paar groote flesschen gevoerd, waarna de lucht een regelbaar lek passeerde, waarmede de toe te voeren hoeveelheid geregeld werd. Een watermanometer op een tweede zijbuis maakte het mogelijk, steeds op eenzelfde lucht-aanvoer af te regelen. De toevoer van het acetylene-gas was voldoende te regelen met het reduceerventiel van de acetyleenbombe.

Ter contrôle op de acetyleenaanvoer passeerde het acetyleen een rotameter. Alle opnamen werden gemaakt met dezelfde verhouding van het acetyleen-luchtmengsel. Later bleek, dat bij een verandering dezer verhouding binnen vrij ruime grenzen wel de vorm van de vlam belangrijk veranderde, doch de temperatuur bleek hiervoor weinig gevoelig te zijn.

De verhouding acetyleen-lucht werd zoo gekozen, dat vrijwel geen vrije zuurstof in de vlam aanwezig was. Dit was te constateeren aan het feit, dat de kleine explosie-kegeltjes, de grens van de z.g. eerste verbrandingszône, nog juist even lichtende toppen vertoonden. Het verdere deel van de tweede zône was nog geheel kleurloos. Bij deze toestand is de vlam het rustigst, terwijl het voor de absolute metingen noodzakelijk was, de zuurstofconcentratie zoo laag mogelijk te houden. Dit wordt in hoofdstuk II nog nader besproken.

Zooals boven reeds werd aangegeven, werd het zout ter plaatse van de kegelvormige ruimte K in de vlam gevoerd. Bij de relatieve metingen diende hiertoe een platina spiraal, in de figuur aangegeven bij S. Deze bestond uit een aantal windingen platinadraad van 0.3 mm ϕ . De uiteinden waren met zilver gesoldeerd in twee messingen pootjes, die door het kanaal C gevoerd waren en onder de brander met voorweerstand aangesloten waren aan 10 Volt wisselstroom. De te gebruiken zouten: KJ; KCl; RbCl en CsCl werden in de spiraal gesmolten en het was nu door gloeien van de spiraal mogelijk

om een zeer constante verdamping van het zout te bereiken. De reeds genoemde luchtstroom door het kanaal C hielp mee, om het zout centraal in de vlam te krijgen, zoodat alleen het midden van de vlam gekleurd werd.

Door variatie van de stroom door de spiraal bleek het mogelijk, de concentratie van het zout in de vlam binnen zeer wijde grenzen te varieeren. Reeds hier zij vermeld, dat het zoo mogelijk was, tot concentraties te komen van 1 mgr. per uur, waarbij de aanvoer nog steeds regelbaar was en dus ook constant te houden.

Gedurende de opnamen werd met behulp van geschikte glasfilters visueel de concentratie ongeveer constant gehouden.

Temperatuurbepaling.

Zooals gebruikelijk is bij vlammen, geschiedde de temperatuurbepaling volgens de „omkeermethode”¹⁾.

Voor de meting der omkeertemperatuur werd het resonantiedoublet van Na gebruikt. Bij deze temperatuurbepaling bleek nu, dat men gemakkelijk een fout in de temperatuur kan maken, indien de lamp, die het continue spectrum levert, waarin de omkeering geconstateerd moet worden, zoo dicht bij de sterk stralende vlam geplaatst wordt, dat door instraling van de vlam op het bandje een aanzienlijke temperatuursverhooging hiervan optreedt. Teneinde dit effect te achterhalen werd bij een temperatuurbepaling, tijdens het instellen van de stroom op verdwijnen van de spectraallijn, tevens met een Holborn-Kurlbaum-pyrometer de temperatuur van de band gemeten *). Deze bleek 11° hooger te zijn dan de ijking aangaf. Werde de vlam uitgedaan, dan daalde de temperatuur van de lamp met dit bedrag. Tijdens de relatieve metingen aan de kalium-nevenseriën volgens de op pag. 13 e.v. beschreven

¹⁾ H. Kohn. Phys. Zs. 29; 49; 1928 e.v.

*) Dr. J. J. Zaalberg van Zelst voerde deze contrôlemetingen tijdens de temperatuurbepaling uit, waarvoor ik gaarne hier mijn dank betuig.

methode werd eenige malen de temperatuur bepaald en achter-eenvolgens gevonden:

$T = 2493^{\circ}; 2493^{\circ}; 2500^{\circ}$, gemiddeld 2495° K.

Gedurende de later uitgevoerde relatieve metingen aan Rb en Cs werd uit nog twee bepalingen gevonden 2508° resp. 2497° , zoodat de Boltzmannbezettingen voor deze metingen berekend werden voor een temperatuur van 2503° K.

Hieruit blijkt dus, dat de temperatuur van de vlam zeer reproduceerbaar was, zoodat het niet noodig was, bij elke opname opnieuw de temperatuur te bepalen.

Bij de later eenigszins gewijzigde methoden van inbrengen van de zouten bleek de temperatuur nog iets hooger te zijn. Hierop wordt in de volgende hoofdstukken nog teruggekomen.

Bij de opnamen werd de vlam afgebeeld op de spleet van een Fuess spectrograaf met opening 1 : 6 en een dispersie van $104 \text{ \AA} / \text{mm}$ bij 7000 \AA en $32.8 \text{ \AA} / \text{mm}$ bij 5000 \AA . De vulling der spectrograaf werd zoo groot mogelijk gekozen, om de in sommige gevallen reeds vrij lange belichtingstijden zoo kort mogelijk te houden. Het oplossend vermogen was voldoende om alle voor meting in aanmerking komende lijnen te scheiden.

Voor alle relatieve metingen werden Ilford Hypersensitive Panchromatic platen gebruikt.

Door middel van vergelijking met zwartingsmerken, verkregen met de gebruikelijke methode der stroomsterktevariatie van een geijkte bandlamp, werd de intensiteitsverdeling van elke lijn bepaald. Hiertoe werden de microfotometerkrommen met het apparaat van Wouda omgezet in intensiteitskrommen. De oppervlakken dezer lijnen geven de relatieve intensiteiten. Bij de kaliummetingen werd voor elke lijn een afzonderlijke zwartingskromme geconstrueerd. Daar bij Rb en Cs de lijnen in enkele gebieden zeer dicht opeen liggen, werd hier een verkorte methode aangewend. Bij een beperkt aantal golflengten werden de zwartingsmerken doorgefotometreerd. Daarna werd een schaar van krommen geconstrueerd, die voor elke stroomsterkte de zwarting op de plaat als functie van de golflengte aangaven. Uit deze krommen werden nu de zwartingen afge-

lezen bij eenige golflengten nabij die van een groep te meten lijnen. Bij deze gekozen golflengten werden zwartingskrommen geconstrueerd, waarop de intensiteiten der betreffende groep gemeten werden. Deze intensiteiten werden vervolgens gecorrigeerd voor de verschillen der zwarting, energie en dispersie tusschen de gekozen golflengte en die van de gemeten lijnen. Deze correcties bedroegen samen nooit meer dan ca. 10 %, zoodat de bij deze methode gemaakte fouten zeer gering waren. De methode had het groote voordeel, dat het zeer omvangrijke werk van het construeeren van een zwartingskromme voor elke lijn vervallen kon, hetgeen een aanzienlijke werkbeparing gaf. Alleen voor geïsoleerd liggende lijnen werden individueele zwartingskrommen geconstrueerd.

De kaliummetingen werden uitgevoerd met KJ, terwijl bij rubidium en caesium het chloride gebruikt werd. Bij een poging om het opnamewerk nog te versnellen, door een mengsel van RbCl en CsCl in de spiraal te smelten en de spectra gezamenlijk op te nemen, bleek, dat de lijnen elkander dan aanzienlijk stoorden, zoodat deze methode weer verlaten werd.

§ 2. Relatieve overgangswaarschijnlijkheden van kalium.

Uit een aantal opnamen werden de relatieve waarden van Ag voor eenige lijnen in de scherpe en de diffuse serie van kalium bepaald. Na aansluiting op elkaar, werden de gemiddelde waarden berekend. In tabel 1 worden deze onder $A_{g,rel}$ gegeven.

De lijn $\lambda = 6965 \text{ \AA}$ van de diffuse reeks was buitengewoon zwak en verhief zich ternauwernood uit de continue ondergrond, die bij al deze opnamen aanwezig was, zoodat de meetnauwkeurigheid bij deze lijn kleiner was dan bij de volgende termen in de serie. Aan het eind van de serie konden de intensiteiten eveneens slechts met een geringe nauwkeurigheid bepaald worden. Hierbij stoorde de structuur van de continue ondergrond.

Tabel 1
KALIUM

| Term | λ | $A_{g,rel.}$ | Term | λ | $A_{g,rel.}$ |
|---------------------------------------|-----------|--------------|---------------------------------------|-----------|--------------|
| Scherpe nevenerie | | | | | |
| 4 $^2P^0_{3/2}$ — 6 $^2S_{1/2}$ | 6939 | 220 | 4 $^2P^0_{1/2}$ — 6 $^2S_{1/2}$ | 6911 | 118 |
| 4 $^2P^0_{3/2}$ — 7 $^2S_{1/2}$ | 5802 | 101 | 4 $^2P^0_{1/2}$ — 7 $^2S_{1/2}$ | 5783 | 49.7 |
| 4 $^2P^0_{3/2}$ — 8 $^2S_{1/2}$ | 5339 | 47.6 | 4 $^2P^0_{1/2}$ — 8 $^2S_{1/2}$ | 5323 | 24.4 |
| 4 $^2P^0_{3/2}$ — 9 $^2S_{1/2}$ | 5099 | 23.3 | 4 $^2P^0_{1/2}$ — 9 $^2S_{1/2}$ | 5084 | 11.9 |
| 4 $^2P^0_{3/2}$ — 10 $^2S_{1/2}$ | 4956 | 12.4 | 4 $^2P^0_{1/2}$ — 10 $^2S_{1/2}$ | 4941 | 6.8 |
| 4 $^2P^0_{3/2}$ — 11 $^2S_{1/2}$ | 4863 | 10.5 | 4 $^2P^0_{1/2}$ — 11 $^2S_{1/2}$ | 4849 | 5.6 |
| 4 $^2P^0_{3/2}$ — 12 $^2S_{1/2}$ | 4800 | 6.6 | 4 $^2P^0_{1/2}$ — 12 $^2S_{1/2}$ | 4786 | 3.3 |
| Diffuse nevenerie | | | | | |
| 4 $^2P^0_{3/2}$ — 4 $^2D_{3/2; 5/2}$ | 6965 | 1.26 | 4 $^2P^0_{1/2}$ — 4 $^2D_{3/2; 5/2}$ | 6936 | — |
| 4 $^2P^0_{3/2}$ — 5 $^2D_{3/2; 5/2}$ | 5832 | 45.2 | 4 $^2P^0_{1/2}$ — 5 $^2D_{3/2; 5/2}$ | 5813 | 20.5 |
| 4 $^2P^0_{3/2}$ — 6 $^2D_{3/2; 5/2}$ | 5360 | 64.1 | 4 $^2P^0_{1/2}$ — 6 $^2D_{3/2; 5/2}$ | 5343 | 30.0 |
| 4 $^2P^0_{3/2}$ — 7 $^2D_{3/2; 5/2}$ | 5113 | 37.4 | 4 $^2P^0_{1/2}$ — 7 $^2D_{3/2; 5/2}$ | 5098 | 17.8 |
| 4 $^2P^0_{3/2}$ — 8 $^2D_{3/2; 5/2}$ | 4966 | 24.8 | 4 $^2P^0_{1/2}$ — 8 $^2D_{3/2; 5/2}$ | 4952 | 11.3 |
| 4 $^2P^0_{3/2}$ — 9 $^2D_{3/2; 5/2}$ | 4869 | 22.4 | 4 $^2P^0_{1/2}$ — 9 $^2D_{3/2; 5/2}$ | 4856 | 12.6 |
| 4 $^2P^0_{3/2}$ — 10 $^2D_{3/2; 5/2}$ | 4805 | 15.3 | 4 $^2P^0_{1/2}$ — 10 $^2D_{3/2; 5/2}$ | 4791 | 6.6 |

Aangezien in hoofdstuk III beschreven wordt, hoe deze relatieve waarden van A_g tot absolute werden herleid en deze absolute waarden daar in figuur werden gebracht, worden figuren hier achterwege gelaten.

§ 3. Relatieve overgangswaarschijnlijkheden van rubidium en caesium.

De relatieve waarden der overgangswaarschijnlijkheden van rubidium en caesium werden aanvankelijk bepaald uit een aantal opnamen van elk element afzonderlijk. Uit de in hoofdstuk IV te beschrijven metingen volgden echter ook nog een aantal relatieve intensiteiten, zoodat de resultaten, zooals die in de tabellen 2 en 3 zijn medegedeeld, gemiddelden zijn, waarbij beide groepen resultaten gebruikt zijn.

Tabel 2
RUBIDIUM

| Term | λ | $A_{g_{rel.}}$ | Term | λ | $A_{g_{rel.}}$ |
|----------------------------------|-----------|----------------|---------------------------------|-----------|----------------|
| Scherpe nevenserie | | | | | |
| 5 $^2P^0_{3/2}$ — 8 $^2S_{1/2}$ | 6160 | 41.2 | 5 $^2P^0_{1/2}$ — 8 $^2S_{1/2}$ | 6071 | 20.1 |
| 5 $^2P^0_{3/2}$ — 9 $^2S_{1/2}$ | 5654 | 23.9 | 5 $^2P^0_{1/2}$ — 9 $^2S_{1/2}$ | 5579 | 9.4 |
| Diffuse nevenserie | | | | | |
| 5 $^2P^0_{3/2}$ — 6 $^2D_{5/2}$ | 6299 | 214 | 5 $^2P^0_{1/2}$ — 6 $^2D_{3/2}$ | 6207 | 106.9 |
| 5 $^2P^0_{3/2}$ — 7 $^2D_{5/2}$ | 5724 | 138 | 5 $^2P^0_{1/2}$ — 7 $^2D_{3/2}$ | 5648 | 59.8 |
| 5 $^2P^0_{3/2}$ — 8 $^2D_{5/2}$ | 5432 | 83.6 | 5 $^2P^0_{1/2}$ — 8 $^2D_{3/2}$ | 5363 | 36.5 |
| 5 $^2P^0_{3/2}$ — 9 $^2D_{5/2}$ | 5260 | 50.7 | — | — | — |
| 5 $^2P^0_{3/2}$ — 10 $^2D_{5/2}$ | 5151 | 32.7 | — | — | — |

Tabel 3
 CAESIUM

| Term | λ | $A_{g,rel.}$ | Term | λ | $A_{g,rel.}$ |
|----------------------------------|-----------|--------------|----------------------------------|-----------|--------------|
| Scherpe nevenserie | | | | | |
| 6 $^2P^0_{3/2}$ — 9 $^2S_{1/2}$ | 6355 | 88.9 | — | — | — |
| 6 $^2P^0_{3/2}$ — 10 $^2S_{1/2}$ | 5839 | 58.5 | 6 $^2P^0_{1/2}$ — 10 $^2S_{1/2}$ | 6035 | 99.3 |
| 6 $^2P^0_{3/2}$ — 11 $^2S_{1/2}$ | 5568 | 26.5 | 6 $^2P^0_{1/2}$ — 11 $^2S_{1/2}$ | 5746 | 56.2 |
| 6 $^2P^0_{3/2}$ — 12 $^2S_{1/2}$ | 5404 | 19.3 | 6 $^2P^0_{1/2}$ — 12 $^2S_{1/2}$ | 5574 | 38.5 |
| Diffuse nevenserie | | | | | |
| — | — | — | 6 $^2P^0_{1/2}$ — 7 $^2D_{3/2}$ | 6724 | 1300 |
| 6 $^2P^0_{3/2}$ — 8 $^2D_{5/2}$ | 6213 | 1740 | 6 $^2P^0_{1/2}$ — 8 $^2D_{3/2}$ | 6011 | 779 |
| 6 $^2P^0_{3/2}$ — 9 $^2D_{5/2}$ | 5845 | 749 | 6 $^2P^0_{1/2}$ — 9 $^2D_{3/2}$ | 5664 | 321 |
| 6 $^2P^0_{3/2}$ — 10 $^2D_{5/2}$ | 5635 | 417 | 6 $^2P^0_{1/2}$ — 10 $^2D_{3/2}$ | 5466 | 223 |
| 6 $^2P^0_{3/2}$ — 11 $^2D_{5/2}$ | 5503 | 273 | 6 $^2P^0_{1/2}$ — 11 $^2D_{3/2}$ | 5341 | 127 |
| 6 $^2P^0_{3/2}$ — 12 $^2D_{5/2}$ | 5414 | 182 | 6 $^2P^0_{1/2}$ — 12 $^2D_{3/2}$ | 5257 | 94.3 |
| 6 $^2P^0_{3/2}$ — 13 $^2D_{5/2}$ | 5351 | 127 | 6 $^2P^0_{1/2}$ — 13 $^2D_{3/2}$ | 5199 | 69.6 |
| 6 $^2P^0_{3/2}$ — 14 $^2D_{5/2}$ | 5304 | 89.0 | 6 $^2P^0_{1/2}$ — 14 $^2D_{3/2}$ | 5154 | 41.3 |
| 6 $^2P^0_{3/2}$ — 15 $^2D_{5/2}$ | 5268 | 67.5 | — | — | — |
| 6 $^2P^0_{3/2}$ — 16 $^2D_{5/2}$ | 5239 | 38.4 | — | — | — |
| Fundamentalserie | | | | | |
| — | — | — | 5 $^2D_{3/2}$ — 7 $^2F^0_{5/2}$ | 6825 | 527 |
| 5 $^2D_{5/2}$ — 8 $^2F^0_{7/2}$ | 6629 | 877 | — | — | — |
| 5 $^2D_{5/2}$ — 9 $^2F^0_{7/2}$ | 6473 | 541 | 5 $^2D_{3/2}$ — 9 $^2F^0_{5/2}$ | 6432 | 365 |
| 5 $^2D_{5/2}$ — 10 $^2F^0_{7/2}$ | 6366 | 435 | 5 $^2D_{3/2}$ — 10 $^2F^0_{5/2}$ | 6326 | 292 |
| 5 $^2D_{5/2}$ — 11 $^2F^0_{7/2}$ | 6289 | 278 | 5 $^2D_{3/2}$ — 11 $^2F^0_{5/2}$ | 6250 | 190 |
| 5 $^2D_{5/2}$ — 12 $^2F^0_{7/2}$ | 6231 | 222 | — | — | — |

In hoofdstuk IV wordt beschreven, langs welke weg voor enkele Rb- en Cs-lijnen de absolute waarden van Ag bepaald werden. Daar wordt ook aangegeven, hoe met behulp van deze absolute waarden de relatieve resultaten uit de tabellen 2 en 3 tot absolute waarden werden omgerekend.

HOOFDSTUK II.

ABSOLUTE METINGEN AAN DE KALIUM-RESONANTIELIJNEN

§ 1. Apparatuur en methode.

Uitgaande van de theoretische waarde van de overgangswaarschijnlijkheid van de resonantielijnen berekende Van der Held ¹⁾ het verband tusschen absorptie resp. emissie en concentratie. Als parameter treedt op $a = \frac{\omega^1}{b}$ waarin ω^1 de dempingsconstante van de oscillator en b de halve Doppler-verbredening is. In figuur 5 is voor twee a -waarden dit verband weergegeven door de beide getrokken krommen.

Langs de absis is logaritmisch uitgezet Nf . Hierin is N het aantal emitterende atomen in een balkje met een doorsnede van 1 cm^2 en zijn as in de waarnemingsrichting, gesneden uit het lichtende gas; f is de oscillatorsterkte van de betreffende overgang. De ordinaat is de door deze N atomen geëmitteerde energie, eveneens logaritmisch uitgezet. Blijkt nu uit een aantal metingen bij verschillende concentraties, dat de gevonden experimenteele waarden aan een der theoretische krommen voldoen, dan is in de eerste plaats het bewijs geleverd, dat de theoretische waarde der overgangswaarschijnlijkheid, die de grondslag voor de berekening vormt, de juiste is en tevens geeft de parameterwaarde a , welke de experimenten oplevert, de verhouding van botsingsconstante

¹⁾ E. F. M. van der Held. Zs. f. Ph. 70; 508; 1931.

en Dopplerverbreeding. De betreffende metingen vergen behalve een temperatuurbepaling, een absolute energiemeting, een absolute concentratiemeting en een bepaling van de snelheid van de vlam. Wij willen die achtereenvolgens bespreken.

1. *Energiemeting.*

De aanvankelijk gebruikte optische apparatuur bestond uit een tot spectrograaf verbouwde goniometer met een dispersie van 85 \AA/mm bij 7700 \AA .

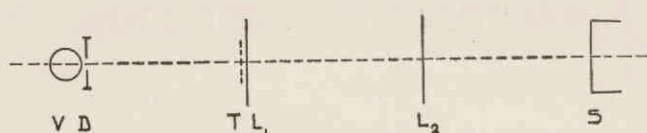


Fig. 2.

Opstelling voor de absolute metingen.

Het licht van de vlam V , welke achter een diafragma D (zie fig. 2) van bekend oppervlak geplaatst is, valt op een fotografische trapverzwakker T welke tegen lens L_1 geplaatst is. Lens L_2 beeldt de trapverzwakker af op de spleet S van de spectrograaf. Lens L_1 concentreert al het op T vallende licht in L_2 . De opstelling is vrij lichtzwak, maar heeft het voordeel, dat het kaliumresonantiedoublet in energietrappen opgenomen wordt. De energietrappen werden fotografisch relatief geijkt, door vergelijking met zwartingsmerken, verkregen door stroomsterktevariatie van een geijkte bandlamp. Teneinde de intensiteiten van de vlamspectra in absolute maat te bepalen, werd na de opnamen der vlamspectra op de plaats van de vlam de vergelijkingslichtbron geplaatst. Hiertoe diende een kaliumlaagspanningsboog^{*}). Deze had twee ringvormige anodes A , en een gloeikathode K (zie fig. 3). Deze lamp werd juist zoo achter het diafragma D geplaatst, dat het diafragma

^{*}) Deze werd aan het Laboratorium door de firma Philips welwillend ter beschikking gesteld.

zich voor het door de stippellijn aangegeven deel van het oppervlak bevond. Deze positie was geheel reproduceerbaar. De lamp werd gevoed met 7.5 Amp. wisselstroom voor de

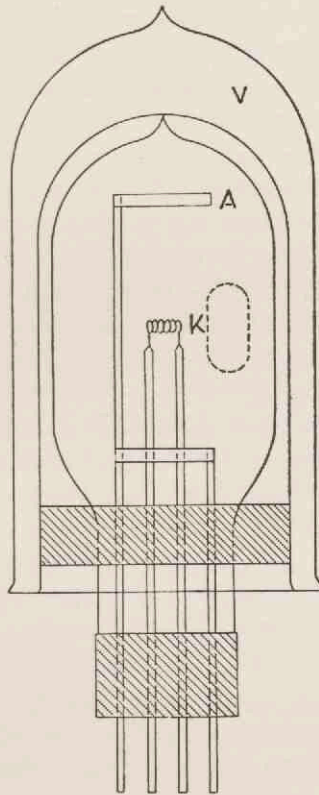


Fig. 3.

Kalium-laagspanningsboog.

gloeidraad, terwijl de ontsteekspanning voor de ontlading 24 Volt bedroeg. Doordat de lamp door een vacuümglas V omgeven was, duurde het vrij lang voordat zij in temperatuur-evenwicht gekomen was. Achter de lamp was een thermozuil met waterbad en glasfilter star aan de montuur van de lamp

bevestigd. Het glasfilter liet in hoofdzaak de K-resonantielijnen door, zoodat het met een galvanometer, aangesloten op de thermoziuil, mogelijk was, om te controleeren, hoe de energiestroom bij de golflengte der resonantielijnen zich wijzigde bij variatie van de anodestroom en gedurende het inbranden.

Bovendien werd bij voorbereidende metingen nog een chromel-alumel thermoëlement, aangesloten aan een millivoltmeter, tusschen vacuumglas en ballon geplaatst en de temperatuur van deze laatste nagegaan. Met deze hulpmiddelen was het mogelijk, om die stroomcondities uit te zoeken, waarbij de lamp binnen een redelijke tijd ingebrand was en daarna het rustigst brandde.

Tenslotte bleek, dat bij een anodestroom van 3 Amp. (1⁰/₁₀₀ constant) de lamp na 45 minuten voldoende constant brandde; de fluctuaties in de energie bedroegen daarna niet meer dan $\pm 2\%$.

De ijking van de lamp geschiedde doordat de energie gemeten werd met een in het Fysisch Laboratorium absoluut geijkte thermoziuil. Deze thermoziuil werd op ongeveer 30 cm vóór het diafragma in de lichtweg geplaatst. Voor het diafragma werd nog een glasfilter F_1 geplaatst, dat practisch alleen de lijnen $\lambda = 7699 \text{ \AA}$ en $\lambda = 7665 \text{ \AA}$ doorliet. De in de thermoziuil vallende straling was nu alleen die van het resonantiedoublet.

Onder de aangegeven condities, dus 7.5 Amp. gloeistroom en 3.0 Amp. anodestroom, werd nu een lichtstroom gemeten van 4.39×10^{-8} Watt/steradiaal, uitgezonden door het in figuur 3 aangegeven gebied. Dit is de energie ná het filter F_1 . Dit filter werd ook bij alle opnamen op zijn plaats gelaten, zoodat ijking niet noodig was. Tijdens de ijking van de lamp werd tevens de spanning van de eerstgenoemde „secundaire” thermoziuil gemeten. Doordat bij latere metingen steeds deze spanning bepaald werd, was het mogelijk, voor kleine veranderingen in de absolute energie te corrigeeren. De intensiteit van de vlam was dikwijls veel geringer dan die van de lamp. Teneinde gelijke belichtingstijden mogelijk te maken,

was het dus noodig, een aantal verzwakkers voor de lamp te gebruiken. Hiertoe werd een aantal messingen diafragma's geboord, die voor het groote diafragma geplaatst werden bij de belichting met de lamp. Om zeker te zijn, dat de verzwakking, door deze diafragma's bereikt, werkelijk door de oppervlakverhouding der beide diafragma's gegeven werd, moest onderzocht worden, in hoeverre het aangegeven deel van het lampoppervlak een homogene oppervlaktehelderheid bezat. Hiertoe werd dóór het filter F_1 met een gewone camera een opname gemaakt met een extreme red sensitive plaat. De verkregen opname van het diafragma werd nu een aantal malen gefotometreerd. De zwartingsvariatie bleek over het geheele oppervlak zeer gering en bovendien niet systematisch te zijn, zoodat aangenomen kon worden, dat de oppervlaktehelderheid constant was. Verzwakking door oppervlakverandering van het diafragma was dus geoorloofd.

Met deze standaardlichtbron werd nu na de opname der vlamspectra een opname gemaakt van het resonantiedoublet van de lamp. De spleet van de spectrograaf was zoo breed, dat de lijnvormen van de vlam- en lamspectra op de plaat dezelfde waren. De afstand van de zwartingskrommen, geconstrueerd uit de beide lijnspectra, was nu dus rechtstreeks een maat voor de relatieve intensiteiten van vlam- en lamplijnen. Aangezien de absolute intensiteit van de lamp bekend was en de optische condities bij de opnamen identiek waren, was het dus mogelijk om de per secunde door de vlam per steradiaal \perp de vlamas uitgezonden energie E in absolute maat te berekenen.

Alle opnamen werden gemaakt op Kodak extreme red en Ilford infrared platen.

2. Concentratiebepaling.

De methode van zoutaanvoer, die in hoofdstuk I beschreven werd, leent zich niet voor absolute concentratiebepalingen. Teneinde deze mogelijk te maken werden dan ook eenige kleine wijzigingen aangebracht. Inplaats van de platina-spiraal

S, in figuur 1 aangegeven, werd een klein spiraaltje met verticale as, dat als verhitter diende, op de messingen staafjes gesoldeerd. Uit dun platinadraad (0.4 mm ϕ) werd een zoutdragertje S' gebogen, dat veerend in de verhitter paste en hier met een pincet in geplaatst kon worden. Dit dragertje woog 40 mgr. In het oogje werd een kleine hoeveelheid zout gesmolten (ca. 15 mgr. maximaal). Na plaatsing in de verhitter was het dan, evenals bij de relatieve metingen, mogelijk om door stroomsterktevariatie een regelmatige verdamping van het gesmolten zout te bereiken. Het spiraaltje werd vóór en ná elke opname gewogen op een kwarts-microbalansje, dat bij deze belasting een nauwkeurigheid van 0.02 mgr. gaf. Bij de eerste metingen bleek, dat een aanzienlijk gedeelte van het zout op de brander neersloeg. Na het aanbrengen van een extra blaaspijpje, evenals bij de relatieve metingen, onder de verhitter, was dit effect grootendeels verdwenen. Alleen bij zeer kleine concentraties bleef het nog aanwezig. Verder in dit hoofdstuk komen wij daar nog op terug.

Uit de gewichtsafname van de drager werd dus de verstoven hoeveelheid zout gevonden. Het bleek mogelijk, tot concentraties te komen van 0.02 mgr. per minuut, waarbij de verstuiving nog voldoende constant verliep. Bij nog geringere concentraties wordt de contrôle hierop moeilijk, terwijl de bepaling der absolute waarden welhaast onmogelijk wordt.

Voor de bepaling van het aantal atomen N, in de waarnemingsrichting in een balkje van 1 cm² doorsnede aanwezig, zijn, behalve de totale hoeveelheid verstoven zout, nog eenige grootheden te meten.

Het diafragma voor de vlam schermt de zijkanten van de zoutstroom af, zoodat slechts van een fractie van het totaal aantal atomen de emissie gemeten wordt. Deze fractie werd als volgt bepaald.

Met een zeer groote concentratie KJ werd een opname gemaakt van de resonantielijnen, terwijl de vlam met behulp van een omkeerprisma (breekende ribbe onder 45° hellend, en \perp de optische as) dwars over de spleet van de spectrograaf was afgebeeld. De spleet werd zeer wijd opengezet, zoodat

het doublet \perp de dispersierichting kon worden doorgefotometreerd. Door de zoo gevonden zwartingsverdeling op de gebruikelijke wijze in intensiteit om te zetten werd een intensiteitsverdeling verkregen, welke \sqrt{N} geeft als functie van de afstand tot de as van de vlam. De concentratie immers was zoo groot gekozen, dat volledige zelfomkeering aanwezig was.

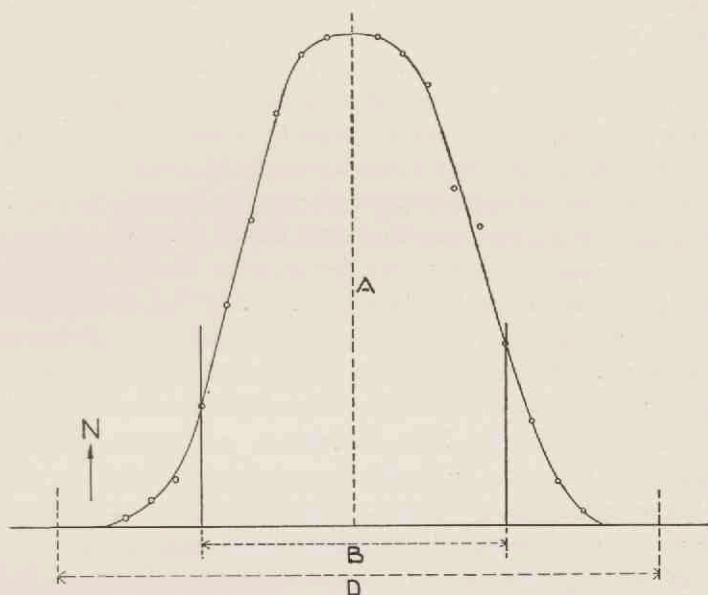


Fig. 4.

Dwarsverdeling kaliumvlam.

D: doorsnede van de vlam.

B: breedte van het diafragma.

A: as van de vlam.

Door quadrateering van de gevonden intensiteitsverdeling werd dus de werkelijke concentratieverdeling gevonden. Deze is in fig. 4 voorgesteld. Door planimetreeren werd hieruit direct de bovenbedoelde fractie a bepaald op $a = 0.922$.

3. Snelheidsbepaling.

Verder was het noodzakelijk, om de snelheid van de vlam

te kennen. Hiertoe werd de gewoonlijk toegepaste methode, waarbij van een draaiende spiegel gebruik gemaakt wordt, eenigszins verfijnd.

Op de horizontale as van een langzaam loopende electromotor werd een schijf geplaatst, die op gelijke afstanden van de as, in vier, 90° uiteenliggende openingen, lenzen bevatte van gelijke sterkten. Bevindt zich een der lenzen op dezelfde hoogte als de as, dan valt het beeld van de vlam juist in het brandvlak van een loupe. Men kan nu het toerental van de motor zóó regelen, dat men aan kleine aluminiumpoederdeeltjes welke onder in de vlam gebracht worden en daarin opstijgen, gemiddeld geen verticale snelheid meer waarneemt. Men ziet bij stilstaande motor verticale banen, welke bij steeds sneller draaien van de motor steeds verder knikken en bij een bepaald toerental tot horizontale streepjes worden. Op dit moment is de hoeksnelheid der deeltjes, gezien vanuit het brandpunt van de loupe, gelijk aan die van de lenzen, eveneens vanuit het brandpunt der loupe beoordeeld. Uit het toerental van de motor is dan direct de verticale snelheid der deeltjes te berekenen. Zijn de deeltjes voldoende klein, dan hebben zij practisch de snelheid van de vlam.

Uit opmetingen aan een aantal opgevangen kristalletjes bleek, dat de gemiddelde diameter $< 60 \mu$ was. Schatten we de dikte $< 2 \mu$, dan zijn zij gemiddeld zeker $17 \times$ zoo licht als kooldeeltjes met een diameter van 60μ , waarvoor de methode nog veroorloofd is.

De snelheid van de vlam bleek te zijn 10.4 m/sec.

Men ziet nu gemakkelijk in, dat het aantal atomen N voorgesteld kan worden door:

$$N = \frac{GLa}{MvB} \dots \dots \dots (6)$$

Hierin is dan G = aantal grammen verdampt zout,

L = getal van Avogadro,

a = bovenbedoelde fractie,

M = moleculairgewicht van het gebruikte zout.

v = snelheid van de vlam in cm/sec,

B = breedte van het diafragma in cm.

De waarden van α en v werden slechts enkele malen bepaald, aangezien bij zorgvuldig instellen deze waarden steeds dezelfde zijn.

§ 2. Voorloopige resultaten.

Uit een aantal voorloopige metingen, die uitgevoerd werden met een gas-luchtvlam bleek, dat het door deze metingen bepaalde verband niet met de theoretische resultaten overeenstemde. De concentraties, met bepaalde energiewaarden overeenkomend, waren ongeveer het 14-voudige van wat de theorie vereischte.

Waarschijnlijk moet dit effect geweten worden aan een aanzienlijke concentratie OH in de vlam. De ingebrachte zouten, KNO_3 ; KCl ; KJ dissociëren en een gedeelte van de vrije K-atomen wordt gebonden tot KOH . De dissociatiegraad van deze verbinding bij de temperatuur van de gasvlam, die 2090°K bedroeg, is nog zoo gering, dat door deze reactie een aanzienlijke concentratievermindering optreedt van die K-atomen, welke aan de emissie kunnen deelnemen.

Bovendien werd geconstateerd, dat een geringe hoeveelheid van het verdampte zout zich op de brander afzette.

Deze foutenbronnen waren de directe aanleiding, om naar een vlam van hoogere temperatuur over te gaan.

Bij de temperatuur van de acetylenevlam is de dissociatiegraad van het KOH ongeveer 90 %, indien men een onwaarschijnlijk groot overschot van 5 % aan vrije zuurstof aanneemt. De acetylenevlam was echter zoo afgeregeld, dat de vlam juist nog niet lichtend was, d.w.z. de vlam bevat een verwaarloosbaar kleine concentratie aan vrije zuurstof, zoodat we veilig mogen aannemen, dat de door eventueel aanwezig zijnde OH veroorzaakte fout in de concentratie hoogstens enkele procenten bedraagt.

Met de acetylenevlam werd nu een aantal bepalingen gedaan, waarvan de resultaten in tabel 4 en fig. 5 zijn weergegeven.

Tabel 4

| G in mgr. | Verd. tijd in min. | Verd. hoeve. in mgr./min. | Nf ₁ | Nf ₂ | E ₁ | E ₂ |
|-----------|--------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| 1.00 | 60 | 0.0167 | 26.4 | 52.8 | 0.491 | 0.991 |
| 1.45 | 60 | 0.0242 | 38.3 | 76.6 | 0.810 | 1.51 |
| 1.36 | 57 | 0.0239 | 41.5 | 83.0 | 0.880 | 1.48 |
| 4.96 | 165 | 0.0300 | 44.7 | 89.4 | 0.717 | 1.27 |
| 1.17 | 27 | 0.0433 | 139 | 278 | 3.00 | 4.37 |
| 3.17 | 30 | 0.1056 | 382 | 764 | 5.83 | 8.69 |
| 4.97 | 30 | 0.166 | 585 | 1170 | 7.31 | 10.8 |
| 3.36 | 10 | 0.336 | 496 | 992 | 8.01 | 11.6 |
| 3.09 | 3 | 1.03 | 1522 | 3044 | 19.7 | 26.9 |
| 10.5 | 5 | 2.10 | 3100 | 6200 | 23.8 | 34.0 |

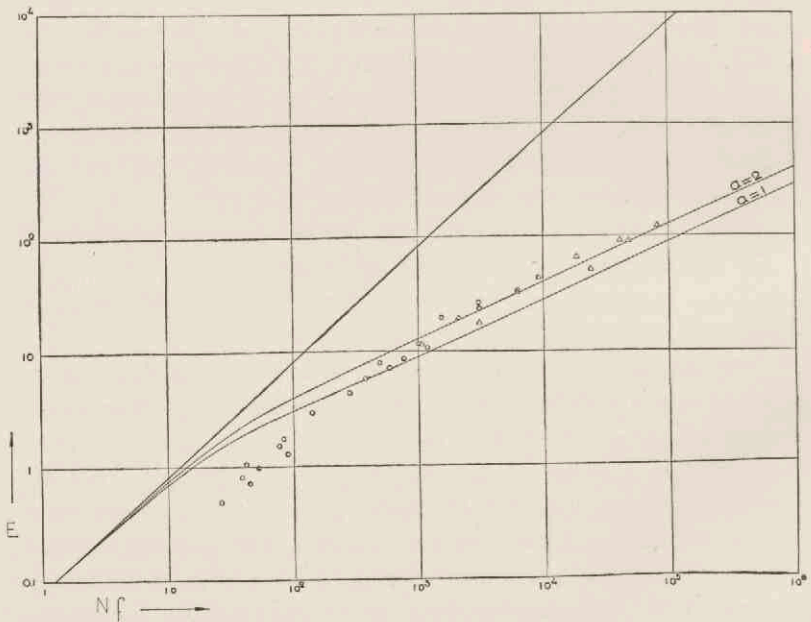


Fig. 5. ○: absolute metingen. △: relatieve metingen.

Hierin zijn de grootheden N en E in corresponderende eenheden aangegeven, terwijl de indices 1 en 2 resp. de componenten $\lambda = 7699 \text{ \AA}$ en $\lambda = 7665 \text{ \AA}$ van het resonantie-doublet aanduiden; f_1 en f_2 zijn de oscillatorsterkten voor de betreffende overgangen. Deze zijn volgens de theorie voor dit geval resp. $1/3$ en $2/3$.

In de figuur zijn de absolute metingen aangegeven met O . Het blijkt, dat voor groote concentraties de metingen aansluiten bij de theoretische kromme voor $\alpha = 2$. Bij kleinere concentraties blijkt er nog een aanzienlijke afwijking te zijn. Met volledige zekerheid kon de oorzaak niet vastgesteld worden. Wel werd geconstateerd, dat bij de lage concentraties toch nog een spoortje zout op de brander afgezet was, ondanks de voorzieningen hiertegen, n.l. het aanbrenge van een extra blaaspijpje onder de verhitter en een zoo doelmatig mogelijke constructie van de verhitter en zoutdrager zelf.

Uit de resultaten werd berekend, dat het verlies een vrijwel constante hoeveelheid was, onafhankelijk van de totale hoeveelheid verstoven zout.

Moet hierbij gedacht worden aan een verontreiniging in de vlamgassen, welke het kalium bindt, dan blijkt al direct uit het karakter van de afwijking, dat de concentratie van de verontreiniging dan zeer gering, d.w.z. vergelijkbaar met die van het kalium moet zijn. Bij overmaat verontreiniging zou men n.l. verwachten, dat een constante fractie van de ingevoerde kaliumconcentratie weggenomen zou worden. Deze fout zou zich dus uiten door een opschuiving over een constante afstand langs de concentratieas. Dit is zeker niet het geval. De storende verontreiniging moet dus klein zijn. Als mogelijke verbindingen komen in aanmerking KCl ; KOH e.d. Bij de temperatuur van de acetylenevlam is KOH practisch geheel gedissocieerd, zooals reeds aangegeven werd. Om de invloed van het chloorgehalte na te gaan, werd de volgende proef gedaan.

Door het blaaspijpje onder de brander werd HCl -gas in de vlam geblazen. Hiertoe werd tusschen pomp en blaaspijpje

een kolf geplaatst waarop een scheitrechter geplaatst was, waaruit sterk H_2SO_4 op NaCl in de kolf druppelen kon.

Werd nu, nadat de vlam stationnair gekleurd was met KJ , zuur toegevoerd, dan nam de intensiteit van het kaliumlicht belangrijk af om na stopzetting van de HCl -toevoer weer op de eerste intensiteit terug te komen.

Verder bleek de invloed van het chloorgehalte nog als volgt. Werd de luchtaanvoer afgesloten, dan steeg de intensiteit van de vlam, doordat de spiraal warmer werd. Werd nu de lucht zonder HCl toegelaten, dan daalde de intensiteit weer langzaam tot de stationnaire waarde. Werd echter lucht met HCl toegelaten, dan was de intensiteitsverandering onmiddellijk aanwezig.

Uit deze proeven blijkt wel zeer duidelijk de groote invloed van eventueel in de vlam aanwezig chloor.

Men zou nu echter verwachten dat dan bij absolute metingen met KCl de optredende concentratiefout aanzienlijk grooter zou zijn dan bij metingen met KJ , KNO_3 e.d. Dit bleek nu niet het geval, zoodat een vermindering van de concentratie vrije kaliumatomen onwaarschijnlijk geacht mag worden.

Tenslotte kan nog gedacht worden aan fouten in de energiemeting. Bij de zeer lage concentraties waren n.l. zeer groote verzwakkingen noodig van de intensiteit van de K -lamp. Dit geschiedde nog steeds met diafragma's. Een controle door middel van fotografische ijkingen der diafragma's in dezelfde opstelling bracht echter geen fouten aan het licht. De meest plausibele verklaring wordt dus wel gevonden in de eerste onderstelling, n.l. verlies van zout door afzetting op de brander.

§ 3. Definitieve resultaten.

Uit de in de vorige paragraaf beschreven metingen volgt, dat voor groote concentraties, waar de intensiteit (\cdot) \sqrt{N} , de metingen aansluiten bij een der theoretische krommen, terwijl dit voor lagere concentraties niet te verwezenlijken was.

Uit de aansluiting in het \sqrt{N} -gebied volgt reeds een waarde voor a , n.l. $a = 2$.

Uit de metingen is nu volgens een tweede methode de z.g. „Schütz'sche kromme" te vinden.

Indien men n.l. gebruik maakt van de gemeten doublet-verhoudingen, dan kan deze kromme geheel opgebouwd wor-

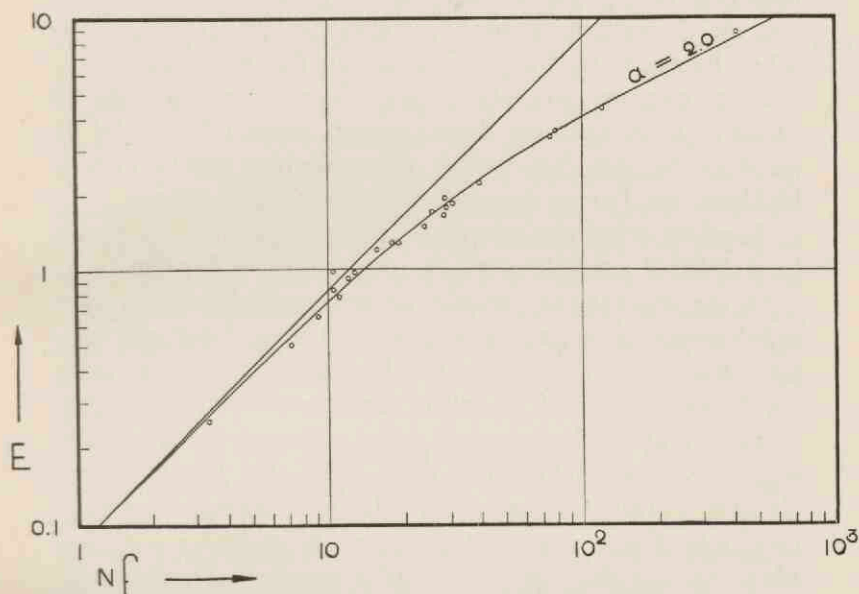


Fig. 6.
Opgebouwde kromme.

den, zonder dat men de absolute concentratie kent. Men zoekt dan n.l. bij de laagste gemeten intensiteit, waar de zelf-absorptie nog geen rol speelt, de Nf_1 op de theoretische kromme op. (We kunnen hier van „de" theoretische kromme spreken, aangezien voor alle a -waarden de krommen hier praktisch samenvallen.) Bij de bijbehorende $Nf_2 = 2 Nf_1$ wordt de gemeten intensiteit E_2 uitgezet. Nu verlengt men de kromme tot aan dit punt. Op deze opgebouwde kromme kan men nu de Nf_1 van het volgende meetpunt opzoeken en met

behulp van de gemeten E_2 bij Nf_2 een volgend punt van de kromme vinden. Zoo kan men de geheele kromme construeeren tot in het gebied waar de doubletverhouding $\sqrt{2}$ geworden is. Het voordeel van deze methode was, dat men hiervoor alle metingen gebruiken kon; ook die, waarvan de concentratiebepaling onzeker, of zelfs geheel fout was. De zoo geconstrueerde „opbouw-kromme” bleek geheel samen te vallen met die theoretische kromme, waarvan de verhouding a tusschen botsings- en Dopplerverbreeding 2.0 bedraagt.

De punten der absolute metingen spreidden inderdaad bij groote concentraties om deze kromme, waaruit blijkt, dat de metingen bij lage concentratie onbetrouwbaar waren. Hier is blijkbaar een fout in de concentratiebepaling aanwezig.

Tenslotte werd nog een derde methode gevolgd om de afhankelijkheid van intensiteit en concentratie te bepalen.

Bij die concentraties waarbij de nevenserie-lijnen nog geen zelfabsorptie vertoonen, is de intensiteit dezer lijnen een relatieve maat voor de concentratie. Slaagt men er nu in, om tegelijk de resonantielijnen en enkele nevenserielijnen op te nemen, terwijl tevens de absolute sterkte der resonantielijnen gemeten wordt door vergelijking met de K-lamp, dan kan men deze absolute sterkte als functie van de in willekeurige energie-maat uitgedrukte intensiteit van een nevenserieliijn uitzetten. Men verkrijgt dan een „Schütz'sche kromme”, die door verschuiving langs de logarithmische concentratie-as met een der theoretische krommen tot dekking gebracht kan worden. Ook bij deze methode is het dus niet noodig, om absolute concentratiemetingen te doen, terwijl men, evenals bij de vorige methode, weer een a-waarde bepalen kan. Bij de uitvoering van de metingen, die deze methode vereischte, moest de opstelling eenigszins gewijzigd worden. Inplaats van de verbouwde goniometer werd gebruik gemaakt van de Fuess-glasspectrograaf, die ook gebruikt werd bij de in hoofdstuk I beschreven metingen.

Als vergelijkingslijnen werden gekozen de lijnen $\lambda = 5802 \text{ \AA}$ en $\lambda = 5783 \text{ \AA}$ van de scherpe nevenserie, omdat deze ook

bij groote concentraties nog steeds dezelfde doubletverhouding gaven, terwijl zij tot de sterkste lijnen van het nevenseriespectrum, zooals dit op de gebruikte Ilford Hypersensitive Panchromatic platen verscheen, behoorden. De constante doubletverhouding was dus een garantie tegen zelfabsorptie.

De intensiteitsverhouding van het 7699 — 65 Å — doublet en het 5802 — 5783 Å — doublet was zoo groot, dat directe vergelijking niet mogelijk was. Daarom werden de resonantielijnen van de vlam vergeleken met die van de lamp, en het doublet 5802 — 5783 Å van de vlam met dezelfde lijnen in de lamp. Er moest dus zekerheid bestaan, dat de intensiteitsverhouding van resonantielijnen en nevenserielijnen in de lamp reproduceerbaar was. Hiertoe werden een aantal contrôlemetingen uitgevoerd, waarbij bleek dat na ca. 2½ uur deze verhouding zich niet meer wijzigde en reproduceerbaar was.

Voor de resultaten dezer contrôlemetingen verwijzen wij naar hoofdstuk III, waar aangegeven is, hoe voor de daar beschreven metingen van deze contrôlemetingen gebruik gemaakt werd.

Volgens de hier beschreven derde methode werd nu een aantal opnamen gemaakt, waarbij bleek, dat het alleen mogelijk was, in het $\sqrt{2}$ -gebied meetpunten te krijgen, daar bij kleinere concentraties de zwarting van de nevenserielijnen te gering was om nog meetbare resultaten te geven. In fig. 5 is door Δ het resultaat dezer metingen aangegeven, nadat door verschuiving langs de concentratie-as de punten zoo goed mogelijk om de $a=2$ -kromme gelegd zijn. Hier is dus de methode niet te gebruiken om a -waarden te bepalen, maar kon zij alleen de gemeten helling in het $\sqrt{2}$ -gebied nog eens bevestigen.

Uit het feit dat de „opgebouwde” kromme inderdaad een „kromme van Schütz” volgt, en wel die, waarvoor $a=2$, terwijl de absolute meetpunten bij groote concentraties om deze kromme spreiden, mogen we concludeeren dat de theorie inderdaad de juiste waarde van de overgangswaarschijnlijkheid voor het resonantiedoublet van kalium geeft.

HOOFDSTUK III.

VERBINDING DER KALIUM-NEVENSERIËN MET DE RESONANTIELIJNEN

§ 1. Meetmethode.

Voor de in dit hoofdstuk te beschrijven metingen werd gebruik gemaakt van de in hoofdstuk II beschreven opstelling. De spectra werden weer opgenomen met een trapverzwakker.

Zoals reeds in de inleiding opgemerkt werd, kan bij de bepaling der absolute waarden der o.w. van andere lijnen in het K-spectrum volstaan worden met relatieve intensiteitsmetingen. Door meting van de intensiteitsverhouding van het resonantiedoublet en één der nevenserielijnen kan direct de absolute waarde van de o.w. van deze lijn berekend worden, waarna de relatieve sterkten der andere nevenserielijnen omgerekend kunnen worden tot absolute waarden.

De aansluiting geschiedde met behulp van de lijnen $\lambda = 5832 \text{ \AA}$ en $\lambda = 5813 \text{ \AA}$ van de diffuse nevenserie en $\lambda = 5802 \text{ \AA}$ en $\lambda = 5783 \text{ \AA}$ van de scherpe nevenserie.

In de vlam is de intensiteit van de resonantielijnen minstens het 5000-voudige van die der betreffende nevenseriën. Het bleek dan ook uit voorloopige metingen dat het niet mogelijk was, deze lijnen direct te vergelijken. Evenals bij de in hoofdstuk II beschreven metingen ter bepaling van de relatieve Schütz'sche kromme werden daarom de lijnen in de vlam vergeleken met dezelfde lijnen in de kaliumlamp. Door nu de relatieve intensiteit der lijnen in de lamp te meten, konden

daarna de gezochte intensiteitsverhoudingen berekend worden. De intensiteitsverhouding van de lijnen in de lamp is belangrijk lager, zoodat het hier wél mogelijk is om direct de energieën te vergelijken.

Eerst moest echter onderzocht worden, of deze intensiteitsverhouding wel constant gedurende een opname en reproduceerbaar was.

Uit een aantal opnamen na verschillende inbrandtijden van de kaliumlamp kwam vast te staan, dat de intensiteit der resonantielijnen na ongeveer 45 minuten inbranden praktisch niet meer veranderde. De intensiteit der betreffende nevenserielijnen nam dan echter nog langzaam toe. Opnamen na resp. 97; 112; 127 en 142 minuten wezen uit, dat na ongeveer 2 uur inbranden ook de intensiteit der nevenserielijnen stationnair geworden was. Bij de ijking van de lamp werd dus steeds zorg gedragen, dat de lamp minstens 2 uur had gebrand.

De opnamen voor de ijking geschiedden weer op Ilford Hypersensitive Panchromatic platen. De plaatgevoeligheid bij 7665 resp. 7699 Å was zoo gering, dat ondanks het zeer groote intensiteitsverschil van resonantie- en nevenserielijnen de zwartingen juist tegelijk goed meetbaar waren. Bij de, met stroomsterktevariatie van een bandlamp opgenomen, zwartingsmerken was dit anders. De intensiteit van het spectraalgebied bij 5800 Å moest zeer verzwakt worden, om tegelijk te kunnen worden gemeten met de intensiteit van het continuüm bij 7665 en 7699 Å. Voor deze verzwakking werd het roode filter RG 4 van Schott gebruikt. Dit werd in dezelfde opstelling fotografisch geijkt. De doorlating bedroeg bij $\lambda = 7680 \text{ \AA}$: 67.5 %; bij $\lambda = 5832 \text{ \AA}$: 1.20 % en bij $\lambda = 5783 \text{ \AA}$: 1.06 %.

Uit de ijking van de lijnen van de lamp volgden voor de relatieve intensiteiten de hierna gegeven waarden:

| | | | |
|-----------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| λ | 7699 | 7665 | 5832 |
| Term | $3^2S_{1/2} - 4^2P^0_{1/2}$ | $3^2S_{1/2} - 4^2P^0_{3/2}$ | $4^2P^0_{3/2} - 5^2D_{3/2, 5/2}$ |
| Rel. int. | 1.08×10^4 | 1.00×10^4 | 9.22 |
| λ | 5813 | 5802 | 5783 |
| Term | $4^2P^0_{1/2} - 5^2D_{3/2, 5/2}$ | $4^2P^0_{3/2} - 7^2S_{1/2}$ | $4^2P^0_{1/2} - 7^2S_{1/2}$ |
| Rel. int. | 4.23 | 14.5 | 7.85 |

Bij de metingen ter bepaling van de relatieve intensiteiten der lijnen van de vlam werden nu op elke plaat een aantal spectra van vlam en lamp opgenomen. De spleet van de spectrograaf was zoo breed, dat vlam- en lamplijnen dezelfde vorm vertoonden, zoodat de afstand van de uit corresponderende vlam- en lamplijnen volgende zwartingskrommen direct de intensiteitsverhouding gaf. De gebruikte KJ-concentraties moesten groot zijn, omdat het anders niet mogelijk was, binnen redelijke tijd de nevenserielijnen op te nemen. Bij deze concentraties hadden de resonantielijnen reeds sterke zelfomkeering. Daar echter uit de vergelijking met de lamplijnen direct de absolute energie der vlamlijnen vastgelegd was, kon uit de Schütz'sche kromme de correctie voor zelfabsorptie voor elke opname bepaald worden.

§ 2. Absolute overgangswaarschijnlijkheden van kalium.

De theoretische waarde der o.w. voor de resonantielijnen wordt gegeven door:

$$A = \frac{8 \pi^2 e^2}{3 m c \lambda^3} = 3.75 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}, \text{ zoodat}$$

$$A_1 g_1 = A_{3^2 S_{1/2}}^{4^2 P_{1/2}^0} g_{4^2 P_{1/2}^0} + A_{3^2 S_{1/2}}^{4^2 P_{3/2}^0} g_{4^2 P_{3/2}^0} = 1.12_6 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$$

De waarde van $\frac{Q_1}{Q_2}$ uit (5) werd voor elke opname berekend. Substitutie van de absolute waarde voor $A_1 g_1$ geeft dan direct de absolute waarde van $A_2 g_2 \cdot \frac{Q_1}{Q_2}$ werd steeds voor de som van de componenten der doubletten berekend, zoodat in (5) de volgens de statistische gewichten gemiddelde waarden van ν resp. E werden gesubstitueerd. De gevonden absolute waarden van $A g$ gelden dus voor deze sommen. Nadat voor de bij de metingen gebruikte doubletten deze waarden uitgerekend zijn, volgen met behulp van een omrekeningsfactor direct alle absolute waarden van $A g$ uit de in hoofdstuk I, § 2 gegeven relatieve waarden.

In tabel 5 zijn deze resultaten samengevat.

Tabel 5
KALIUM

| n | λ | $A_{g \text{ abs.}}$ in sec^{-1} | $f_{\text{abs.}}$ | $10^{19} \times$ $\times C ^2$ | λ | $A_{g \text{ abs.}}$ in sec^{-1} | $f_{\text{abs.}}$ | $10^{19} \times$ $\times C ^2$ |
|------------------------------------|-----------|--|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|-------------------|------------------------------------|
| $4^2 P_{3/2}^0 - n^2 S_{1/2}$ | | | | | $4^2 P_{1/2}^0 - n^2 S_{1/2}$ | | | |
| 6 | 6939 | 11.6×10^6 | 0.0281 | 179 | 6911 | 6.23×10^6 | 0.0149 | 94 |
| 7 | 5802 | 5.34×10^6 | 0.0091 | 48 | 5783 | 2.62×10^6 | 0.0044 | 23 |
| 8 | 5339 | 2.52×10^6 | 0.0036 | 17.6 | 5323 | 1.29×10^6 | 0.0018 | 8.8 |
| 9 | 5099 | 1.23×10^6 | 0.0016 | 7.5 | 5084 | 0.63×10^6 | 0.00082 | 3.8 |
| 10 | 4956 | 0.66×10^6 | 0.00081 | 3.7 | 4941 | 0.36×10^6 | 0.00044 | 2.0 |
| 11 | 4863 | 0.55×10^6 | 0.00065 | 2.9 | 4849 | 0.30×10^6 | 0.00035 | 1.5 |
| 12 | 4800 | 0.35×10^6 | 0.00041 | 1.8 | 4786 | 0.17×10^6 | 0.00020 | 0.88 |
| $4^2 P_{3/2}^0 - n^2 D_{3/2, 5/2}$ | | | | | $4^2 P_{1/2}^0 - n^2 D_{3/2, 5/2}$ | | | |
| 4 | 6985 | 0.067×10^6 | 0.00016 | 1.0 | 6936 | — | — | — |
| 5 | 5832 | 2.40×10^6 | 0.0041 | 22 | 5813 | 1.08×10^6 | 0.0018 | 9.6 |
| 6 | 5360 | 3.39×10^6 | 0.0049 | 24 | 5343 | 1.59×10^6 | 0.0023 | 11.3 |
| 7 | 5113 | 1.98×10^6 | 0.0026 | 12 | 5098 | 0.94×10^6 | 0.0012 | 5.6 |
| 8 | 4966 | 1.31×10^6 | 0.0016 | 7.3 | 4952 | 0.60×10^6 | 0.00074 | 3.4 |
| 9 | 4869 | 1.18×10^6 | 0.0014 | 6.2 | 4856 | 0.66×10^6 | 0.00078 | 3.5 |
| 10 | 4805 | 0.81×10^6 | 0.0010 | 4.4 | 4791 | 0.35×10^6 | 0.00040 | 1.8 |

Behalve de absolute waarden der overgangswaarschijnlijkheden zijn in tabel 5 eveneens gegeven de absolute waarden van de oscillatorsterkten f en de met de betreffende overgangen corresponderende dipoolmomenten $|C|^2$. Deze grootheden werden berekend met de bekende betrekkingen:

$$f_m^n = \frac{m c}{8 \pi^2 e^2} \lambda_{nm}^2 A_m^n \frac{g_n}{g_m} \dots \dots \dots (7)$$

en

$$f_m^n = \frac{8 \pi^2 m c}{3 h} \frac{|C_{nm}|^2}{\lambda_{nm}} \dots \dots \dots (8)$$

Tenslotte werd in figuur 6 het resultaat van de metingen weergegeven. In dubbel-logarithmische schaal is uitgezet de absolute waarde van de som der f -waarden voor elk doublet als functie van het hoofdquantengetal.

Het blijkt dat de meetpunten van de scherpe nevenserie vrijwel in een rechte liggen, behoudens de laatste twee punten. Bij de relatieve kalium-metingen is reeds vermeld dat deze lijnen een veel geringer meetnauwkeurigheid hebben, zoodat het ons voorkomt, dat aan de afwijkingen van de betreffende punten geen essentiële beteekenis behoeft te worden toegekend. Dit geldt eveneens voor de laatste twee punten in de diffuse serie.

Bij de diffuse nevenserie treedt het welbekende feit naar voren, dat de eerste der gemeten lijnen aanzienlijk zwakker is dan de volgende, zoodat hier van een eenvoudige samenhang met het hoofdquantengetal geen sprake is. Verder is in de figuur ook aangegeven het resultaat van berekeningen van Coenen en Kramers¹⁾. In hoofdstuk V worden deze resultaten nader behandeld. Aangezien de gevonden absolute

¹⁾ l.c.

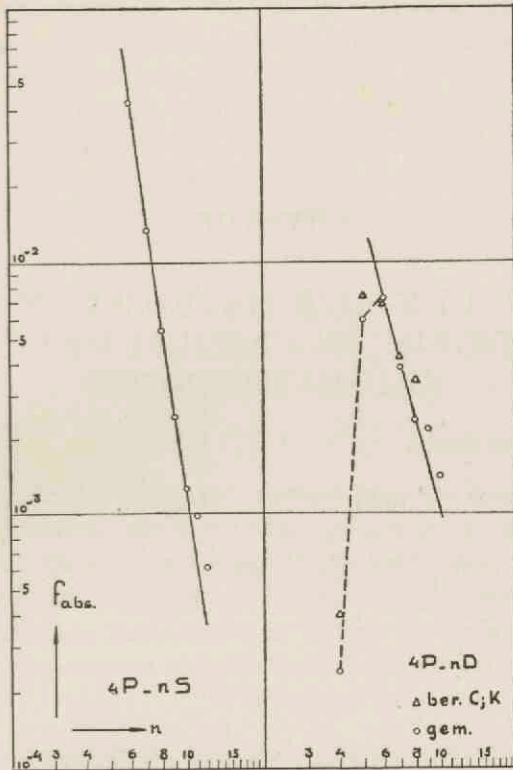


Fig. 7.
Absolute f-waarden voor kalium.

waarden over een aantal tussenmetingen bepaald werden, is de nauwkeurigheid geringer dan bij de directe absoluutmetingen. De fout in het eindresultaat wordt geschat op maximaal 15 %.

HOOFDSTUK IV.

VERBINDING DER NEVENSERIËN VAN RUBIDIUM EN CAESIUM MET DE KALIUM-METINGEN

§ 1. Meetmethode.

Beschouwen we weer formule (4), in de inleiding gegeven. Indien in de vlam tegelijk twee elementen gebracht worden, dan is het onder bepaalde voorwaarden mogelijk om slechts door relatieve intensiteitsmetingen de Ag's van het tweede element in absolute waarde te bepalen ten opzichte van die van het eerste element. De bedoelde voorwaarden zijn de volgende:

1. De concentratieverhouding $\frac{No_1}{No_2}$ moet bepaald worden.
2. De bezetting der verschillende niveau's van de beide elementen moet bekend zijn.

Bij de metingen ter bepaling van de absolute waarden der Ag's van Rb en Cs werd nu als volgt aan deze eischen voldaan.

1. In de vlam werden tezamen KCl en RbCl resp. KCl en CsCl gebracht. Aangezien het bij de in hoofdstuk I beschreven methode niet mogelijk is, de concentratie van beide elementen direct te meten en absolute concentratiemetingen in dit geval te gecompliceerd zouden worden, werd een geheel nieuwe weg gevolgd, om de zouten in de vlam te brengen.

Na een aantal proefnemingen werd tenslotte de volgende, zeer eenvoudige en tevens afdoende methode gevolgd.

Door een glasbuisje A werd lucht, geleverd door een roterende perspomp, in reservoir B geblazen, waarin zich een kleine hoeveelheid zeer fijn gepoederd en zorgvuldig gedroogd zout bevond. Dit werd door de luchtstroom in regelmatige werveling gehouden. Om het zout los te houden werd het reservoir B voortdurend in trilling gehouden door een aantal bladveeren V, welke bevestigd waren op een rond-

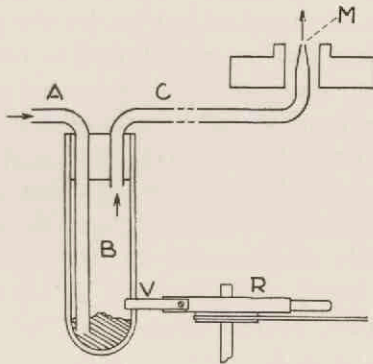


Fig. 8.
Verstuivingsapparaat.

draaiende schijf R, die door een electromotor werd aangedreven. Door het buisje C werden de fijnste deeltjes meegevoerd naar de brander, waar zij bij M in de vlam geblazen werden. Door de luchttoevoer in A te regelen, was het mogelijk, de concentratie binnen ruime grenzen te varieeren.

Bij de voorloopige proeven was reeds gebleken dat, voor zoover er al iets van het zoutmengsel werd meegevoerd, dit een zeer inconstante relatieve samenstelling had. Om aan dit bezwaar tegemoet te komen, werd bij de definitieve metingen gebruik gemaakt van mengkristallen.

Kleine hoeveelheden KCl en RbCl resp. CsCl in bekende atomaire concentratieverhouding werden in een porceleinen kroesje gesmolten en een tijdje boven smeltemperatuur gehouden. Na afkoeling had zich een mengkristal gevormd,

waarvan ondersteld mag worden, dat het een homogene samenstelling heeft. Aangezien KCl zoowel met RbCl als met CsCl bij elke concentratieverhouding mengkristallen vormt, was het mogelijk, met geschikte verhoudingen te werken. De kristallen werden beurtelings zoolang fijngepoederd en gedroogd, dat het met het verstuivingsapparaat mogelijk was, een regelmatige stroom van kristalletjes weg te blazen.

Bij het smelten verdampte een kleine fractie van beide zouten. Het was dus noodzakelijk om na het smelten de relatieve samenstelling van het mengkristal te onderzoeken, hetgeen geschiedde, door van elk preparaat een monster te titreeren. Hiertoe werd gebruik gemaakt van de titratiemethode volgens Mohr. Met 0,1 N AgNO_3 en K_2CrO_4 als indicator werden afgewogen hoeveelheden van het mengkristal op chloorgehalte getitreerd en vervolgens de concentratieverhouding der beide alkali-zouten uit het titratie-resultaat berekend. Hierbij bleek, dat inderdaad bij het smelten van de zouten de relatieve samenstelling gewijzigd wordt. Tevens werd door titratie onderzocht, in hoeverre het mengkristal homogeen was. Een aantal monsters van het preparaat, vóór en ná het verstuiven genomen, gaf resultaten die binnen de meetfouten overeenstemmen.

Alleen indien de concentratieverdeeling in de vlam als functie van de afstand tot de as voor beide zouten dezelfde is, wordt de concentratieverhouding $\frac{N_{O_1}}{N_{O_2}}$ direct door de uit de titratie gevonden waarde gegeven. Anders dient een correctie te worden aangebracht. Om dit te onderzoeken werden, geheel analoog aan de wijze, waarop dit bij de absolute kaliummetingen geschiedde, de dwarsverdeeling van de beide alkaliën opgenomen. Deze werden ook thans uit de resonantielijnen bepaald. Daar ook voor de hogere niveau's de verblijftijd zeer klein is, is dit geoorloofd. Men behoeft er dan immers niet voor te vrezen, dat de dwarsverdeeling voor de verschillende aangeslagen toestanden verschilt.

Daar de diffusiecoëfficiënten van K en Cs het meest ver-

schillen ¹⁾, werd bovenstaande controle alleen voor deze elementen uitgevoerd. Figuur 9 geeft een overzicht van de resultaten.

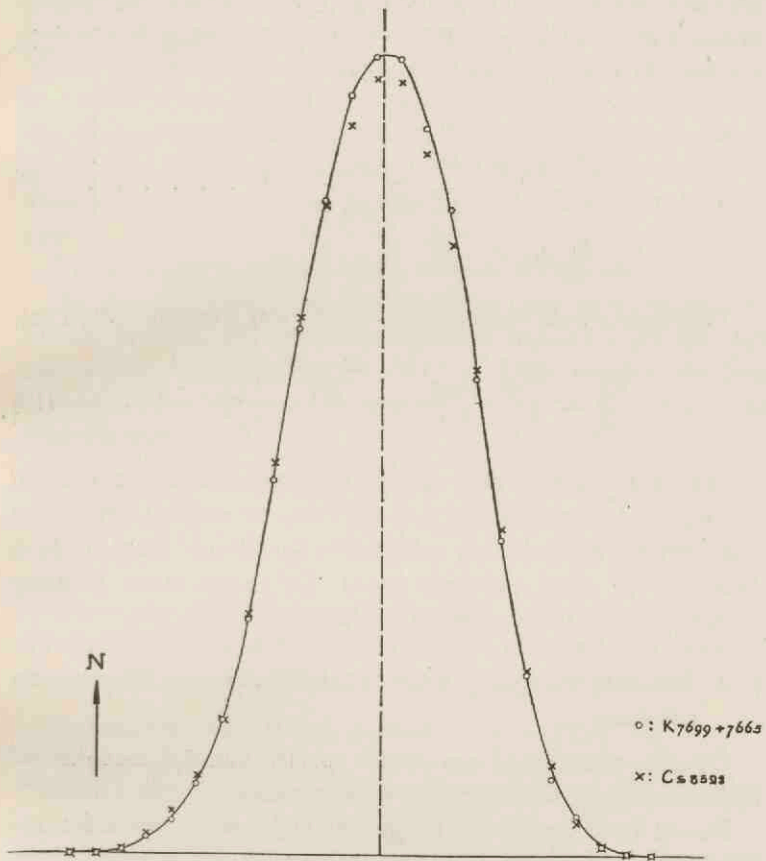


Fig. 9.
Dwarsverdeling caesium-kalium.

De krommen van K en Cs vielen practisch samen, zoodat geen correctie werd aangebracht.

2. De bezetting van de niveau's wordt voor beide elemen-

¹⁾ L. A. Ginsel, Dissertatie Utrecht; 42; 1933.

ten in de vlam met eenzelfde temperatuur in de Boltzmann-factor beschreven. Bij de betrekkelijk lage temperatuur van de vlam is voor beide elementen de bezetting van de hogere niveau's steeds te verwaarloozen tegen die van het grondniveau (voor het laagste P-niveau is de bezetting $\cong 10^{-5} \times$ die van de grondtoestand), zoodat

$$\frac{\sum_n g_{1n} e^{-\frac{E_{1n}}{KT}}}{\sum_n g_{2n} e^{-\frac{E_{2n}}{KT}}} \cong \frac{g_{O_1}}{g_{O_2}} = 1 \dots \dots \dots (9)$$

Tenslotte wordt voor ons geval (4) dus vereenvoudigd tot:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{N_{O_1}}{N_{O_2}} \frac{A_1 g_1}{A_2 g_2} e^{-\frac{E_1 - E_2}{KT}} \cdot \frac{\nu_1}{\nu_2} \dots \dots \dots (10)$$

Om na te gaan of door de vrij krachtige luchtstroom uit de verstuiver de temperatuur van de vlam verandert, werd weer een temperatuurbepaling gedaan, waarbij nu fijngepoederd NaCl in de vlam geblazen werd. De temperatuur bedroeg 2530° K, dus iets hooger dan vroeger.

§ 2. Absolute overgangswaarschijnlijkheden van rubidium en caesium.

Op elke plaat werd een aantal spectra van het mengkristal opgenomen met verschillende concentraties.

De uit deze spectra op de gebruikelijke wijze gevonden intensiteiten konden op bevredigende wijze ingeschoven worden. Voor elke plaat werden dus de gemiddelde relatieve intensiteiten bepaald.

Teneinde de resultaten van verschillende opnamen te kunnen vergelijken, moeten de gemeten intensiteiten op gelijke concentratieverhoudingen worden omgerekend. De metingen met twee verschillende relatieve samenstellingen van het mengkristal geven een contrôle op de onderstelling, dat de beide

componenten in de uit de titraties gevonden verhouding verstooven werden. Na omrekening op gelijke atomaire concentraties moest het dan n.l. mogelijk zijn, de intensiteiten, gevonden uit beide waarnemingen, door één factor voor alle lijnen in te schuiven. Dit bleek voor de meeste lijnen mogelijk. Waar het niet gelukte, was de oorzaak in de meeste gevallen te vinden in het feit, dat de lijnen zwak waren geweest, zoodat de meetnauwkeurigheid te gering was. Bij enkele sterke lijnen was de oorzaak waarschijnlijk gelegen in eenige zelf-absorptie, welke ook in de doubletverhoudingen tot uiting komt.

De metingen van deze lijnen werden verworpen.

Bij de aansluiting van de metingen der nevenseriën van kalium werden alle absolute waarden berekend uit die van het doublet $\lambda = 5832 \text{ \AA}$; $\lambda = 5813 \text{ \AA}$. Deze werden ook hier gebruikt. Met verwaarloozing van het kleine frequentie- en energieverschil is

$$\left(\frac{Ag}{Q}\right)_{5832} = \left(\frac{Ag}{Q}\right)_{5813} = \left(\frac{Ag}{Q}\right) \text{ som doubletcomp.}$$

Substitutie in (10) van de absolute waarde van Ag voor dit doublet geeft dus onmiddellijk de absolute o.w. van de gemeten Rb- en Cs-lijnen.

De waarden van E zijn bekend ¹⁾; $T = 2530^\circ \text{ K}$;

$Ag_{5832 + 5813} = 3.48 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$; voor $\nu_{5832 + 5802}$ werd ge-

nomen: $\bar{\nu} = \frac{c}{5.825 \times 10^{-5}}$; $\frac{Q_2}{Q_1}$ is omgerekend op een ver-

houding $\frac{N_{O_2}}{N_{O_1}} = 1$.

In tabel 6 zijn de meetresultaten samengevat.

¹⁾ Bacher and Goudsmit, Atomic Energy States.

Tabel 6
RUBIDIUM

| λ | Q_2/Q_1 | $A_{g_{abs.}}$ | V |
|-----------|-----------|--------------------|-------------------------|
| 6207 | 5.67 | 8.77×10^6 | 8.20×10^4 |
| 6160 | 1.97 | 3.80×10^6 | 9.22×10^4 |
| 6071 | 0.86 | 1.63×10^6 | 8.11×10^4 |
| 5724 | 3.38 | 1.21×10^6 | 8.79×10^4 |
| 5654 | 0.59 | 2.37×10^6 | 9.92×10^4 |
| 5648 | 1.52 | 5.38×10^6 | 9.00×10^4 |
| 5432 | 1.55 | 9.04×10^6 | 10.80×10^4 |
| | | | gem. 9.15×10^4 |

CAESIUM

| | | | |
|------|------|--------------------|-------------------------|
| 5848 | 7.11 | 11.6×10^6 | 1.55×10^4 |
| 5746 | 0.44 | 8.20×10^6 | 1.46×10^4 |
| 5663 | 3.13 | 4.90×10^6 | 1.53×10^4 |
| 5635 | 3.00 | 6.75×10^6 | 1.62×10^4 |
| 5502 | 1.42 | 3.98×10^6 | 1.46×10^4 |
| 5465 | 1.53 | 3.33×10^6 | 1.49×10^4 |
| 5414 | 0.83 | 2.70×10^6 | 1.48×10^4 |
| | | | gem. 1.51×10^4 |

In de laatste kolom is onder V aangegeven de verhouding van absolute o.w. en de in de tabellen 2 en 3 gegeven relatieve o.w. der betreffende lijnen. Door vermenigvuldiging met de gemiddelden dezer V's werden nu, door de andere, nog in de tabellen 2 en 3 voorkomende relatieve o.w. van Rb en Cs te gebruiken, de absolute waarden voor de overige lijnen berekend.

In de tabellen 7 en 8 zijn de absolute o.w. van Rb en Cs gegeven. Evenals in tabel 5 zijn tevens vermeld de uit deze absolute waarden berekende oscillatorsterkten en de bijbe-

hoorende waarden van $|C|^2$, waarin $|C|$ het dipoolmoment voorstelt.

Tabel 7
RUBIDIUM

| n | λ | $A_{g_{abs.}}$ | $f_{abs.}$ | $10^{19} \times C ^2$ | λ | $A_{g_{abs.}}$ | $f_{abs.}$ | $10^{19} \times C ^2$ |
|-----------------------------|-----------|--------------------|------------|------------------------|-----------------------------|--------------------|---------------------|------------------------|
| $5^2P^0_{3/2} - n^2S_{1/2}$ | | | | | $5^2P^0_{1/2} - n^2S_{1/2}$ | | | |
| 8 | 6160 | 3.77×10^6 | 0.0072 | 40.7 | 6071 | 1.84×10^6 | 0.0034 | 19.0 |
| 9 | 5654 | 2.18×10^6 | 0.0035 | 18.2 | 5579 | 0.86×10^6 | 0.0013 ⁵ | 7.5 |
| $5^2P^0_{3/2} - n^2D_{5/2}$ | | | | | $5^2P^0_{1/2} - n^2D_{3/2}$ | | | |
| 6 | 6299 | 19.6×10^6 | 0.0390 | 225 | 6207 | 9.78×10^6 | 0.0190 | 108 |
| 7 | 5724 | 12.6×10^6 | 0.0204 | 107 | 5648 | 5.47×10^6 | 0.0088 | 45.5 |
| 8 | 5432 | 7.65×10^6 | 0.0114 | 57 | 5363 | 3.34×10^6 | 0.0048 | 23.6 |
| 9 | 5260 | 4.64×10^6 | 0.0065 | 31.4 | — | — | (0.0029) | — |
| 10 | 5151 | 2.99×10^6 | 0.0040 | 18.9 | — | — | (0.0018) | — |

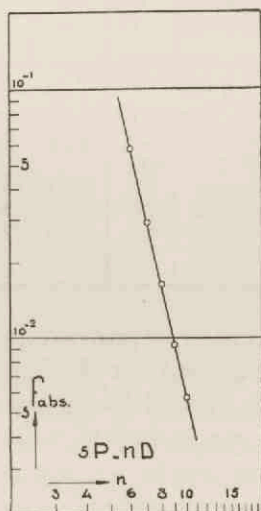


Fig. 10.
Absolute f-waarden voor rubidium.

Tabel 8
CAESIUM

| n | λ | $A_{g_{abs.}}$ | $f_{abs.}$ | $\frac{10^{19} \times}{\times C ^2}$ | λ | $A_{g_{abs.}}$ | $f_{abs.}$ | $\frac{10^{19} \times}{\times C ^2}$ |
|-----------------------------|-----------|--------------------|------------|---------------------------------------|-----------------------------|--------------------|------------|---------------------------------------|
| $6^3P^0_{1/2} - n^3S_{1/2}$ | | | | | $6^3P^0_{3/2} - n^3S_{1/2}$ | | | |
| 9 | — | — | (0.0055) | — | 6355 | 1.34×10^6 | 0.00272 | 15.8 |
| 10 | 6035 | 1.50×10^6 | 0.0027 | 15.2 | 5839 | 0.88×10^6 | 0.00151 | 8.1 |
| 11 | 5746 | 0.85×10^6 | 0.0014 | 7.4 | 5568 | 0.40×10^6 | 0.00062 | 3.17 |
| 12 | 5574 | 0.58×10^6 | 0.00091 | 4.7 | 5404 | 0.29×10^6 | 0.00043 | 2.14 |
| $6^3P^0_{3/2} - n^3D_{3/2}$ | | | | | $6^3P^0_{1/2} - n^3D_{3/2}$ | | | |
| 7 | — | — | (0.097) | — | 6724 | 19.6×10^6 | 0.0446 | 274 |
| 8 | 6213 | 26.3×10^6 | 0.0512 | 292 | 6011 | 11.8×10^6 | 0.0215 | 119 |
| 9 | 5848 | 11.3×10^6 | 0.0194 | 104 | 5664 | 4.85×10^6 | 0.0078 | 40.5 |
| 10 | 5635 | 6.30×10^6 | 0.0101 | 52.2 | 5466 | 3.36×10^6 | 0.0051 | 25.6 |
| 11 | 5503 | 4.12×10^6 | 0.0063 | 32.0 | 5341 | 1.92×10^6 | 0.00295 | 14.5 |
| 12 | 5414 | 2.75×10^6 | 0.0041 | 20.4 | 5257 | 1.42×10^6 | 0.00197 | 9.5 |
| 13 | 5351 | 1.92×10^6 | 0.00276 | 13.6 | 5199 | 1.05×10^6 | 0.00143 | 6.8 |
| 14 | 5304 | 1.34×10^6 | 0.00190 | 9.2 | 5154 | 0.62×10^6 | 0.00083 | 3.9 |
| 15 | 5268 | 1.02×10^6 | 0.00142 | 6.9 | — | — | (0.00065) | — |
| 16 | 5239 | 0.58×10^6 | 0.00080 | 3.8 | — | — | (0.00037) | — |
| $5^2D_{5/2} - n^2F^0_{7/2}$ | | | | | $5^2D_{3/2} - n^2F^0_{5/2}$ | | | |
| 7 | — | — | (0.0167) | — | 6825 | 7.95×10^6 | 0.0112 | 70 |
| 8 | 6629 | 13.2×10^6 | 0.0175 | 106 | — | — | (0.0117) | — |
| 9 | 6473 | 8.16×10^6 | 0.0103 | 61 | 6432 | 5.51×10^6 | 0.0069 | 40 |
| 10 | 6366 | 6.56×10^6 | 0.0080 | 47 | 6326 | 4.41×10^6 | 0.0053 | 31 |
| 11 | 6289 | 4.20×10^6 | 0.0050 | 29 | 6250 | 2.87×10^6 | 0.0034 | 19.5 |
| 12 | 6231 | 3.35×10^6 | 0.0039 | 22 | — | — | (0.0026) | — |

Onder $f_{abs.}$ zijn enkele waarden tusschen haakjes aangegeven. Deze zijn berekend uit de bijbehorende multiplet-component, door het gemiddelde te bepalen van de verhouding der f -waarden van multiplets, waarvan de sterkste twee componenten gemeten werden en met deze gemiddelde componentenverhouding de ontbrekende f 's aan te vullen.

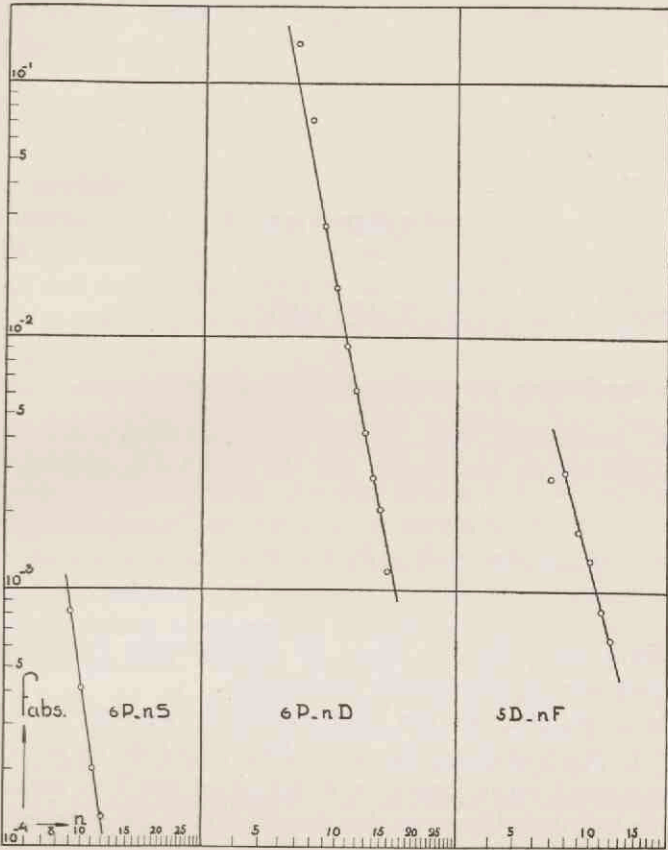


Fig. 11.
Absolute f-waarden voor caesium.

Bij geen enkel triplet in de diffuse- en fundamenteaalserie van caesium was het mogelijk, de zwakste component te meten. Tenslotte zijn in de figuren 10 en 11 voor enkele seriën de sommen der f 's van de multipletcomponenten uitgezet als functie van het hoofdquantengetal. Hierbij zijn ook de volgens bovenstaande methode aangevulde waarden gebruikt.

HOOFDSTUK V.

THEORIE

§ 1. Berekening van overgangswaarschijnlijkheden.

De berekening van overgangswaarschijnlijkheden vergt voornamelijk de berekening van de dipoolmomenten¹⁾:

$$|C_{nn'}| = \int_0^\infty R_{nl} R_{n'l'} \varrho \, d\varrho \dots \dots \dots (11)$$

Hierin zijn R_{nl} en $R_{n'l'}$ de genormeerde radiale golf-functies van de betreffende toestanden.

Na substitutie van een veld waarin de wet van Coulomb geldt is de vergelijking van Schrödinger voor de radiale golf-functie exact op te lossen en in het geval van b.v. waterstof zijn de radiale golf-functies dus direct bekend. De genormeerde e.f. hebben de vorm:

$$R_{nl}(\varrho) = \frac{1}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}} \frac{(2Z)^{3/2}}{2n} e^{-\frac{Z\varrho}{n}} \left(\frac{2Z\varrho}{n}\right)^l \times \\ \times F\left[-(n-l-1), 2l+2, \frac{2Z\varrho}{n}\right] \dots \dots (12)$$

Deze uitdrukking geldt algemeen bij een veld volgens Cou-

¹⁾ Een volledig overzicht van de theorie wordt gegeven in het samen-vattend artikel van Bethe; Hdb. d. Physik Bd. XXIV/1.

lomb van Z elementairladingen, terwijl F de hypergeometrische reeks is.

$$F[a; \beta; x] = 1 + \frac{a}{\beta \cdot 1!} x + \frac{a(a+1)}{\beta(\beta+1) 2!} x^2 + \dots \quad (12a)$$

Deze reeks breekt voor geheele n en l af, en geeft dan voor elk niveau direct te berekenen polynomen.

Bij de alkaliën wordt het potentiaalveld pas op groote afstand van de kern door de wet van Coulomb beschreven, zoodat een directe oplossing van de vergelijking van Schrödinger niet mogelijk is.

Men dient nu het veld te benaderen en vervolgens eveneens de golffuncties benaderd te bepalen. Zoo berekent *Zwaan*¹⁾ het potentiaalveld van het Ca^+ -ion, uitgaande van een veld van Fermi, dat met behulp van de „halfvallige quantiseeringregel” zoodanig gecorrigeerd wordt, dat het voor elke stationnaire toestand de experimenteele energiewaarde levert. Vervolgens worden met dit veld de golffuncties benaderd, waarbij voornamelijk gebruik wordt gemaakt van de W.K.B. methode. Geheel analoog te werk gaande hebben *Coenen* en *Kramers*²⁾ het veld berekend van het K -aatom en vervolgens de golffuncties van de 4_1 - en n_2 -toestanden, waarbij $n = 3; 4; 5; 6; 7; 8$. Zij berekenen dan met (8) en (11) de oscillatorsterkten van de eerste zes doubletten van de diffuse serie.

§ 2. De diffuse nevenserie van kalium.

In hoofdstuk III; § 2 is reeds aangegeven, dat de tweede term van de diffuse serie, n.l. de overgang $4P-4D$ buitengewoon zwak is. Uit figuur 7 blijkt dat de overeenstemming van theorie en experiment wel zeer goed genoemd mag worden. Wij willen deze conclusie nog door de volgende overwegingen motiveeren.

¹⁾ A. Zwaan. Dissertatie Utrecht 1929.

²⁾ l.c.

Bij de berekening van de golffuncties blijken deze zeer gevoelig te zijn voor kleine veranderingen van het potentiaalveld, zoodat een goede benadering van het potentiaalveld nog niet direct een voldoende benadering voor de golffuncties behoeft mogelijk te maken. Deze dienen echter zeer nauwkeurig bekend te zijn, daar kleine variaties in de golffuncties een groote invloed op de sterkten van de lijnen kunnen hebben. Dit wordt gedemonstreerd aan het volgende geval *).

Daar voor $\varrho > \varrho_0$ praktisch de wet van Coulomb voor het veld geldt, werd geprobeerd, in hoeverre, althans voor de D-termen, volstaan kon worden met een golffunctie van waterstof met dezelfde n en l , dus hetzelfde aantal nulpunten. In (12) werd voor de 4 D-toestand dus gesubstitueerd: $n = 4$; $l = 2$ en R_{4_2} numeriek uitgerekend. De heeren Coenen en Kramers stelden hun benadering van R_{4_1} ter beschikking **), zoodat het mogelijk was om de integrand uit (11) te berekenen. In figuur 12 is het resultaat gestippeld weergegeven, terwijl de benadering volgens Coenen en Kramers doorgetrokken is ingeteekend.

Het blijkt dat er bij onze benadering geen sprake is van een geringe intensiteit. Bij de doorgetrokken kromme heffen de oppervlakken der twee groote gebieden elkaar vrijwel geheel op, terwijl dit bij de gestippelde kurve geenszins het geval is. Van een „weginterfereren” der golffuncties is geen sprake meer. De getrokken kromme heeft een nulpunt bij $\varrho \cong 9.5$ terwijl de golffunctie voor waterstof nul is bij $\varrho =$

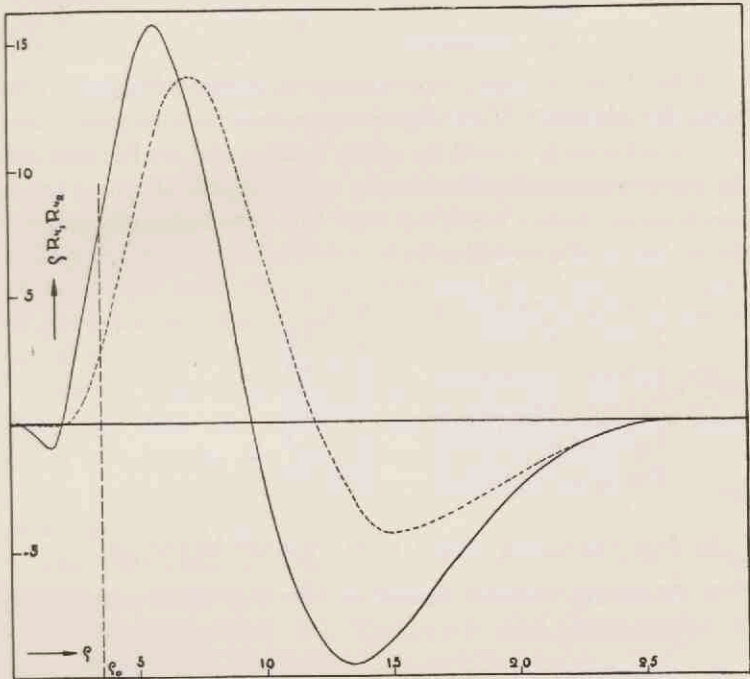
$$12.0, \text{ zoodat } \int_0^{12.0} \varrho R_{4_1} R_{4_2} d\varrho - \left| \int_{12.0}^{\infty} \varrho R_{4_1} R_{4_2} d\varrho \right|$$

niet meer klein is.

*) Coenen en Kramers merken op, dat het verloop van de integrand uit (14) voor $\varrho < \varrho_0$ (ϱ_0 is het eerste omkeerpunt van de klassieke baanbeweging) voor het resultaat van de integratie vrijwel geen rol speelt.

***) Gaarne breng ik daarvoor hier mijn hartelijke dank.

Bij de volgende D-P-overgang, n.l. 4 P — 5 D liggen de nulpunten van $R_{5/2}$ bij $\varrho \cong 8.3$ resp. $\varrho \cong 20.6$, terwijl zij bij de corresponderende waterstofgolffunctie liggen bij $\varrho = 10.9$ resp. $\varrho = 24.1$. Deze opschuiving der nulpunten gaat zoo voor de volgende termen steeds door. We zien dus dat, hoe goed

Fig.¹².

Getrokken kromme: volgens Coenen en Kramers.
Gestippelde „ benaderd.

de potentiaalvelden dan ook overeenstemmen voor groote ϱ , toch de karakteristieke eigenschappen van het atoom geheel verdwijnen, indien men niet tracht, van kleine ϱ af zoo nauwkeurig mogelijk de golffunctie te benaderen.

§ 3. Het algemeene verloop in een serie.

Behoudens bij het in de vorige paragraaf behandelde geval blijken steeds de oscillatorsterkten bij toenemend hoofdquantengetal monotoon af te nemen, terwijl uit de figuren 7, 10 en 11 blijkt, dat, althans na de allereerste termen in een serie, de oscillatorsterkten steeds vrij goed zijn voor te stellen door:

$$f = \text{constante} \times n^{-k}$$

In het waterstofspectrum is een dergelijke afhankelijkheid reeds lang bekend. Voor alle seriën bedraagt de exponent hier -3 vanaf $n = 8$, terwijl de eerste termen alle sterker zijn dan uit de bovenstaande benadering zou volgen. Uit de experimenteele resultaten blijkt, dat voor alle gemeten seriën k grooter is dan 3. Zoo vinden we:

| | |
|-------------------------|-----------|
| K. Scherpe nevenserie: | $k = 7.2$ |
| Diffuse nevenserie: | $k = 3.8$ |
| Rb. Diffuse nevenserie: | $k = 4.4$ |
| Cs. Scherpe nevenserie: | $k = 6.6$ |
| Diffuse nevenserie: | $k = 5.1$ |
| Fundamenteaalserie: | $k = 3.7$ |

In deze resultaten vallen twee bijzonderheden op:

1. Voor één element nemen de waarden van k af met toenemende l .
2. In de volgorde K; Rb; Cs neemt voor de diffuse serie de waarde van k toe.

SUMMARY

By means of measurements of intensity and concentration in an acetylene-airflame the absolute value of the transition-probability of the resonance-doublet of potassium has been determined.

As a standard-lightsource a low-voltage potassium-arclamp, which is standardised, has been used.

The transition-probabilities of the diffuse and sharp series of potassium have also been measured absolutely by means of photographic comparison with the spectrum of a tungsten bandlamp of known temperature.

Using a flame with solid solutions of RbCl and KCl resp. CsCl and KCl the absolute transition-probabilities of some series of rubidium and caesium could be investigated.

The temperature of the flames was measured with the help of the method of line-reversal.

The agreement of the measured absolute values of the transition-probabilities of the diffuse series of potassium with the values calculated by Coenen and Kramers is satisfying.

INHOUD

| | Bladz. |
|---|-----------|
| Inleiding | 9 |
| Hoofdstuk I. Relatieve metingen in de spectra van kalium, rubidium en caesium. | |
| § 1. Meetmethode | 13 |
| § 2. Relatieve overgangswaarschijnlijkheden van kalium | 18 |
| § 3. Relatieve overgangswaarschijnlijkheden van rubidium en caesium | 20 |
| Hoofdstuk II. Absolute metingen aan de kalium-resonantielijnen. | |
| § 1. Apparatuur en methode | 23 |
| § 2. Voorloopige resultaten | 31 |
| § 3. Definitieve resultaten | 34 |
| Hoofdstuk III. Verbinding der kalium-nevenseriën met de resonantielijnen. | |
| § 1. Meetmethode | 38 |
| § 2. Absolute overgangswaarschijnlijkheden van kalium | 40 |
| Hoofdstuk IV. Verbinding der nevenseriën van rubidium en caesium met de kalium-metingen. | |
| § 1. Meetmethode | 44 |
| § 2. Absolute overgangswaarschijnlijkheden van rubidium en caesium | 48 |
| Hoofdstuk V. Theorie. | |
| § 1. Berekening van overgangswaarschijnlijkheden | 54 |
| § 2. De diffuse nevenserie van kalium | 55 |
| § 3. Het algemeene verloop in een serie | 58 |
| Summary | 59 |

STELLINGEN

I.

Voor het tellen van groote aantallen geladen deeltjes kan men een eenvoudiger methode aangeven dan tot dusverre gebruikelijk is.

II.

Het argument, dat men bij het construeeren van bolometers zeer zuivere metalen dient te gebruiken, daar de temperatuurcoëfficiënt van de weerstand voor verontreinigd materiaal veel kleiner is, is onjuist.

III.

Tegen de berekeningen van Fairclough over de gunstigste dikte van bolometerbandjes zijn bezwaren aan te voeren.

N. Fairclough; Phil. Mag. 7; 1067; 1929.

IV.

De methoden ter bepaling van het „zicht” dienen te berusten op een meting van de verstrooiingscoëfficiënt van de atmosfeer. Speciaal voor de luchtvaart is het van primair belang, dat het begrip „zicht” eenduidig geformuleerd wordt.

V.

Het is gewenscht, dat de onderstellingen van Mc Eachron en Mc Morris over het mechanisme van de voortplanting

van de bliksem getoetst worden aan de nieuwste resultaten van het onderzoek der gasontladingen.

K. B. Mc Eachron and W. A. Mc Morris;
General Electric Review 39; 487; 1936.

VI.

Voor een aantal ventilatieproblemen is de dagelijksche mededeeling van de absolute vochtigheid van de lucht gewenscht.

VII.

De hypothese van Köhler ter verklaring van het iriseeren van wolken is in hooge mate aanvechtbaar.

Hilding Köhler; Meteor. Zeitschr. 46; 161; 1929.

Dis

1