



# Meting van overgangswaarschijnlijkheden in het spectrum der alkaliën

<https://hdl.handle.net/1874/323114>

*A. qu. 192, 1937.*

METING VAN OVERGANGS-  
WAARSCHIJNLIJKHEDEN IN HET  
SPECTRUM DER ALKALIËN

J. KEY

BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT  
UTRECHT.

s.  
cht

7















METING VAN OVERGANGSWAARSCHIJNLIJKHEDEN  
IN HET SPECTRUM DER ALKALIËN





*Diss. Utrecht 1937*

METING VAN OVERGANGS-  
WAARSCHIJNLIKHEDEN IN HET  
SPECTRUM DER ALKALIËN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE  
AAN DER RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,  
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS  
DR W. E. RINGER, HOOGLEERAAR IN DE  
FACULTEIT DER GENEESKUNDE, VOL-  
GENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER  
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN  
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NA-  
TUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAAN-  
DAG 31 MEI 1937 DES NAMIDDAGS TE  
4 UUR

DOOR

JACOBUS KEY

GEBOREN TE OUDERKERK AAN DEN IJSSEL

BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT  
UTRECHT.





*Aan mijn Ouders*

*Aan mijn Verloofde*



*Promotor: Prof. Dr L. S. ORNSTEIN*





## INHOUD

	Blz.
HOOFDSTUK I. <b>Inleiding</b> . . . . .	1
§ 1. Historisch overzicht . . . . .	1
§ 2. Aanslagmogelijkheden van atomen . . . . .	1
§ 3. Intensiteiten en overgangswaarschijnlijkheden . . . . .	3
§ 4. Wisselstroomboog . . . . .	5
HOOFDSTUK II. <b>Meetmethode</b> . . . . .	6
§ 1. Opstelling . . . . .	6
§ 2. IJking van de fotografische plaat . . . . .	8
§ 3. Temperatuurmeting in de wisselstroomboog . . . . .	10
§ 4. Rechtvaardiging van de meetmethode . . . . .	11
HOOFDSTUK III. <b>Natrium</b> . . . . .	13
§ 1. Onderzoek naar zelfabsorptie en lijnvorm . . . . .	13
§ 2. Temperatuurbepaling in de wisselstroomboog . . . . .	15
§ 3. Intensiteitsmetingen der spectraallijnen . . . . .	16
§ 4. Berekening der Boltzmannfactoren . . . . .	18
§ 5. Resultaten . . . . .	20
§ 6. Toepassing der resultaten op vroegere metingen in bogen en vlammen . . . . .	22
HOOFDSTUK IV. <b>Kalium</b> . . . . .	25
§ 1. Intensiteitsmetingen der spectraallijnen en tempera- tuurbepaling . . . . .	25
§ 2. Resultaten . . . . .	28
§ 3. Toepassing der resultaten op vroegere metingen in vlammen . . . . .	29
§ 4. Vergelijking der resultaten met theoretische bere- keningen . . . . .	31

	Blz.
HOOFDSTUK V. <b>Lithium</b> . . . . .	32
§ 1. Intensiteitsmetingen der spectraallijnen en tempera- tuurbepaling . . . . .	32
§ 2. Resultaten . . . . .	35
HOOFDSTUK VI. <b>Rubidium</b> . . . . .	38
§ 1. Intensiteitsmetingen der spectraallijnen en tempera- tuurbepaling . . . . .	38
§ 2. Resultaten . . . . .	40
HOOFDSTUK VII. <b>Caesium</b> . . . . .	43
§ 1. Intensiteitsmetingen der spectraallijnen en tempera- tuurbepaling . . . . .	43
§ 2. Resultaten . . . . .	46

---



## HOOFDSTUK I.

### Inleiding.

#### § 1. *Historisch overzicht.*

Sedert 1924 is de studie van de relatieve intensiteiten van spectraallijnen in een nieuwe staat van ontwikkeling gekomen. Het was enige tijd bekend dat de verhouding van de componenten van het resonantie-doublet van Natrium 2 : 1 is, indien de emitterende lichtbron geen zelfabsorptie vertoont.

In het Utrechtse Laboratorium werden de intensiteiten van een aantal spectraallijnen volgens de fotografisch-fotometrische methode gemeten. De intensiteiten van spectraallijnen die tot een zelfde multiplet behoorden, bleken zich vaak als eenvoudige getallen te verhouden. Door het werk van BURGER en DORGELO werd de somregel opgesteld. Verdere onderzoekingen, in het Fysisch Laboratorium aan multiplets verricht, hebben deze regel bevestigd, maar toonden ook aan dat er systematische afwijkingen zijn <sup>1)</sup>.

Mej. BLEEKER <sup>2)</sup> heeft reeds getracht het verloop van de intensiteiten der spectraallijnen in de nevenserien der alkaliën door een wiskundige uitdrukking te beschrijven. De metingen die door Mej. BLEEKER aan Natrium en Kalium verricht zijn zullen in de Hoofdstukken III en IV van dit proefschrift aan een nadere beschouwing onderworpen worden.

#### § 2. *Aanslagmogelijkheden van atomen.*

Een atoom kan in aangeslagen toestand worden gebracht door botsing met een electron van voldoende energie. Het atoom kan dan bij overgang in een lagere energie-toestand één of meer spectraallijnen emitteren. Een atoom kan ook in een aangeslagen toestand komen, door botsing met een ander atoom van voldoende grote energie, of indien het wordt blootgesteld aan uitwendige

1) L. S. ORNSTEIN, A Survey of his Work from 1908—1933.

2) C. E. BLEEKER, Dissertatie Utrecht 1928.

straling. Bij gewone temperatuur is de kinetische energie van de atomen zeer klein ten opzichte van de energie die nodig is om een atoom in een aangeslagen toestand te brengen. We kunnen daarom geen lichtemissie verwachten van een gas bij kamertemperatuur dat niet aan een electronenbombardement of aan uitwendige straling onderworpen is. Er zullen inderdaad atomen zijn die een voldoende energie bezitten, maar hun aantal is te gering om lichtemissie waar te nemen. Bij hogere temperatuur kan de energie van een groter aantal deeltjes een voldoende waarde bereiken om een zuivere temperatuuremissie te doen plaats vinden. De BUNSEN-vlam heeft een temperatuur van ongeveer  $1700^{\circ}$  K en daarin komen een voldoende aantal deeltjes voor met een energie die nodig is om alkalieatomen in aangeslagen toestand te brengen. Brengt men Lithium of Natrium in de vlam dan neemt men de resonantielijnen waar, terwijl indien er Kalium, Rubidium of Caesium in wordt gebracht er ook nog enkele andere lijnen verschijnen.

Door KING zijn metaaldampen in ovens onderzocht. Hier treedt dus een lichtemissie op die aan de hoge temperatuur van het gas kan worden toegeschreven. Tengevolge van de hoge temperatuur heeft er in het gas ionisatie plaats. Alle deeltjes hebben evenwel dezelfde snelheidsverdeling en deze veroorzaken de lichtemissie van het gas. Bij hoger wordende temperatuur verscheen eerst de eerste lijn van een serie en daarna de andere lijnen met kleinere golflengte. Deze laatste lijnen worden relatief steeds sterker ten opzichte van de eerste lijn indien de temperatuur verder verhoogd wordt.

Volgens ORNSTEIN en BRINKMAN <sup>1)</sup> moet in een elektrische lichtboog, met koolectroden, de aanslag van de atomen hoofdzakelijk worden toegeschreven aan botsingen van de atomen met deeltjes die een grote snelheid hebben tengevolge van de hoge temperatuur van het gas en bijna niet aan botsingen van de atomen met electronen die hun snelheid verkregen hebben tengevolge van het elektrische veld tussen de electroden. Dit betekent dus dat de lichtemissie in de elektrische lichtboog met koolectroden door een thermisch mechanisme veroorzaakt wordt. De lichtemissie heeft

---

1) L. S. ORNSTEIN, en H. BRINKMAN, *Physica* 1, 9, 1934.

bijna uitsluitend plaats tengevolge van de hoge temperatuur tussen de elektroden.

Er is wat betreft de lichtemissie geen essentieel verschil tussen een koolboog en een vlam. De koolboog is op te vatten als een vlam van zeer hoge temperatuur.

Dit proefschrift heeft ten doel deze bewering te verifiëren en vervolgens met behulp ervan de relatieve overgangswaarschijnlijkheden van enkele lijnen in de nevenserien van de alkaliën te bepalen.

### § 3. Intensiteiten en overgangswaarschijnlijkheden.

De intensiteit van een spectraallijn in een emissiespectrum die ontstaat tengevolge van een overgang in het energieschema van het  $P$ -niveau naar het  $Q$ -niveau is evenredig met:

1°. de overgangswaarschijnlijkheden van het  $P$ - naar het  $Q$ -niveau:

$$A_Q^P,$$

2°. het aantal atomen dat zich in de energietoestand  $P$  bevindt:

$$N_P,$$

3°. het energieverval tussen het  $P$ - en het  $Q$ -niveau:

$$E_P - E_Q = h \nu_Q^P.$$

Noemt men  $I_Q^P$  de intensiteit van de spectraallijn die beantwoordt aan deze overgang, dan is deze grootte dus evenredig met het produkt  $A_Q^P N_P \nu_Q^P h$ .

Indien in de lichtboog thermische aanslag verantwoordelijk is voor de lichtemissie dan hangt het aantal atomen dat zich bevindt op een energieniveau  $P$  af van de snelheidsverdeling van de deeltjes. Daar dit een MAXWELL-BOLTZMANNSE snelheidsverdeling is wordt de kans dat een atoom zich bevindt op het  $P$ -niveau gegeven door de uitdrukking:

$$\frac{g_P e^{-\frac{E_P}{kT}}}{\sum_P g_P e^{-\frac{E_P}{kT}}}$$

Hierin betekenen:

$E_P$  de energie van het  $P$ -niveau,

$g_P$  de a priori waarschijnlijkheid of het statistisch gewicht van het  $P$ -niveau,



$k$  de constante van BOLTZMANN,  
 $T$  de absolute temperatuur van het gas,  
 $e$  het grondtal van de natuurlijke logaritmen.

De sommatie in de noemer moet worden uitgestrekt over alle niveaux. Sommeert men de gehele uitdrukking over alle niveaux dan krijgt men zoals behoort de kans 1.

Zij  $N$  het totaal aantal emitterende atomen dan is het aantal atomen die zich bevinden in de energietoestand  $P$  :  $N$  vermenigvuldigd met de hierboven vermelde kans.

De intensiteit  $I_Q^P$  wordt nu evenredig met:

$$N A_Q^P \frac{g_P e^{-\frac{E_P}{kT}}}{\sum_P g_P e^{-\frac{E_P}{kT}}} \nu_Q^P h$$

Hierin is  $\frac{N}{\sum_P g_P e^{-\frac{E_P}{kT}}}$  voor alle spectraallijnen een constante

zodat we vinden dat  $I_Q^P$  evenredig is met  $A_Q^P g_P e^{-\frac{E_P}{kT}} \nu_Q^P h$ . Voor de verhouding van het product van de overgangswaarschijnlijkheid en het statistisch gewicht van de aanvangsniveaux van de overgangen  $P \rightarrow Q$  en  $R \rightarrow S$  wordt dan uit deze uitdrukking gevonden:

$$\frac{A_Q^P g_P}{A_S^R g_R} = \frac{I_Q^P e^{-\frac{E_R}{kT}} \nu_S^R}{I_S^R e^{-\frac{E_P}{kT}} \nu_Q^P}$$

Voor het bepalen van deze verhouding moet dus  $\frac{I_Q^P}{I_S^R}$  gemeten worden, terwijl bovendien nog de temperatuur van het emitterende gas bekend moet zijn.  $E_P$  en  $E_R$  zijn evenals  $\nu_S^R$  en  $\nu_Q^P$  bekende grootheden.

De vraag is nu of de onderstelling, dat een BOLTZMANN-verdeling van de energieniveaux over de atomen aanwezig is, juist is. Om dit te bevestigen moeten de experimenten uitgevoerd worden bij verschillende temperaturen van het emitterende gas. Blijkt dan

dat de relatieve waarden van het produkt van de overgangswaarschijnlijkheid en het statistisch gewicht van de aanvangsniveaux, bij die temperaturen gelijk zijn, dan is dit een bewijs dat werkelijk een BOLTZMANN-verdeling van de energieniveaux over de atomen aanwezig is, dus een bewijs voor de thermische emissietheorie van de gebruikte koolboog.

#### § 4. *Wisselstroomboog.*

Indien lichtbogen gebruikt worden waarvan de stroomsterkte verschillend is, is daarmee nog niet de temperatuur verschillend. De temperatuur in een lichtboog hangt namelijk niet in de eerste plaats af van de stroomsterkte, maar van de stroomdichtheid. Wordt nu een grotere stroomsterkte gebruikt dan wordt ook de doorsnede van de lichtzuil groter zodat de stroomdichtheid niet veel verandert. ORNSTEIN, BRINKMAN en VERMEULEN <sup>1)</sup> hebben gevonden dat in een elektrische lichtboog waarbij aan de elektroden een wisselspanning was aangelegd, de temperatuur een functie was van de phase van de wisselstroom. TER HORST <sup>2)</sup> heeft aangetoond dat inderdaad de stroomdichtheid in een wisselstroomboog een functie is van de phase. De doorsnede van de zuil van de boogontlading werd visueel bepaald door het beeld van de boogontlading stroboscopisch waar te nemen, terwijl de stroomsterkte door een oscillograaf werd opgenomen. De stroomdichtheid veranderde in de door TER HORST gebruikte wisselstroomboog van 0 tot 67 amp. cm<sup>-2</sup>. Deze waarde bleek onafhankelijk te zijn van de effectieve stroomsterkte en ook onafhankelijk van de booglengte.

---

1) L. S. ORNSTEIN H. BRINKMAN en D. VERMEULEN, Proceedings Amsterdam 34, 764, 1931.

2) D. J. TH. TER HORST, Dissertatie Utrecht 1934.

## HOOFDSTUK II.

### Meetmethode.

#### § 1. *Opstelling.*

In figuur 1 is de opstelling waarmee de metingen verricht zijn afgebeeld. Aan de electroden is aangelegd een wisselspanning van 220 volt. De lenzen  $L_1$  en  $L_2$  hebben elk een brandpuntsafstand van 20 cm. Op  $S$  wordt door de lens  $L_1$  een beeld gevormd van  $B$  en even groot als  $B$ .  $S$  is een schijf die bevestigd is aan de as van een synchronomotor en aan de rand voorzien van twee spleten. Het licht wordt nu periodiek door deze spleten doorgelaten en het beeld van de boog wordt dan door de lens  $L_2$  afgebeeld op de spleet van de spectrograaf. Deze afbeelding is weder 1:1, zodat op de spleet van de spectrograaf periodiek een beeld van de lichtboog valt dat even groot is als de boog zelf. Door een wigvormige schuif is een gedeelte van de spleet van de spectrograaf bedekt zodat alleen de lichtstralen afkomstig van het middelste gedeelte der boog in de spectrograaf vallen.

De synchronomotor wordt gedreven door dezelfde 220 volt wisselspanning als de lichtboog. Het door één spleet doorgelaten licht is daardoor steeds afkomstig van dezelfde phase van de boog. Het toerental van de synchronomotor bedraagt 25 per seconde. Daar de periode van de gebruikte wisselstroom  $\frac{1}{50}$  seconde is, is na een halve omwenteling van de schijf, dezelfde phase in de boog teruggekeerd. Daarom is in de schijf nog een tweede spleet aangebracht die diametraal tegenover de eerste geplaatst is. Door deze spleet wordt dezelfde phase doorgelaten als door de eerste. De breedte van de spleten en de omtrek van de cirkel waarop de spleten zijn aangebracht, bepalen het phasegebied dat periodiek wordt doorgelaten. In ons geval wordt telkens  $\frac{1}{60}$  van de gehele phase doorgelaten.

Verschillende phasen van de wisselstroomboog kunnen nu doorgelaten worden door de synchronomotor in zijn geheel een weinig om zijn as te wentelen. Om dit gemakkelijk te kunnen uitvoeren



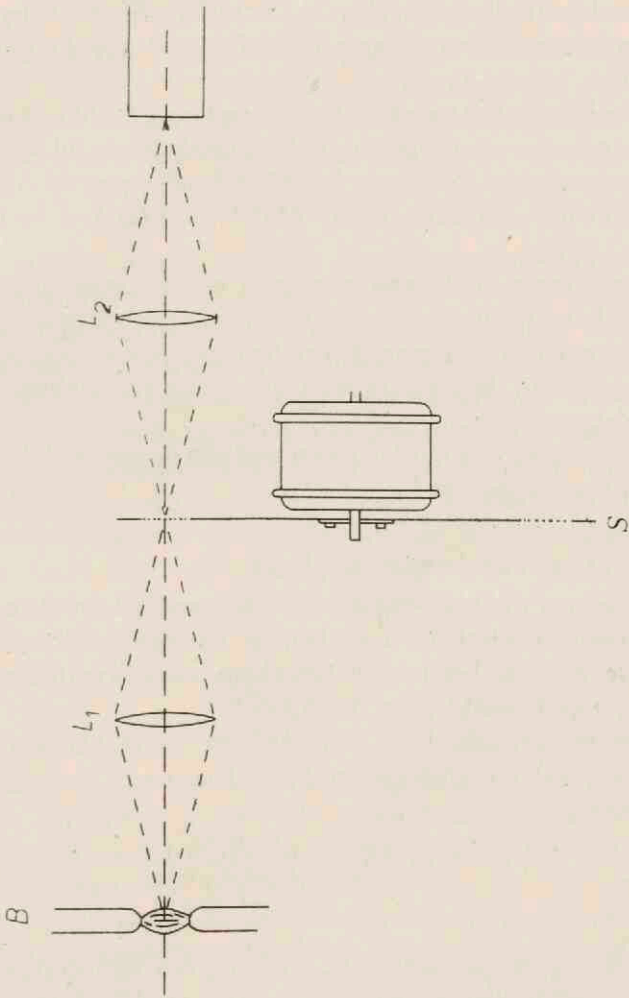


Fig. 1.

De opstelling.

is de motor met de voet naar boven op een uitgehold blok hout geplaatst.

Als koolectroden zijn gebruikt Conradty „Noris” kolen waarin een gat geboord is van 3 mm middellijn dat gevuld is met een alkaliezout.

De spectrograaf die voor het onderzoek is gebruikt, is een groot type Fuess waarvan de opening 1 : 6 is. De dispersie bij  $\lambda = 6000 \text{ \AA}$  bedraagt ongeveer  $60 \text{ \AA/mm}$ , bij  $4500 \text{ \AA}$  ongeveer  $20 \text{ \AA/mm}$ . De lengte van het spectrum tussen  $8000 \text{ \AA}$  en  $4500 \text{ \AA}$  is op de plaat 6.3 cm.

De zwarting van de spectraallijnen op de fotografische plaat is bepaald met behulp van de microfotometer van MOLL <sup>1)</sup>. Bij deze microfotometer is de trommel met registreerpapier gekoppeld aan de beweging van de plaat zodat 1 mm plaat overeenkomt met 49 mm registreerpapier.

De fotogrammen zijn uitgemeten met een daarvoor door WOUDA geconstrueerd apparaat <sup>2)</sup>.

## § 2. *Ijking van de fotografische plaat.*

De ijking der fotografische platen is gebeurd volgens de gebruikelijke Utrechtse methode met behulp van een wolfram bandlamp. De voor de berekening benodigde emissiecoëfficiënten van wolfram zijn bepaald door HAMAKER <sup>3)</sup>.

De stralingsenergie  $E(\lambda, T)$  van een zwart lichaam bij een golflengte  $\lambda$  en een temperatuur  $T$  wordt gegeven door de formule van PLANCK:

$$E(\lambda, T) = c_1 \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}$$

Daar de maximale energie  $E_{max}(T)$  bij een temperatuur  $T$  volgens de wetten van STEFAN-BOLTZMANN en WIEN evenredig is met  $T^5$  vindt men dat:

1) Vergelijk: L. S. ORNSTEIN, W. J. H. MOLL und H. C. BURGER, Objektive Spektralphotometrie, Braunschweig 1932.

2) J. WOUDA, Zs. f. Phys. 79, 511, 1932.

3) H. C. HAMAKER, Dissertatie Utrecht 1934.

$$\frac{E(\lambda, T)}{E_{max}(T)} = \frac{c_1}{c^3} \frac{(\lambda T)^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}$$

een functie is van  $\lambda T$ . Uit een grafiek van deze functie gemaakt, kan voor elke  $\lambda$  en  $T$  dit quotiënt worden afgelezen.

Indien de wolfram bandlamp een absoluut zwart lichaam was, zouden de energiën bij verschillende  $\lambda$  en  $T$  nu evenredig zijn met:  $\frac{E(\lambda, T)}{E_{max}(T)} T^5$ . Deze waarde moet nu evenwel vermenigvuldigd worden met de emissiecoëfficiënt  $e(\lambda, T)$  van wolfram omdat de wolframband geen zwarte straler is.

De stralingsenergie bereikt de fotografische plaat echter door een spectrograaf die voor elke golflengte een andere dispersie heeft. De energie van een golflengte-gebied  $d\lambda$  wordt dus in een gebied met grotere dispersie op een groter oppervlak opgevangen dan in een gebied met kleinere dispersie. De grootte van deze oppervlakjes is omgekeerd evenredig met de dispersie ( $\text{\AA} / \text{mm}$ ). Om de energie per vlakke-eenheid te vinden die van een bepaalde golflengte op de plaat komt, heeft men daarom de reeds gevonden uitdrukking nog te vermenigvuldigen met de dispersie:  $d(\lambda)$ .

Ten slotte krijgt men:

$$\frac{E_{(\lambda T)}}{E_{max}(T)} T^5 e(\lambda, T) d(\lambda)$$

De ijking van de wolfram bandlamp is in het Utrechtse Laboratorium uitgevoerd volgens de pyrometrische methode. Tussen 7 en 16 ampère is de lamp geijkt, overeenkomende met een temperatuurverschil van  $1600^\circ$  tot  $2875^\circ$  K. <sup>1)</sup>

Voor het opnemen der zwartingsmerken is steeds de methode van de stroomsterkte-variatie van de wolfram bandlamp gebruikt. De bandlamp wordt aangesloten op 12 volt gelijkstroom die door het Laboratorium op  $1\frac{0}{100}$  constant geleverd wordt.

Op de plaats van de lichtboog in figuur 1 wordt dan de standaardlamp geplaatst. Het bandje is dus scherp afgebeeld op de spleet van de spectrograaf. De relatieve vulling van de collimator van de

1) Voor de ijkingen van de bandlamp ben ik Dr D. VERMEULEN dank verschuldigd.

spectrograaf is nu bij het opnemen der zwartingsmerken geheel dezelfde als bij de boogopnamen. De synchroonmotor is ook bij het opnemen der zwartingsmerken steeds in werking. Dit is noodzakelijk omdat de zwartingsmerken met dezelfde intermittentie gefotografeerd moeten worden als het spectrum van de boog. Op deze wijze kan geen intermittentie effect optreden.

Verder is steeds gezorgd dat de belichtingstijd van de zwartingsmerken dezelfde is, als die van de boogopnamen, waarvoor ze gebruikt zijn.

### § 3. *Temperatuurmeting in de wisselstroomboog.*

De temperatuurbeplating in de verschillende fasen der wisselstroomboog is bij de Natrium- en Kaliumboog gedaan volgens een methode die in het Utrechtse Laboratorium is uitgewerkt en die o.a. is toegepast en beschreven door TER HORST <sup>1)</sup>. Het spectrum van de wisselstroomboog wordt in verschillende fasen van de boog gefotografeerd en uit de intensiteitsverhouding van de bandenkoppen in het spectrum van het molecule CN is de temperatuur te berekenen.

Hiervoor is gebruikt de CN-bandengroep waarvan de sterkste kop ligt bij 3883 Å. Het eindniveau van deze groep is het grondniveau, terwijl de verandering van het vibratie-quantumgetal  $\Delta v = 0$  is.

De intensiteit van een rotatielijn bij thermische aanslag is evenredig met:

$$j e^{-\frac{Bhcj(j \pm 1)}{kT}} \quad \text{waarin } B = \frac{h}{8 \pi^2 \vartheta c}$$

Hierin betekenen:

- $j$  het rotatiequantumgetal van de aangeslagen toestand,
- $h$  de constante van PLANCK,
- $k$  de constante van BOLTZMANN,
- $c$  de lichtsnelheid,
- $T$  de absolute temperatuur,
- $\vartheta$  het traagheidsmoment van het molecule in de aangeslagen toestand,
- $e$  het grondtal van de natuurlijke logaritmen.

1) D. J. TH. TER HORST, Dissertatie Utrecht 1934.



Het plus-teken moet worden genomen voor de lijnen van de *R*-tak en het min-teken voor de lijnen van de *P*-tak.

Met behulp van deze formule kunnen de relatieve intensiteiten van de rotatielijnen in de band als functie van de temperatuur berekend worden. Hiermee kan dan tevens bepaald worden de totaalintensiteit van de band 0—0 ( $\lambda = 3883 \text{ \AA}$ ) als functie van *T*, gerekend tot aan de kop van de band 1—1 ( $\lambda = 3871 \text{ \AA}$ ), indien de *j*-waarden van de tussenliggende lijnen bekend zijn <sup>1)</sup>.

Evenzo de totaalintensiteit van de band 1—1 gerekend tot aan de kop van de band 2—2 ( $\lambda = 3862 \text{ \AA}$ ). Worden nu de relatieve overgangswaarschijnlijkheden van de banden en de verschillende bezetting der niveaus in rekening gebracht en bovendien nog een correctie voor het elkaar overdekken der banden, dan kan de verhouding der totaalintensiteiten der banden 1—1 en 0—0 als functie van de temperatuur worden uitgezet. Deze grafiek is nu geschikt om uit de gemeten oppervlakte-intensiteiten van de bandenkoppen de temperatuur van de boog te bepalen.

De temperatuur van de boog waarin Lithium, Rubidium en Caesium aanwezig is, is op een andere wijze bepaald. De zouten van deze elementen zijn gemengd met een Kaliumzout. Met behulp van de gevonden overgangswaarschijnlijkheden van Kalium kan nu uit de intensiteiten van de in deze spectra voorkomende Kaliumlijnen de temperatuur van de boog bepaald worden. Op deze wijze van het bepalen der temperatuur komen we hieronder nader terug.

#### § 4. *Rechtvaardiging van de meetmethode.*

Men zou tegen de gevolgde wijze van meting de bedenking kunnen maken, dat het spectrum dat op de fotografische plaat opgenomen wordt, niet afkomstig is van een bepaald temperatuurgebied maar van verschillende lagen van het emitterende gas. Het zou dus noodzakelijk zijn de boog „af te pellen”. Gaat men na welke invloed het heeft op de resultaten indien dit nagelaten wordt, dan blijkt de fout niet ernstig te zijn.

Neemt men aan een parabolisch temperatuurverval van het

---

1) Zie hiervoor: W. JEVONS, Report on Bandspectra of Diatomic Molecules.

centrum van de boog naar de rand, zodat de temperatuur in het midden  $5000^{\circ}$  K en aan de rand  $4000^{\circ}$  K is, dan kan het temperatuur-verloop voorgesteld worden door  $T = 5000 - \beta r^2$ . Hierin stelt  $r$  de straal van de doorsnede van de boog voor, die op 0,3 cm gesteld wordt, en  $\beta$  een constante die met behulp van de randtemperatuur te bepalen is.

Berekent men nu op verschillende plaatsen van de doorsnede van de boog, d.w.z. bij verschillende temperaturen, de BOLTZMANN-factoren van twee bepaalde niveaux, dan krijgt men bij grafische uitzetting hiervan twee kromme lijnen.

Bij de berekeningen van de overgangswaarschijnlijkheden is nu gebruikt de verhouding van de BOLTZMANN-factoren bij b.v.  $5000^{\circ}$  K, terwijl gebruikt had moeten worden de verhouding van de oppervlakken die door deze lijnen in de grafiek bepaald zijn. Met bovengenoemde aannamen is de berekening uitgevoerd voor de natrium-niveaux  $3D$  en  $5D$  die een groot frequentieverschil hebben. De verhouding van de BOLTZMANN-factoren bij  $5000^{\circ}$  K blijkt 9,6 te zijn; uit de oppervlakken volgt 10,1. Een verschil dus van 5 %. Is het niveauverschil kleiner, zoals bij de meeste bij dit onderzoek betrokken niveaux het geval is, dan is ook het verschil van de beide verhoudingen kleiner. Daarom is van het moeizame afpellen afgezien.



## HOOFDSTUK III.

### Natrium. 1)

Ter vergemakkelijking van het overzicht volgen in Tabel I de golflengten en de aanvangsniveaux met hunne frequentie, van de gemeten spectraallijnen. De energieniveaux van de atomen zullen in dit proefschrift met hoofdquantumgetallen aangegeven worden.

Het eindniveau van de sterkste doubletcomponent, die tevens de grootste golflengte heeft, is  $3P_{3/2}$  en het eindniveau van de zwakste component met de kleinste golflengte is  $3P_{1/2}$ .

TABEL I 2)

Golflengte van het doublet in Å	Aanvangsniveau	
	Notatie	Frequentie in $\text{cm}^{-1}$
6161—6154	5 $S_{1/2}$	8248
5154—5149	6 "	5077
4752—4748	7 "	3437
4545—4542	8 "	2481
8195—8183	$3D_{3/2} \text{ } ^3S_{1/2}$ — 3 $D_{3/2}$	12276
5688—5683	4 " — 4 "	6900
4983—4979	5 " — 5 "	4412
4669—4665	6 " — 6 "	3062
4498—4494	7 " — 7 "	2249

#### § 1. *Onderzoek naar zelfabsorptie en lijnvorm.*

De uitgeboorde koolectrode is voor het onderzoek van de intensiteiten der spectraallijnen van Natrium gevuld met  $\text{NaCl}$ . De lengte van de boog is 1,5 cm terwijl alleen het licht door het middelste gedeelte ervan uitgezonden, voor de metingen gebruikt is. De boog brandt tamelijk rustig. De plaats wordt zo nodig met

1) De volgorde waarin de elementen behandeld worden is dezelfde als die waarin de experimenten zijn gedaan.

2) Ontleend aan: A. FOWLER, Series in Line Spectra.

de hand bijgesteld, om het midden van de afbeelding op de spleet van de spectrograaf te houden.

De wisselstroomboog waarvan de effectieve stroomsterkte 5 amp. bedraagt, is eerst aan een onderzoek omtrent zelfabsorptie onderworpen. Zowel in de maximum phase als in de buurt van de minimumphase blijkt de intensiteitsverhouding van de componenten van de doubletten ongeveer de theoretische, dat is 2 : 1 te zijn.

De voor enkele doubletten gevonden waarden bedragen:

$3P - 5S$	1,93	$3P - 4D$	1,98
$3P - 6S$	2,09	$3P - 5D$	2,05
$3P - 7S$	2,02	$3P - 6D$	2,10

Uit bovenstaande waarden kan besloten worden dat geen merkbare zelfabsorptie optreedt in de gebruikte wisselstroomboog omdat alle waarden ongeveer 2 bedragen met afwijkingen die binnen de meetnauwkeurigheid vallen.

Bij dit voorlopige onderzoek naar zelfabsorptie valt op de fotografische plaat de grote breedte van de lijnen in de diffuse nevenserie reeds op. De halfwaardebreedte van de doubletcomponenten van de diffuse serie blijkt afhankelijk te zijn van de temperatuur van de boog. Bij hogere temperatuur is de halfwaardebreedte groter dan bij lagere temperatuur.

Als voorbeeld vermelden wij het doublet  $3P-8D$  ( $\lambda = 4393-4390 \text{ \AA}$ ).

In fig. 2 is de intensiteitsverdeling van dit doublet bij een tempe-

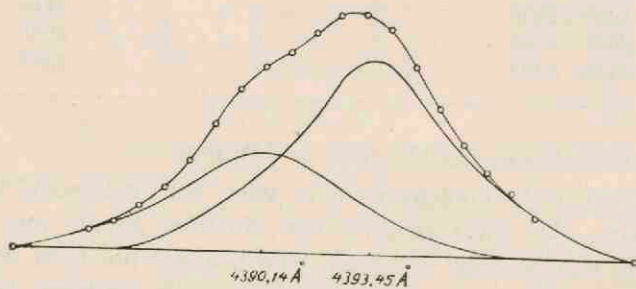


Fig. 2.

Na-doublet  $3P-8D$  bij  $5360^\circ \text{ K}$ .

atuur van  $5360^\circ \text{ K}$  afgebeeld. Deze kromme is verkregen door de fotometerkromme van dit doublet met behulp van het toestel van

WOUDA in intensiteit om te zetten. Uit deze intensiteitskromme is getracht de beide doubletcomponenten te analyseren. Indien de analyse goed is uitgevoerd moet de afstand tussen de toppen 3,3 Å bedragen. Het blijkt dan uit fig. 2 dat de halfwaardebreedte van beide componenten 5,6 Å bedraagt.

De intensiteitsverdeling van hetzelfde doublet bij een tempera-

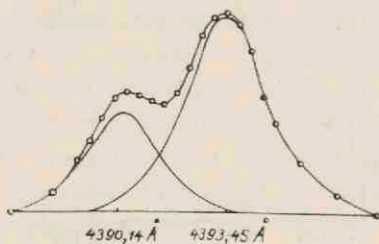


Fig. 3.

Na-doublet 3P—8D bij 4260° K.

tuur van 4260° K in de boog is in fig. 3 afgebeeld. Het blijkt nu na analyse van de componenten dat de halfwaardebreedte ongeveer 2,8 Å bedraagt.

Om het verschil in gedaante bij de twee temperaturen in de figuren duidelijk te laten uitkomen, zijn beide op dezelfde schaal getekend en zijn de tophoogten in beide gevallen op dezelfde waarde gereduceerd.

Het effect van deze lijnverbreding treedt wel bij de lijnen der diffuse nevenserie op, maar niet bij de lijnen der scherpe nevenserie. Voor het verdere onderzoek is steeds van alle spectraallijnen, ook in de scherpe nevenserie, de oppervlakte-intensiteit bepaald <sup>1)</sup>.

## § 2. Temperatuurbepaling in de wisselstroomboog.

De temperaturen in de wisselstroomboog zijn in verschillende fasen der boog bepaald, op de wijze die in Hoofdstuk II, § 3 beschreven is. Op de motor is een gradenverdeling aangebracht en op het houtblok een index. In verschillende fasen van de wisselstroomboog is de temperatuur bepaald. In fig. 4 zijn de

1) Een verder onderzoek van deze lijnverbreding in de boog, dat door G. H. REMAN werd verricht, zal weldra gepubliceerd worden.

gevonden temperaturen tegen de stand van de motor uitgezet. De door de punten getrokken kromme stelt dus voor het verloop van

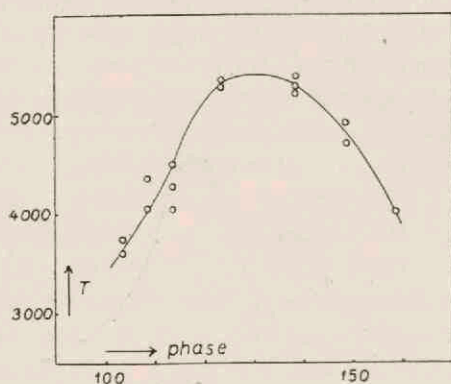


Fig. 4.

Temperatuur der wisselstroomboog.

de temperatuur over de phase der wisselstroom. Het laatste meetpunt bevindt zich ongeveer  $15^\circ$  van het minimum af. Komt men nog dichter bij het minimum dan is de temperatuur van de boog te laag om het CN-spectrum te emitteren. De ligging van de punten in de grafiek geeft een indruk van de nauwkeurigheid van deze wijze van temperatuurmeting.

In bogen waarvan de electroden niet met een zout gevuld zijn is de temperatuur hoger <sup>1)</sup>. Door het inbrengen van het natriumchloride wordt de temperatuur aanmerkelijk verlaagd.

De metingen van de intensiteiten der spectraallijnen van Na zijn verricht in de phasen waar de temperatuur  $5360^\circ\text{K}$  resp.  $4260^\circ\text{K}$  is.

De opnamen ter bepaling van de temperatuur zijn gemaakt op Ilford Special Rapid Plates H & D 400, die ontwikkeld zijn in Rodinal 1 : 20 van  $18^\circ\text{C}$ . De belichtingstijden varieerden van 10 sec. in de maximum phase tot 5 min. op  $15^\circ$  afstand van het minimum.

### § 3. Intensiteitsmetingen der spectraallijnen.

De bepaling van de intensiteitsverhouding van de doubletten

1) L. S. ORNSTEIN, H. BRINKMAN en D. VERMEULEN, Proc. Amsterdam 34, 764, 1931 en D. J. TH. TER HORST, l. c.



onderling zijn, om de thermische theorie van de koolboog te toetsen, verricht bij de temperaturen 5360° K en 4260° K.

Van de doubletten zijn steeds de beide componenten gemeten ter contrôle van de doubletverhouding. Voor de berekening van de relatieve overgangswaarschijnlijkheden zijn steeds de sterkste doubletcomponenten gebruikt. De in Tabel II opgegeven verhoudingen van de doubletten onderling zijn daarom de verhoudingen tussen de sterkste componenten er van.

Het is natuurlijk niet mogelijk op een fotografische plaat een opname van het Natrium-spectrum te maken zodat alle lijnen daar, met voor het fotometreren geschikte zwarting, op voorkomen. De vergelijking van de intensiteiten moet dus trapsgewijze geschieden.

De lijnen van de doubletten 5S t/m 8S en van 4D t/m 7D zijn gemeten op Ilford Special Rapid Panchromatic Plates H & D 400, die ontwikkeld zijn in Rodinal 1 : 20 van 18° C gedurende 6 minuten.

Het doublet 4D ( $\lambda = 5688-5683 \text{ \AA}$ ) komt evenwel in vergelijking met de andere doubletten veel te zwart op de platen voor. Het is nodig om deze lijnen met behulp van een selectief filter te verzwakken. Na enig zoeken bleek hiervoor geschikt te zijn een glazen cuvet gevuld met Rhodamin. De vereiste concentratie van de vloeistof in het 1 cm dikke cuvet wordt proefondervindelijk bepaald. Rhodamin heeft het voordeel bij deze golflengte een absorptiegebied te hebben dat geen sterk verval heeft.

TABEL II

Overgangen	Golflengte in $\text{\AA}$	Intensiteitsverhouding	
		T=5360°K	T=4260°K
3 P — 5 S / 3 P — 5 D	6161/4983	0,77	1,11
3 P — 5 D / 3 P — 6 D	4983/4669	3,01	3,36
3 P — 6 S / 3 P — 7 S	5154/4752	3,07	3,51
3 P — 6 S / 3 P — 8 S	5154/4545	6,23	7,79
3 P — 6 S / 3 P — 7 D	5154/4498	1,78	2,25
3 P — 6 D / 3 P — 7 S	4669/4752	5,48	5,40
3 P — 4 D / 3 P — 5 S	5688/6161	3,83	
3 P — 3 D / 3 P — 5 D	8195/4983	29,4	46,5

Voor deze lijnen zijn ook de zwartingsmerken opgenomen door het Rhodamin-filter. Het is nu niet nodig om de absorptie van het

filter van deze beide golflengten afzonderlijk te bepalen, omdat deze voor de opnamen van de boog en de zwartingsmerken hetzelfde is.

Het doublet 3D ( $\lambda = 8194\text{--}8183 \text{ \AA}$ ) kan op de gebruikte panchromatische platen niet meer worden opgenomen, omdat deze platen in dat golflengtegebied niet meer gevoelig zijn. Daarom zijn de Ilford Infra Red Plates gebruikt die ontwikkeld zijn in Metolborax gedurende 6 minuten en die voor deze golflengte zeer gevoelig zijn. Zo gevoelig zelfs dat het infrarode natriumdouplet reeds lang vóór de andere spectraallijnen op de plaat verschijnt. Het is daarom nodig door middel van een filter dit doublet wat te verzwakken. Hiervoor is geschikt een cuvet met kopersulfaat. Door de concentratie in dit 1 cm dikke cuvet geschikt te kiezen, kan het infrarode doublet zodanig verzwakt worden dat het ongeveer met dezelfde zwarting op de fotografische plaat komt als het doublet 5D ( $\lambda = 4983\text{--}4979 \text{ \AA}$ ).

Door v. CITTERT<sup>1)</sup> is berekend welke breedte de spleet van een spectrograaf minimaal mag hebben om nog betrouwbare intensiteitsmetingen te kunnen verrichten. De breedte van deze „grensspleet” is een functie van de vulling van de collimatorlens en van de golflengte waarbij men de intensiteitsmetingen doet. Naarmate de golflengte groter is, is de grensspleet breder. De spleet van de spectrograaf moet daarom bij intensiteitsmetingen in het infrarode golflengtegebied betrekkelijk breed zijn. Voor de metingen van het infra-rode natriumdouplet is de spleet zo wijd gekozen dat dit doublet, waarvan de splitsing 11  $\text{\AA}$  bedraagt, niet meer geheel werd opgelost. Ook het doublet 5D bleek toen niet meer gescheiden gemeten te kunnen worden. Daarom is van deze doubletten de intensiteitsverhouding van de beide componenten samen bepaald. Is de doubletverhouding van beide doubletten als 2 : 1, wat nu wel voldoende gecontroleerd is, dan is deze intensiteitsverhouding ook de verhouding van de intensiteiten van de sterkste componenten van deze doubletten.

#### § 4. Berekening der Boltzmannfactoren.

Onder de BOLTZMANNfactor van een energie-niveau  $P$  wordt verstaan de uitdrukking  $e^{-\frac{E_P}{kT}}$ .

1) P. H. v. CITTERT, Zs. f. Phys., 65, 547, 1930.



Voor de berekening der overgangswaarschijnlijkheden van de gemeten Natriumlijnen moeten deze factoren berekend worden voor de aanvangsniveaux bij de temperaturen  $5360^{\circ}$  K en  $4260^{\circ}$  K.

Worden zoals hier relatieve intensiteitsmetingen verricht en daaruit berekend relatieve overgangswaarschijnlijkheden, dan is het voldoende de relatieve waarden der BOLTZMANNfactoren van de energie-niveaux te kennen. Deze relatieve waarden der BOLTZMANNfactoren kunnen grafisch bepaald worden.

Voor de energie  $E_P$  van een energie-niveau  $P$  kan worden geschreven  $E_P = hc\nu_P$  waarin  $h$  de constante van Planck,  $c$  de lichtsnelheid en  $\nu_P$  de frequentie van het  $P$ -niveau in  $\text{cm}^{-1}$  voorstelt.

Noem  $\vartheta_P$  de BOLTZMANNfactor van het  $P$ -niveau bij een temperatuur  $T^{\circ}$  K, dan is:

$$\log \vartheta_P = -\frac{hc\nu_P}{kT} \log e = -\frac{0,6218}{T} \nu_P$$

$\log \vartheta_P$  is dus een lineaire functie van de frequentie van het niveau. Zij  $Q$  een niveau waarvan de BOLTZMANNfactor bij diezelfde temperatuur tien maal kleiner is, dan is:

$$\log \vartheta_P - \log \vartheta_Q = 1 = \frac{0,6218}{T} (\nu_Q - \nu_P)$$

Noem  $\nu_Q - \nu_P = \Delta \nu$  dan is:

$$T = 0,6218 \cdot \Delta \nu.$$

Bij gegeven  $T$  is hieruit  $\Delta \nu$  te bepalen, waarna de rechte die het verband tussen  $\vartheta$  en  $\nu$  aangeeft getrokken kan worden. Uit deze rechte kunnen dan de benodigde relatieve BOLTZMANNfactoren worden afgelezen.

In Tabel III zijn de op deze wijze verkregen BOLTZMANNfactoren verenigd voor de beide benodigde temperaturen. Hierbij moet in het oog worden gehouden dat in iedere kolom relatief vergelijkbare getallen staan, maar dat de beide kolommen niet met elkaar mogen worden vergeleken.

TABEL III

Niveau	$T = 5360^{\circ} \text{ K}$	$T = 4260^{\circ} \text{ K}$
5 S	28	19,9
6 "	11,9	6,8
7 "	7,8	3,95
8 "	6	2,9
3 D	82	77
4 "	19,5	12,6
5 "	10	5,5
6 "	7,1	3,5
7 "	5,6	2,65

## § 5. Resultaten.

Indien de elektrische koolboog een thermisch mechanisme is, dan moet, volgens Hoofdstuk I, § 3, het quotiënt  $\frac{A_Q^P g_P}{A_S^R g_R}$ , voor de metingen bij de twee temperaturen, dezelfde waarde hebben. Hieruit volgt dat ook het quotiënt:

$$\frac{I_Q^P e^{-\frac{E_R}{kT}}}{I_S^R e^{-\frac{E_P}{kT}}}$$

voor beide gevallen dezelfde waarde zal moeten hebben. In Tabel IV zijn deze quotiënten naast elkaar gezet. Over het algemeen is er een goede overeenstemming aanwezig.

TABEL IV

Golflengten	Quotiënten	
6161/4983	0,275	0,306
4983/4669	2,14	2,14
5154/4752	2,01	2,04
5154/4545	3,15	3,33
5154/4498	0,839	0,875
4669/4752	4,97	4,78
8195/4983	3,58	3,33

Vooraf het overeenstemmen van de laatste twee quotiënten uit Tabel IV is een sterke steun voor de thermische theorie. Deze

quotiënten zijn afkomstig van twee spectraallijnen met ver uiteenliggende aanvangsniveaux, deze vertonen blijkens Tabel II een intensiteitsverhouding die bij de twee temperaturen zeer verschillend is.

Uit de gevonden resultaten kunnen nu de producten van de relatieve overgangswaarschijnlijkheden en de statistische gewichten worden berekend.

Indien de grootste relatieve waarde op 1000 gesteld wordt krijgt men:

$$A_{3P}^{3D} g_{3D} = 1000$$

$$A_{3P}^{4D} g_{4D} = 550$$

$$A_{3P}^{5D} g_{5D} = 174$$

$$A_{3P}^{6D} g_{6D} = 81$$

$$A_{3P}^{7D} g_{7D} = 33,5$$

$$A_{3P}^{5S} g_{5S} = 106$$

$$A_{3P}^{6S} g_{6S} = 32,3$$

$$A_{3P}^{7S} g_{7S} = 14,8$$

$$A_{3P}^{8S} g_{8S} = 8,1$$

In figuur 5 zijn deze producten logarithmisch uitgezet tegen de frequentie van het aanvangsniveau van de overgang waarna de

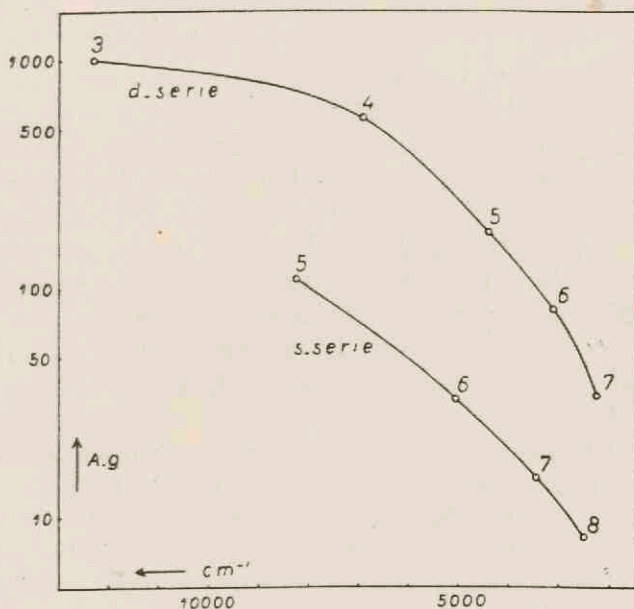


Fig. 5.

Overgangswaarschijnlijkheden van Natrium logarithmisch uitgezet tegen de frequentie van het aanvangsniveau.

punten afkomstig van een zelfde nevenserie door een kromme lijn verbonden zijn.

§ 6. *Toepassing der resultaten op vroegere metingen in bogen en vlammen.*

Nu enige relatieve overgangswaarschijnlijkheden bekend zijn, is het mogelijk de temperatuur van een lichtbron hiermee te bepalen, indien in die lichtbron relatieve intensiteitsmetingen van de bijbehorende Natriumlijnen verricht zijn.

In Hoofdstuk I, § 3 is n.l. gevonden dat  $I_Q^P$  evenredig is met

$A_Q^P g_P e^{-\frac{E_P}{kT}} h \nu_Q^P$  waaruit afgeleid kan worden:

$$\log \frac{I_Q^P / \nu_Q^P}{A_Q^P g_P} = -\frac{E_P}{kT} \log e + C = -\frac{0,6218}{T} \nu_P + C.$$

Indien dus

$$\frac{I_Q^P / \nu_Q^P}{A_Q^P g_P}$$

logarithmisch tegen  $\nu_P$  wordt uitgezet, ontstaat een rechte waarvan de helling de temperatuur van de lichtbron aangeeft. Kiest men op deze rechte twee punten, waarvan de ordinaten een factor 10 verschillen en noemt men het bijbehorende frequentieverschil  $\Delta \nu$ , dan is ook hier  $T = 0,6218 \cdot \Delta \nu$ .

Door Mej. BLEEKER<sup>1)</sup> zijn dergelijke relatieve intensiteitsmetingen in Natriumbogen en -vlammen uitgevoerd. In Tabel IX op blz. 26 van de dissertatie van Mej. BLEEKER zijn in de laatste kolom opgegeven de relatieve intensiteiten van de Natriumlijnen in een boog en in de voorlaatste kolom die van deze lijnen in een zuurstofvlam.

Weliswaar zijn de voor de boog opgegeven waarden gemiddelden van twee verschillende stroomsterkten, maar omdat de stroomsterkte geen grote invloed heeft op de temperatuur van de boog, kunnen de waarden voor 1,35 amp. en 3 amp. wel met elkaar gecombineerd worden.

Als waarde voor de intensiteit van een doublet is genomen de

1) C. E. BLEEKER, l. c.

intensiteit van de sterkste component plus twee maal die van de zwakste gedeeld door twee. Dit is gedaan om zoveel mogelijk de meetfouten te elimineren, de spreiding van de 2 : 1 verhouding van de doubletten is n.l. nogal groot. De op deze wijze verkregen relatieve intensiteiten van de Natrium-lijnen in de boog zijn:

$3P-5S : 583 ; 3P-6S : 75 ; 3P-7S : 23 ; 3P-8S : 9,6 ;$   
 $3P-4D : 2512 ; 3P-5D : 426 ; 3P-6D : 73,2 ; 3P-7D : 26,4.$

Voor de vlam wordt gevonden

$3P-5S : 1275 ; 3P-6S : 72 ;$   
 $3P-4D : 6450 ; 3P-5D : 335.$

Wordt nu het quotiënt  $\frac{I_Q^P / r_Q^P}{A_Q^P g_P}$  opgemaakt met behulp van de

hierboven geplaatste intensiteits-waarden en de in § 5 gevonden  $A \cdot g$ -waarden en wordt dit quotiënt logarithmisch uitgezet tegen de frequentie  $\nu_P$  van het aanvansniveau, dan toont figuur 6 de ligging van de punten voor lijnen van de door Mej. BLEEKER onderzochte Natriumbogen.

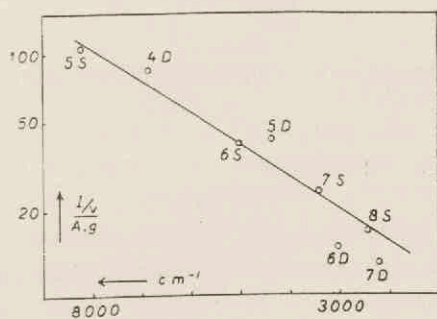


Fig. 6.

Temperatuurbepaling in een Na-boog.

Door deze punten moet nu zo goed mogelijk een rechte worden getrokken. De punten afkomstig van de S-serie blijken nagenoeg op een rechte te liggen, terwijl de punten van de D-serie er omheen spreiden.

Wordt de temperatuur, met behulp van de uitdrukking  $T = 0,6218 \cdot \Delta \nu$ , uit de rechte die door de van de S-serie afkomstige



punten getrokken is, bepaald, dan blijkt deze te zijn  $4350^{\circ}$  K. Deze waarde is voor een gelijkstroombog zeer aannemelijk.

Door de vier punten afkomstig van de intensiteitsmeting aan de zuurstofvlam blijkt niet wel een rechte te kunnen worden getrokken. Gezien de spreiding die de punten van de *D*-serie bij de boogmetingen bleken te hebben is een rechte getrokken door de beide punten van de *S*-serie. De helling van deze rechte levert tot temperatuur van de zuurstofvlam  $2500^{\circ}$  K. Trekt men door de twee punten van de *D*-serie ook een rechte dan geeft deze een temperatuur van  $1850^{\circ}$  K. (fig. 7).

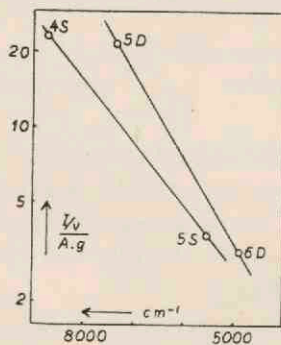


Fig. 7.

Temperatuurbepaling in een Na-zuurstofvlam.

Een temperatuur van  $2500^{\circ}$  K voor een zuurstofvlam is in overeenstemming met temperatuurbepalingen ervan op andere wijzen <sup>1)</sup>.

1) Aan J. C. ZWAGEMAKERS betuig ik mijn bijzondere dank voor de hulp die hij mij bij de experimenten heeft verleend.



## HOOFDSTUK IV.

### Kalium.

Het eindniveau van de sterkste doubletcomponent van de doubletten in de scherpe en diffuse nevenserie is  $4P_{3/2}$ . Van de zwakste component die ook de kleinste golflengte heeft is het  $4P_{1/2}$ .

In Tabel V zijn de aanvangsniveaux van de nevenserien aangegeven.

TABEL V 1)

Golflengte van het doublet in Å	Aanvangsniveau	
	Notatie	Frequentie in $\text{cm}^{-1}$
6939—6911	6 $S_{1/2}$	7556
5802—5782	7 „	4733
5340—5323	8 „	3240
5099—5084	9 „	2358
6965—6936	$4D_{3/2, 5/2} - 4D_{3/2}$	7608
5832—5813	5 „ — 5 „	4822
5360—5343	6 „ — 6 „	3310
5112—5097	7 „ — 7 „	2407

#### § 1. Intensiteitsmeting der spectraallijnen en temperatuurbepaling.

De uitgeboorde koelelectrode is voor het onderzoek van de intensiteiten van de Kaliumlijnen gevuld met *KCl*.

De temperatuur van de Kalium-boog is op dezelfde wijze bepaald als die van de Natrium-boog n.l. uit *CN*-banden. Evenwel is nu niet het temperatuurverloop over de gehele fase nagegaan, maar is alleen de temperatuur bepaald op die plaatsen waar de metingen van de intensiteiten der Kalium-lijnen zijn verricht. Deze plaatsen worden bepaald door twee standen van de synchroonmotor.

Voor de eerste stand zijn de gevonden temperaturen:  $4700^\circ$ ;  $4620^\circ$ ;  $4960^\circ$ ;  $4500^\circ$ ;  $5240^\circ$ ;  $5040^\circ$  K met als gemiddelde  $4850^\circ$  K.

1) Ontleend aan: A. FOWLER, Series in Line Spectra.

Voor de tweede stand zijn de temperaturen:  $3650^{\circ}$  ;  $3860^{\circ}$  ;  $3800^{\circ}$  K met als gemiddelde  $3770^{\circ}$  K.

Bij de temperaturen  $4850^{\circ}$  K en  $3770^{\circ}$  K zijn de intensiteitsmetingen van de Kaliumlijnen gedaan.

Door CHAMALAUN <sup>1)</sup> is een zelfde *KCl* wisselstroomboog met een effectieve stroomsterkte van 4,7 amp. gebruikt. Worden de door CHAMALAUN verkregen uitkomsten met de hier verkregen waarden vergeleken, dan blijkt er goede overeenstemming te bestaan. Volgens CHAMALAUN kan het temperatuurverloop over de phase der wisselstroom beschreven worden met de formule

$$2800 + 2100 | \sin \varphi | ,$$

waarin de hier medegedeelde metingen zeer goed passen.

Evenals bij de temperatuurbeplating der Natriumboog zijn de opnamen gemaakt op Ilford Special Rapid Plates die gedurende 6 minuten in Rodinal 1 : 20 van  $18^{\circ}$  C ontwikkeld zijn.

Op een Ilford Special Rapid Panchromatic Plate is het mogelijk de volgende doubletten met elkaar te vergelijken:

$$\lambda = 5832 - 5813, 5802 - 5782, 5360 - 5342, 5340 - 5323, \\ 5112 - 5097 \text{ \AA}.$$

Voor de beide doubletten  $\lambda = 5832 - 13$  en  $\lambda = 5802 - 5782 \text{ \AA}$  zijn de zwartingskrommen geconstrueerd voor drie golflengten n.l. voor 5832, 5808 en  $5782 \text{ \AA}$ . Het bleek dan dat de zwartingskrommen voor 5808 en  $5782 \text{ \AA}$  binnen de grenzen van de meetnauwkeurigheid samenvielen, terwijl die voor  $5832 \text{ \AA}$  door een kleine evenwijdige verschuiving van de kromme langs de energie-as hieruit te verkrijgen was.

De volgende beide doubletten  $\lambda = 5360 - 42$  en  $\lambda = 5340 - 23 \text{ \AA}$  zijn op dezelfde wijze behandeld. Er is gefotometreerd bij 5360, 5341 en  $5323 \text{ \AA}$ . Het resultaat is drie op kleine afstand van elkaar evenwijdig lopende zwartingskrommen.

De platen zijn voor deze opnamen op de gewone wijze in Rodinal ontwikkeld.

Bij het onderzoek naar de doubletverhouding blijkt deze over het algemeen groter dan 2 te zijn.

1) F. J. CHAMALAUN, Dissertatie Utrecht 1934.

De volgende verhoudingen zijn gevonden:

$5D : 2,13$	$6S : 2,00$
$6D : 2,01$	$7S : 2,00$
$7D : 2,45$	$8S : 2,09$

De doubletverhouding van  $7D$  moet met enige reserve beschouwd worden. Het doublet is moeilijk meetbaar tengevolge van een sterke continue grond van lijnen en banden in het spectrum.

Bij het Natrium-onderzoek is uit het aanwezig zijn van de  $2 : 1$  verhouding besloten dat geen merkbare zelfabsorptie in de lichtboog optreedt. Indien inderdaad bij Kalium afwijkingen van de theoretische verhouding optreden waarvan de grootte onbekend is, dan kan uit de gevonden waarden niets worden besloten omtrent het al of niet optreden van zelfabsorptie in de gebruikte lichtboog.

Daar echter de Kalium- en de Natriumboog geheel onder dezelfde omstandigheden verkeren, kan echter met grote waarschijnlijkheid worden ondersteld dat ook in de Kaliumboog geen merkbare zelfabsorptie optreedt.

Het doublet  $4P-4D$  ( $\lambda = 6965-36 \text{ \AA}$ ) komt op de platen niet voor. Ook bij een belichting van 15 minuten was nog geen spoor ervan te zien, terwijl het naburige  $4P-6S$  doublet dan zeer sterk geworden is.

In Tabel VI zijn enige uitkomsten van de intensiteitsmetingen van de Kaliumlijnen opgegeven.

TABEL VI.

Overgangen	Golflengte in $\text{\AA}$	Intensiteitsverhouding	
		$T=4850^\circ \text{ K}$	$T=3770^\circ \text{ K}$
$4P-5D/4P-8S$	5832/5340	1,53	1,78
$4P-5D/4P-7S$	5832/5802	0,52	0,51
$4P-5D/4P-6D$	5832/5360	1,34	1,46
$4P-5D/4P-7D$	5832/5112	2,53	3,30
$4P-7S/4P-8S$	5802/5340	3,24	3,40
$4P-6S/4P-6D$	6939/5360	11,3	
$4P-5D/4P-9S$	5832/5099		5,40

In de reeksen kan niet verder dan  $7D$  en  $9S$  gegaan worden omdat bij kleinere golflengten de zwarting van de continue grond en

van de lijnen van dezelfde orde worden. Verdere metingen zouden daarom zeer onbetrouwbaar zijn.

De grotere halfwaardebreedte die de lijnen in de diffuse nevenserie van Natrium bij hogere temperatuur vertonen, is bij Kalium nauwelijks merkbaar.

## § 2. Resultaten.

De voor de berekening benodigde relatieve BOLTZMANN-factoren zijn in Tabel VII te vinden.

TABEL VII

Niveau	$T = 4850^{\circ} \text{ K}$	$T = 3770^{\circ} \text{ K}$
6S	100	81
7 „	41,5	28,4
8 „	25,8	16,2
9 „	19,5	11,7
5D	42,5	29,2
6 „	26,8	17
7 „	19,9	11,9

In de eerste plaats is weer nagegaan of het in Hoofdstuk III § 5 vermelde quotiënt voor de beide temperaturen dezelfde waarde heeft. In tabel VIII zijn hiervan de resultaten te vinden. De intensiteitsverhouding van de lijnen  $\lambda = 5832$  en  $\lambda = 5802 \text{ \AA}$  (5D en 7S) is blijkens tabel VI bij de twee temperaturen dezelfde, dit komt

TABEL VIII

Golflengten	Quotiënten	
5832/5340	0,93	0,98
5832/5802	0,51	0,50
5832/5360	0,84	0,85
5832/5112	1,18	1,34
5802/5340	2,02	1,94

omdat de niveaux 5D en 7S nagenoeg dezelfde energie hebben.

Uit de gemiddelden van de gevonden quotiënten zijn de producten van de relatieve overgangswaarschijnlijkheden en de statis-



tische gewichten berekend. Het grootste relatieve product is hierbij weder op 1000 gesteld.

$$A_{4P}^{6S} g_{6S} = 1000$$

$$A_{4P}^{7S} g_{7S} = 425$$

$$A_{4P}^{8S} g_{8S} = 179$$

$$A_{4P}^{9S} g_{9S} = 68$$

$$A_{4P}^{5D} g_{5D} = 217$$

$$A_{4P}^{6D} g_{6D} = 234$$

$$A_{4P}^{7D} g_{7D} = 149$$

In figuur 8 zijn deze waarden logarithmisch uitgezet tegen de frequentie van het aanvangsniveau der betreffende overgang. De

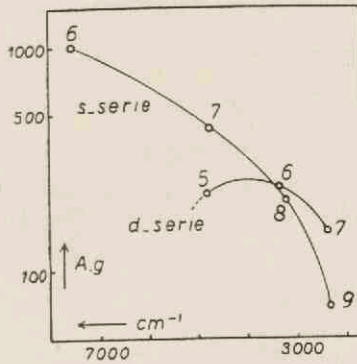


Fig. 8.

Overgangswaarschijnlijkheden van Kalium logarithmisch uitgezet tegen de frequentie van het aanvangsniveau.

punten die van een zelfde reeks afkomstig zijn, zijn door een vloeiende kromme lijn verbonden.

Het product  $A_{4P}^{4D} g_{4D}$  moet een zeer kleine waarde hebben omdat de intensiteit van het doublet  $4P-4D$  heel klein blijkt te zijn. Door de lijn van de  $D$ -serie een stukje gestippeld naar beneden te trekken is dit in de figuur aangeduid.

### § 3. Toepassing der resultaten op vroegere metingen in vlammen.

Evenals intensiteitsmetingen van Natriumlijnen in vlammen zijn door Mej. BLEEKER metingen van de Kaliumlijnen gedaan. Op blz. 29 van de dissertatie zijn de relatieve intensiteiten van enige Kaliumlijnen aangegeven. De metingen zijn verricht aan de zuurstofvlam. De resultaten zijn:

$$4P-7S : 241 \quad ; \quad 4P-8S : 52,5 \quad ; \quad 4P-9S : 11,7;$$

$$4P-5D : 142 \quad ; \quad 4P-6D : 82 \quad ; \quad 4P-7D : 27,9.$$

Met behulp van bovenstaande waarden en de in § 2 gevonden relatieve  $A \cdot g$ -waarden wordt nu weer het quotiënt

$$\frac{I_Q^P / \nu_Q^P}{A_Q^P g_P}$$

logaritmisch uitgezet tegen de frequentie  $\nu_P$  van het aanvangsniveau van de overgang.

Uit de ligging der punten in figuur 9 blijkt, dat zowel de  $S$ -niveaux als de  $D$ -niveaux elk afzonderlijk nagenoeg op een rechte lijn blijken

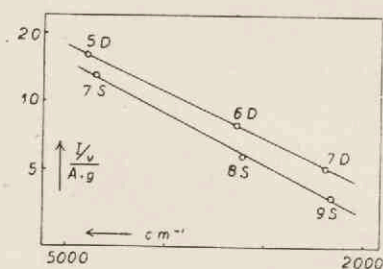


Fig. 9.

Temperatuurbepaling in een K-zuurstofvlam.

te liggen. Dit was niet te verwachten, omdat al de intensiteiten die Mej. BLEEKER gemeten heeft op elkaar betrokken zijn, terwijl dit met de gevonden  $A \cdot g$ -waarden ook het geval is.

Uit de rechte door de punten van de  $S$ -niveaux volgt een temperatuur van 2750° K; uit de rechte door de punten der  $D$ -niveaux 3000° K.

Zelf heeft Mej. BLEEKER de temperatuur van deze vlam op 2700° K geschat.

Nagegaan is nu waar de oorzaak van deze afwijking van de resultaten uit de beide reeksen verkregen, gezocht moet worden.

De intensiteitsverhouding van de lijnen 4P—6D ( $\lambda = 5360 \text{ \AA}$ ) en 4P—8S ( $\lambda = 5323 \text{ \AA}$ ) is opnieuw bepaald, nu met brede spleet van de spectrograaf. Het voordeel van het gebruik van een brede spectrograaf-spleet is, dat men dan niet te maken heeft met de vorm van de gemeten spectraallijnen. Spectraallijnen met grote eigenbreedte komen dan even breed op de fotografische plaat als smalle lijnen. Eventuele vleugels van de spectraallijnen worden dan van-

zelf gemeten bij het bepalen van de top-intensiteit van de lijnen op de plaat.

Als verhouding der intensiteiten van genoemde lijnen is met brede spleet gemeten: 2,15 ; 2,29 ; 2,52 ; 2,20 ; 2,27 ; 2,49 ; 2,18 ; 2,47 met als gemiddelde 2,32.

Dezelfde intensiteitsverhouding was bij gebruik van smalle spleet en bepaling door oppervlakte-verhouding: 2,35 ; 2,25 ; 2,20 ; 2,55 ; 2,19 ; 2,45 met als gemiddelde 2,33.

De overeenstemming tussen deze beide gemiddelden wettigt het vermoeden dat de fout niet moet worden gezocht in de bepaling der overgangswaarschijnlijkheden.

#### § 4. *Vergelijking der resultaten met theoretische berekeningen.*

COENEN en KRAMERS<sup>1)</sup> hebben enige overgangswaarschijnlijkheden in de diffuse nevenreeks van Kalium theoretisch, met behulp van de golfmechanica, berekend. Zij vonden de relatieve waarden<sup>2)</sup> die in Tabel IX met de boogmetingen verenigd zijn.

TABEL IX.

Overgang	Boog	Theoretisch
$4P-3D$	—	1369,2
$4P-4D$	—	1,8
$4P-5D$	51	51,0
$4P-6D$	55	56,7
$4P-7D$	35	38,2

Het doublet  $4P-4D$  dat op de boogopnamen niet voorkomt heeft volgens COENEN en KRAMERS' berekeningen een relatieve overgangswaarschijnlijkheid 1,8, terwijl  $4P-3D$  ( $\lambda = 11771-689 \text{ \AA}$ ) weer een zeer grote waarde n.l. 1369,2 aanneemt<sup>3)</sup>.

1) P. A. COENEN en H. A. KRAMERS, *Physica* III, 341, 1936.

2) Deze waarden werden ons door de auteurs reeds vóór de publicatie medegedeeld.

3) C. v. LIER ben ik zeer dankbaar voor de hulp die hij mij verleende bij het Kalium-onderzoek en bij het begin der metingen van de Lithiumlijnen.

## HOOFDSTUK V

### Lithium.

De splitsing van het onderste  $P$ -niveau van Lithium, het  $2P_{3/2, 1/2}$  niveau, is zo gering dat de doubletsplitsing bij de gebruikte dispersie onmerkbaar is.

In Tabel X zijn de aanvangsniveaux van de scherpe en diffuze nevenserie aangegeven.

TABEL X <sup>1)</sup>.

Golflengte in Å	Aanvangsniveau	
	Notatie	Frequentie in $\text{cm}^{-1}$
8126	$3S_{1/2}$	16281
4972	4 "	8475
4273	5 "	5188
3986	6 "	3500
3838	7 "	2536
6104	$3D_{3/2, 3/2}$	12203
4602	4 "	6864
4132	5 "	4390
3915	6 "	3047
3795	7 "	2237

#### § 1. *Intensiteitsmetingen der spectraallijnen en temperatuurbepaling.*

Aanvankelijk is de uitgeboorde koolectrode gevuld met  $\text{LiCl}$ . Dit blijkt evenwel wegens het zeer sterk hygrosopisch zijn van deze stof grote nadelen te hebben. Het vullen der electroden is zeer moeilijk en de boog is erg onrustig.

Als vulling van de electrode is nu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  gekozen dat niet hygrosopisch is.

De temperatuurbepaling van de Lithiumboog is niet gedaan volgens de wijze waarop de temperaturen van de Natrium- en Kaliumboog bepaald zijn.

1) Ontleend aan: A. FOWLER, Series in Line Spectra.



Het  $Li_2CO_3$  is gemengd met  $KCl$  in een gewichtsverhouding 1 : 1. In het spectrum komen de  $K$ -lijnen voor waarvan de relatieve overgangswaarschijnlijkheden uit gedane metingen bekend zijn. Uit de intensiteit van deze  $K$ -lijnen is nu de temperatuur van de boog te bepalen op de wijze in Hoofdstuk III, § 6 beschreven.

In de maximum phase blijkt de temperatuur ongeveer  $4800^\circ K$  te zijn, als gemiddelde van  $5000^\circ K$ ,  $4880^\circ K$  en  $4500^\circ K$ .

De andere temperatuur, waarbij de metingen verricht zijn, is bepaald op  $3680^\circ K$  en  $3560^\circ K$  met als gemiddelde  $3620^\circ K$ .

De opnamen die nodig zijn voor deze temperatuurbepaling zijn gemaakt op Ilford Special Rapid Panchromatic Plates die op de gewone wijze in Rodinal ontwikkeld zijn.

Op dezelfde platen zijn enige  $Li$ -lijnen te meten.

Een onderzoek naar zelfabsorptie kan bij Lithium niet worden ingesteld. De doubletsplitsing is te gering om de componenten gescheiden waar te nemen. Uit het feit dat de omstandigheden waaronder de Lithium-boog brandt dezelfde zijn als die van de Natrium- en Kaliumboog, trekken we de conclusie dat zeer waarschijnlijk in de nevenreeksen van Lithium in de gebruikte boog geen zelfabsorptie voorkomt.

De lijn  $2P - 3D$  ( $\lambda = 6104 \text{ \AA}$ ) wordt op de fotografische plaat te zwart om met de andere lijnen vergeleken te kunnen worden. Een glascuvet van ongeveer 3 cm dikte en gevuld met een sterke  $CuSO_4$ -oplossing verzwakt zodanig dat deze lijn met  $2P - 4S$  ( $\lambda = 4972 \text{ \AA}$ ) vergeleken kan worden.

Een nadeel van dit filter blijkt te zijn, dat het bij ongeveer  $6100 \text{ \AA}$  een sterk verval in de absorptie-kromme vertoont.

Bij het fotometreeren van de zwartingsmerken kan men hierdoor aanzienlijke fouten maken. Wel kan deze fout weer geëlimineerd worden door de zwartingsmerken op andere wijze dan gewoonlijk te fotometreeren. Bij de golflengte waar gefotometreerd moet worden, wordt met een scherp voorwerp een kras dwars over de zwartingsmerken aangebracht. Deze worden nu in de lengterichting gefotometreerd. Nu kan met een hoge en smalle spleet van de fotometer worden gewerkt. Op het fotogram wordt nu door de uitslag door de kras veroorzaakt de plaats bepaald, waar de zwarting van het zwartingsmerk bepaald moet worden.

Om aan de onzekerheid of deze metingen toch nog onnauw-

keurig zouden zijn te ontkomen, is nog naar een ander geschikt filter gezocht. Drie glasfilters bleken samen de gewenste verzwakking te geven, zonder dat daarbij een absorptieerval optrad bij een van de golflengten waar gemeten moest worden. De verhouding van de intensiteiten van  $2P - 3D$  en  $2P - 4S$  blijkt met de glasfilters 25,5 te zijn, met het kopersulfaatfilter gemeten is deze verhouding 25,9. Binnen de grenzen van de meetnauwkeurigheid is er dus overeenstemming.

De spectraallijn  $2P - 5D$  ( $\lambda = 4132 \text{ \AA}$ ) blijkt asymmetrisch te zijn. De oorzaak is moeilijk aan te geven. Waarschijnlijk wordt deze lijn gestoord door een ijzerlijn die dezelfde golflengte heeft en die in het boogspectrum kan voorkomen. De resultaten uit de metingen van de intensiteit van deze lijn zijn dus niet betrouwbaar.

Een bron van fouten bij intensiteitsmetingen uit lijnopervlakken is altijd het tekenen van de voeten aan de spectraallijnen, tengevolge van de onnauwkeurigheid van de zwartingskromme bij kleine zwartingen. Bij gebruik van een brede spleet van de spectrograaf kan als maat voor de intensiteit van de spectraallijn de intensiteit van de top worden genomen. Het is evenwel niet altijd mogelijk een brede spectrograafspleet te gebruiken. Bij Natrium waar de doubletcomponenten opgelost moeten worden kan het niet. Bij Kalium is de doubletsplitsing groter maar daar liggen de lijnen van de diffuse en de scherpe reeks dicht bij elkaar waardoor het ook niet mogelijk is.

Bij Lithium is het bij sommige lijnen wel mogelijk.

De intensiteit van enige lijnen is daarom met een brede spleet (0,1 mm) bepaald. De nauwkeurigheid van de meting van enkele brede lijnen kan hierdoor misschien iets worden verhoogd.

De intensiteit van  $2P - 4D$  ( $\lambda = 4602 \text{ \AA}$ ) moet verzwakt worden om op de gebruikte panchromatische platen met een andere lijn van het spectrum vergeleken te kunnen worden. Drie gekleurde glasfilters verzwakken deze lijn zodanig dat met  $2P - 3D$  ( $\lambda = 6104 \text{ \AA}$ ) vergeleken kan worden.

In Tabel XI zijn de gevonden intensiteitsverhoudingen verenigd, die uit de maximum phase gevonden worden.

TABEL XI.

Overgangen	Golflengte in Å	Int. verhouding
$2P-3D/2P-4S$	6104/4972	28,1
$2P-4S/2P-6S$	4972/3986	17,5
$2P-6S/2P-6D$	3986/3915	0,116
$2P-6D/2P-7D$	3915/3795	2,1
$2P-7S/2P-6S$	3838/3986	0,35
$2P-3D/2P-5S$	6104/4273	168
$2P-3D/2P-5D$	6104/4132	13,2
$2P-3D/2P-4D$	6104/4602	5,92
$2P-3S/2P-4S$	8126/4972	14,1

Voor de bepaling van de intensiteit van de infra-rode lijn  $2P-3S$  zijn evenals bij Natrium Ilford Infra-red plates gebruikt die ontwikkeld zijn in Metol-borax gedurende 6 minuten. De infra-rode Lithium-lijn moet met een filter met een  $CuSO_4$  oplossing van geschikte concentratie verzwakt worden. De lijn is dan te vergelijken met  $2P-4S$ .

De metingen bij  $3620^\circ K$  geschieden op dezelfde manier met dezelfde filters. Tengevolge van de verschillende zwartingen zijn niet altijd dezelfde lijnen vergeleken als dat bij de hogere temperatuur is gebeurd.

Bij het berekenen van de overgangswaarschijnlijkheden worden deze daarom hier uit de beide temperaturen bepaald en worden niet zoals bij Natrium en Kalium de gelijke quotiënten gemiddeld.

Op één, wel bij beide temperaturen gemeten intensiteitsverhouding, zij hier evenwel speciaal de aandacht gevestigd. De intensiteitsverhouding  $2P-3S/2P-4S$  ( $\lambda = 8126 \text{ \AA} / \lambda = 4972 \text{ \AA}$ ) bedraagt bij  $4800^\circ K$  14,1 terwijl bij  $3620^\circ K$  hiervoor gevonden wordt 32,4. Deze sterk uiteenlopende waarden worden veroorzaakt door het ver uiteen liggen van de aanvangsniveaux van deze beide lijnen ( $\Delta \nu = 7805 \text{ cm}^{-1}$ ).

## § 2. Resultaten.

De BOLTZMANN-factoren die voor de berekening van de over-



gangswaarschijnlijkheden bekend moeten zijn, zijn te vinden in Tabel XII.

De waarden van de relatieve overgangswaarschijnlijkheden, zoals die gevonden worden uit de metingen bij de beide temperaturen, zijn in Tabel XIII opgegeven waarbij de grootste waarde op 1000 is gesteld.

In aansluiting bij wat in de laatste alinea van § 1 is opgemerkt, wordt nu op de goede overeenstemming van de gevonden overgangswaarschijnlijkheden  $2P-3S$  gewezen.

TABEL XII.

Niveau	$T=4800^\circ$	$T=3770^\circ$
3S	256	365
4 „	25,5	16,4
5 „	9,6	4,5
6 „	5,8	2,3
7 „	4,3	1,6
3D	78	72
4 „	15,8	8,7
5 „	7,6	3,3
6 „	5,1	1,9
7 „	4	1,4

TABEL XIII.

$A . g$	$T=4800^\circ$	$T=3770^\circ$
$2P-3S$	205	203
$2P-4S$	88,9	87
$2P-5S$	34	39
$2P-6S$	17,9	16,6
$2P-7S$	8,1	6,6
$2P-3D$	1000	1000
$2P-4D$	629	703
$2P-5D$	522	464
$2P-6D$	172	161
$2P-7D$	102	79

Het overeenstemmen van de gevonden waarden bij vergelijking van twee ver uit elkaar liggende spectraallijnen is wederom een goede contrôle voor de thermische theorie van de koolboog.

Indien de waarden uit Tabel XIII gemiddeld worden, krijgt men:

$$\begin{aligned}
 A_{2P}^{3D} g_{3D} &= 1000 \\
 A_{2P}^{4D} g_{4D} &= 666 \\
 A_{2P}^{5D} g_{5D} &= 493 \\
 A_{2P}^{6D} g_{6D} &= 167 \\
 A_{2P}^{7D} g_{7D} &= 91
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 A_{2P}^{3S} g_{3S} &= 204 \\
 A_{2P}^{4S} g_{4S} &= 88 \\
 A_{2P}^{5S} g_{5S} &= 36,7 \\
 A_{2P}^{6S} g_{6S} &= 17,5 \\
 A_{2P}^{7S} g_{7S} &= 7,4
 \end{aligned}$$

In figuur 10 zijn de relatieve overgangswaarschijnlijkheden logarithmisch uitgezet tegen de frequentie van de aanvangsniveaux.



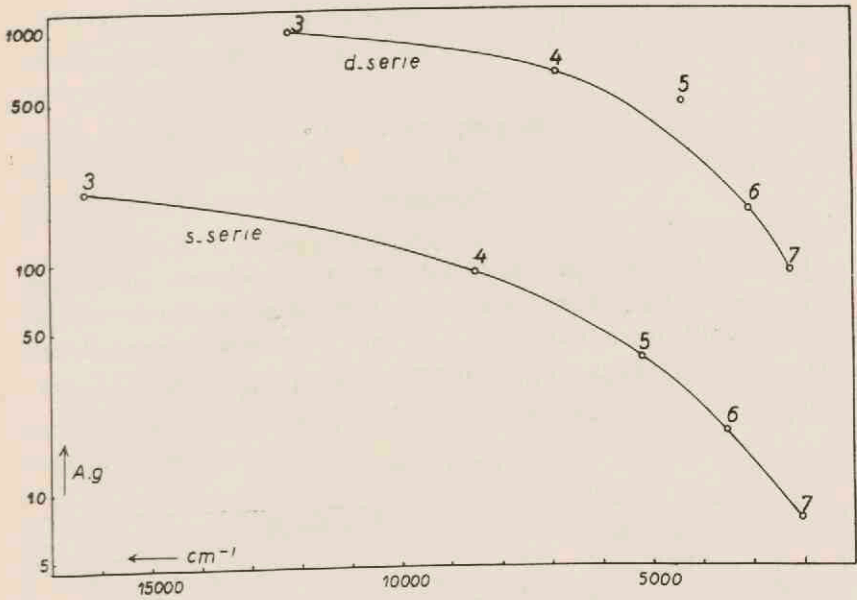


Fig. 10.

Overgangswaarschijnheden van Lithium logarithmisch uitgezet tegen de frequentie van het aanvangsniveau.

Uit deze figuur blijkt wel dat  $2P-5D$  ( $\lambda = 4132 \text{ \AA}$ ) zeer waarschijnlijk te sterk gemeten is. De lijn die de punten van eenzelfde reeks met elkaar verbindt, is daarom niet door dit punt getrokken.

## HOOFDSTUK VI.

### Rubidium.

Het eindniveau van de doubletten in de scherpe en diffuse nevenserie is  $5P_{3/2}$  voor de sterkste componenten, die tevens de grootste golflengten bezitten en  $5P_{1/2}$  voor de zwakste componenten. De aanvangsniveaux van de nevenseriën zijn in Tabel XIV verenigd.

TABEL XIV <sup>1)</sup>.

Golflengte van het doublet in Å	Aanvangsniveau	
	Notatie	Frequentie in $\text{cm}^{-1}$
7408—7280	$7S_{1/2}$	7378
6160—6071	8 "	4643
5654—5579	9 "	3191
5391—5323	10 "	2329
5234—5171	11 "	1774
6299—6206	$6D_{5/2, 3/2} - 6D_{3/2}$	5001
5724—5648	7 " — 7 "	3408
5432—5363	8 " — 8 "	2468
5260—5196	9 " — 9 "	1868
5151—5089	10 " — 10 "	1464

#### § 1. Intensiteitsmeting der spectraallijnen en temperatuurbeplating.

De kolen zijn nu gevuld met *RbCl* en *KCl* in gewichtsverhouding 1 : 1. Het is noodzakelijk om voor de opnamen van het *Rb*-spectrum een smalle spleet van de spectrograaf te gebruiken, omdat sommige *Rb*-lijnen weinig in golflengte verschillen of dicht bij andere voorkomende lijnen in het spectrum liggen.

De opnamen zijn gemaakt op Ilford hypersensitive panchromatic plates die in metol-borax gedurende 6 minuten ontwikkeld zijn.

1) Ontleend aan A. FOWLER, Series in Line Spectra.

De temperatuur van de boog wordt bepaald uit de intensiteit der *K*-lijnen zoals dat ook gebeurd is bij de bepaling van de temperatuur van de *Li-K* boog.

In de maximum phase wordt voor de temperatuur gevonden  $4650^{\circ}$  K,  $4840^{\circ}$  K,  $4370^{\circ}$  K,  $4600^{\circ}$  K; gemiddeld  $4620^{\circ}$  K. Voor de andere temperatuur is het gemiddelde:  $3730^{\circ}$  K.

De gevoeligheid van de gebruikte platen en de ligging der lijnen is zodanig dat geen selectieve verzwakkers gebruikt behoeven te worden om de intensiteiten van de spectraallijnen met elkaar te kunnen vergelijken.

De intensiteitsverhouding van de doubletcomponenten is voor enkele doubletten bepaald en blijkt in de meeste gevallen groter dan 2 te zijn.

Voor	<i>5P—6D</i>	wordt gevonden	2,52
„	<i>5P—7D</i>	„	2,22
„	<i>5P—10D</i>	„	2,01
„	<i>5P—7S</i>	„	2,24
„	<i>5P—8S</i>	„	2,28
„	<i>5P—9S</i>	„	2,04

Het doublet *5P—7S* ( $\lambda = 7480-7280 \text{ \AA}$ ) is op de hypersensitive panchromatische platen niet te zien. Hiervoor moeten infra-rood platen worden gebruikt. De gevoeligheid van deze platen is nu zodanig, dat behalve het *5P—7S* doublet geen enkele Rubidiumlijn op de plaat komt bij normale zwarting van het genoemde doublet. Platen die een geschikt gevoeligheidsverloop hadden bleken niet te bestaan.

Om deze infra-rode lijnen met een andere te kunnen vergelijken zijn in het chassis van de spectrograaf twee platen gelegd. Het chassis dat ingericht is voor  $10 \times 15$  platen is door een tussenschotje in tweeën verdeeld, zodanig dat aan de kant waar de infra-rode lijnen op de plaat komen een  $9 \times 2$  infra-rood plaatje gelegd kan worden en aan de andere kant een panchromatische plaat. De intensiteiten van de zwartingsmerken en de lijnen kunnen dan met elkaar worden vergeleken.

TABEL XV.

Overgangen	Golflengte in Å	Int. verhouding
$5P-7S / 5P-9D$	7408/5260	8,38
$5P-6D / 5P-7D$	6299/5724	2,14
$5P-7D / 5P-9S$	5648/5654	2,82
$5P-7D / 5P-8S$	5724/6071	5,04
$5P-6D / 5P-8S$	6206/6160	2,38
$5P-7D / 5P-8D$	5648/5432	1,13
$5P-9S / 5P-9D$	5654/5260	0,73
$5P-9S / 5P-10S$	5654/5391	2,56
$5P-9S / 5P-11S$	5654/5234	6,40
$5P-9S / 5P-10D$	5654/5089	3,01

Behalve de reeds genoemde doubletverhoudingen zijn de gemeten intensiteitsverhoudingen te vinden in Tabel XV. Deze zijn afkomstig van de boog met een temperatuur van  $4620^{\circ}$  K.

De metingen bij  $3730^{\circ}$  K zijn op dezelfde wijze gedaan. Niet alle bij de hoge temperatuur bepaalde intensiteitsverhoudingen zijn ook bij de lage temperatuur gemeten. De reden hiervan wordt in § 2 van dit hoofdstuk medegedeeld.

## § 2. Resultaten.

In Tabel XVI zijn de BOLTZMANN-factoren te vinden die nodig zijn voor de berekening der relatieve overgangswaarschijnlijkheden.

TABEL XVI.

Niveau	$T = 4620^{\circ}$ K	$T = 3730^{\circ}$ K
7S	12,1	8,8
8 „	6,0	3,1
9 „	3,8	1,7
10 „	2,8	1,2
11 „	2,5	1,0
6D	6,8	3,6
7 „	4,1	1,9
8 „	3,1	1,3
9 „	2,6	1,1
10 „	2,2	0,9



De contrôle op de juistheid der thermische boogtheorie is bij de intensiteitsmeting der Rubidium-lijnen, en ook bij de intensiteitsmeting der Caesium-lijnen in Hoofdstuk VII niet zo mooi als bij de voorafgaande elementen. De golflengten van de gemeten spectraallijnen verschillen niet zo veel. Dit komt omdat de aanvangsniveaux van de lijnen der beide nevenreeksen weinig in frequentie verschillen. De verhouding der relatieve BOLTZMANN-factoren verschilt daarom bij twee niveaux voor verschillende temperaturen ook weinig. De intensiteitsverhouding van twee lijnen zal dan ook bij de twee temperaturen niet veel verschillen. De meetfouten zijn dan van dezelfde orde.

De relatieve overgangswaarschijnlijkheden, die uit de hoge temperatuur gevonden worden, zijn:

$$\begin{array}{ll}
 A_{5P}^{6D} g_{6D} = 1000 & A_{5P}^{7S} g_{7S} = 430 \\
 A_{5P}^{7D} g_{7D} = 547 & A_{5P}^{8S} g_{8S} = 184 \\
 A_{5P}^{8D} g_{8D} = 309 & A_{5P}^{9S} g_{9S} = 90 \\
 A_{5P}^{9D} g_{9D} = 172 & A_{5P}^{10S} g_{10S} = 45 \\
 A_{5P}^{10D} g_{10D} = 74 & A_{5P}^{11S} g_{11S} = 20,5
 \end{array}$$

Evenals bij de andere elementen stellen bovengenoemde getallen de relatieve overgangswaarschijnlijkheden voor van de sterkste, tot het doublet behorende, lijn.

Enige relatieve overgangswaarschijnlijkheden zijn ook bij de lage temperatuur bepaald.

Hieronder volgen enkele verhoudingen, met tussen haakjes er achter geplaatst de waarde die deze verhouding bij de hoge temperatuur heeft.

$$\begin{array}{l}
 \text{Doubletverhouding } 6D = 2,55 \quad (2,52) \\
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad 8S = 2,36 \quad (2,28)
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 \frac{A_{5P}^{8D} g_{8D}}{A_{5P}^{9D} g_{9D}} = 2,05 \quad (1,80) & \frac{A_{5P}^{7D} g_{7D}}{A_{5P}^{8S} g_{8S}} = 3,14 \quad (2,97) \\
 \frac{A_{5P}^{6D} g_{6D}}{A_{5P}^{7D} g_{7D}} = 1,70 \quad (1,83) & \frac{A_{5P}^{8S} g_{8S}}{A_{5P}^{9S} g_{9S}} = 2,28 \quad (2,05) \\
 \frac{A_{5P}^{7D} g_{7D}}{A_{5P}^{8D} g_{8D}} = 1,70 \quad (1,77) &
 \end{array}$$

In fig. 11 zijn de gevonden  $A \cdot g$ -waarden weer logaritmisch

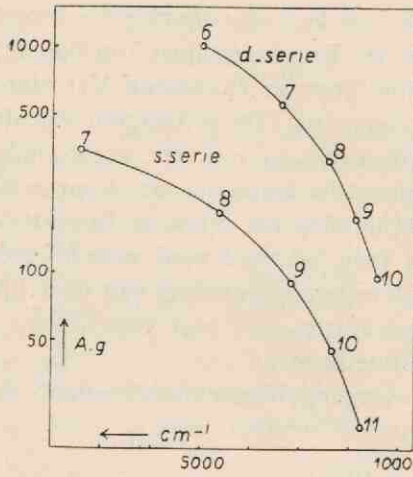


Fig. 11.

Overgangswaarschijnheden van Rubidium logarithmisch uitgezet tegen de frequentie van het aanvangsniveau.

uitgezet tegen de frequentie van het aanvangsniveau. De punten van een zelfde reeks zijn weer door een vloeiende kromme lijn verbonden.

## HOOFDSTUK VII.

### Caesium.

TABEL XVII<sup>1)</sup>.

Golflengte van, het doublet in Å	Aanvangsniveau	
	Notatie	Frequentie in $\text{cm}^{-1}$
6587—6355	$9S_{1/2}$	4495
6035—5839	10 "	3106
5746—5569	11 "	2274
6983, 6973—6723	$7D_{3/2}, 7D_{5/2} - 7D_{3/2}$	5357, 5336
6217, 6213—6010	8 " , 8 " — 8 "	3593, 3581
5848, 5845—5664	9 " , 9 " — 9 "	2576, 2568
5635—5466	$10D_{5/2}, 2/2 - 10D_{3/2}$	1936, 1932
5502—5341	$11D_{5/2}, 3/2 - 11D_{3/2}$	1508, 1505
8079—8016	$5F_{7/2}, 3/2 - 5F_{5/2}$	4433
7280—7229	6 " — 6 "	3075
6871—6825	7 " — 7 "	2257
6629—6586	8 " — 8 "	1726

De splitsing van de *D*-niveaux, bij de andere alkaliën onmerkbaar, is bij Caesium aanzienlijk. In Tabel XVII is daarom bij drie doubletten de golflengte van de drie componenten aangegeven.

Het eindniveau van de scherpe en diffuse nevenserie heeft het hoofdquantumgetal 6. De sterkste doublet component heeft tot eindniveau  $6P_{3/2}$ , de andere  $6P_{1/2}$ .

De golflengten van enkele lijnen van de fundamenteal-serie zijn zodanig dat ze op de gebruikte platen gemeten kunnen worden. In Tabel XVII zijn daarom ook de golflengten van enige lijnen van deze serie vermeld.

#### § 1. Intensiteitsmetingen der spectraallijnen en temperatuurbepaling.

De kolen zijn gevuld met *CsCl* en *KCl* in gewichtsverhouding

1) Ontleend aan: A. FOWLER, Series in Line Spectra.

1 : 1. De temperaturen zijn op de bekende wijze uit de intensiteitsverhouding van de *K*-lijnen bepaald. De lijnen met golflengte 5343 Å en 5340 Å kunnen evenwel voor deze bepaling niet worden gebruikt, omdat er een *Cs*-lijn ( $\lambda = 5341$  Å) onder ligt.

De beide temperaturen waarbij de metingen verricht zijn, bedragen 4920° *K* en 4050° *K*.

De spectraallijnen van de nevenseriën zijn alle in het rode gedeelte van het spectrum gelegen en hebben dus weinig verschil in waarde van de golflengte.

Van enige doubletten zijn de doubletverhoudingen bepaald. De spleet van de spectrograaf is zo gekozen dat de beide componenten van de sterkste doubletlijn te samen gemeten zijn.

6 <i>P</i> — 7 <i>D</i>	heeft tot doubletverhouding	1,72
6 <i>P</i> — 8 <i>D</i>	„ „ „	1,83
6 <i>P</i> — 9 <i>D</i>	„ „ „	1,93
6 <i>P</i> — 10 <i>D</i>	„ „ „	2,11
6 <i>P</i> — 9 <i>S</i>	„ „ „	2,40
5 <i>D</i> — 5 <i>F</i>	„ „ „	1,33
5 <i>D</i> — 6 <i>F</i>	„ „ „	1,52
5 <i>D</i> — 7 <i>F</i>	„ „ „	1,36

Voor de doubletverhouding van *Cs*-lijnen zijn door verschillende onderzoekers afwijkingen van de somregel gevonden. Ook hier blijkt geen overeenstemming met de theoretische waarden te zijn. De doubletverhoudingen in de fundamenteaal-serie behoort volgens de somregel 1,4 te zijn. Hieraan blijkt wel voldaan te zijn.

De gemeten lijnen van de fundamenteaal-serie zijn op infra-rood platen opgenomen. De enige lijn die ook, zij het zwak, op de infra-rood platen voorkomt is 6*P*—7*D* ( $\lambda = 6983$  Å).

Een filter zal voor de verzwakking van de lijnen van de *F*-serie moeilijk te vinden zijn. De golflengte 6983 Å moet n.l. niet verzwakt worden, terwijl dit voor de golflengten van de *F*-serie die daar dicht bij liggen, wel het geval moet zijn. Voor de meting van deze lijnen is daarom gebruik gemaakt van een platina-verzwakker. De helft van de spleet van de spectrograaf wordt nu door de platina-verzwakker bedekt. Om nu nog spectraallijnen van voldoende lengte op de plaat te krijgen is het nodig de spleet van de spectrograaf iets langer te nemen als voor de vorige metingen. Maar dan wordt ook een groter gedeelte van de boog gebruikt, terwijl steeds



een klein stukje van het midden van de boog gebruikt is. Om te zorgen dat toch alleen licht afkomstig van het midden van de boog gebruikt is, is de lens  $L_1$  (fig. 1) vervangen door een positieve lens van 10 cm brandpuntsafstand. Deze lens is 10,8 cm van de boog afgeplaatst zodat een  $5,8 \times$  vergroot beeld op de schijf valt, dat nu door de lens  $L_2$  1 : 1 afgebeeld wordt op de spleet van de spectrograaf.

De verzwakking van de platina-verzwakker is langs de fotografische weg bepaald. Twee series zwartingsmerken zijn daartoe opgenomen. De zwartingskrommen bleken goed evenwijdig te lopen, de afwijking was niet meer dan 2 %. De verzwakkingsfactor was voor het filter bij de gebruikte golflengten ongeveer 30.

De fundamenteel serie heeft een lijn waarvan de golflengte 6586 Å bedraagt, in de scherpe serie komt de golflengte 6587 Å voor. Deze beide lijnen worden dus te samen gemeten. De lijn 6587 Å (6P—9S) zal dus iets te sterk worden gevonden, omdat de lijn uit de fundamenteel serie veel zwakker is.

In Tabel XVIII zijn de gemeten intensiteitsverhoudingen van de maximum phase van de boog te vinden.

TABEL XVIII.

Overgangen	Golflengte in Å	Intensiteitsverhouding	
		$T = 4920^\circ \text{K}$	$T = 4050^\circ \text{K}$
6P—7D <sub>5/2</sub> /6P—6S	6978/6035	45	48,5
6P—7D <sub>5/2</sub> /6P—9S	6978/6587	9,9	—
6P—10S/6P—10D <sub>3/2</sub>	6035/5466	0,78	0,63
6P—10S/6P—11S	6035/5746	2,89	—
6P—8D <sub>3/2</sub> /6P—10S	6010/6035	10,4	—
6P—9D <sub>3/2</sub> /6P—10S	5664/6035	4,14	4,05
6P—9D <sub>3/2</sub> /6P—10D	5664/5635	1,26	1,19
6P—9D <sub>3/2</sub> /6P—10D <sub>3/2</sub>	5664/5466	2,66	—
6P—10D <sub>3/2</sub> /6P—11D	5466/5502	1,35	1,46
6P—7D <sub>3/2</sub> /6P—8D <sub>5/2</sub>	6723/6010	2,60	2,92
6P—8D <sub>3/2</sub> /6P—9D <sub>3/2</sub>	6010/5847	1,38	1,78
6P—7D <sub>3/2</sub> /6P—8D	6723/6215	1,56	—
6P—9S/5D—8F	6587/6629	1,73	—
6P—9S/5D—7F	6587/6825	0,81	—
5D—5F/6P—7D	8079/6978	1,34	—
5D—6F/6P—7D	7280/6978	0,42	—

## § 2. Resultaten.

De voor de berekening benodigde relatieve BOLTZMANN-factoren zijn in tabel XIX te vinden.

TABEL XIX.

Niveau	$T = 4920^{\circ} \text{ K}$	$T = 4050^{\circ} \text{ K}$
9S	202	142
10 „	134	86
11 „	106	65
7D	259	192
8 „	155	103
9 „	115	72
10 „	95	57
11 „	84	49
5F	198	138
6 „	133	86
7 „	105	65
8 „	90	53

De relatieve overgangswaarschijnlijkheden in fig. 12 zijn van de sterkste doubletcomponent van de scherpe serie en van de som van de beide dicht bij elkaar liggende componenten van de diffuse serie. Waar mogelijk is ook de relatieve overgangswaarschijnlijkheden van de andere component van de doubletten berekend. Beide waarden zijn hieronder vermeld. De relatieve waarde van de sterkste component van de diffuse serie is evenals bij de andere elementen 1000 gesteld.

$$A_{6P}^{7D} g_{7D} = 1000 ; 583$$

$$A_{6P}^{8D} g_{8D} = 606 ; 330$$

$$A_{6P}^{9D} g_{9D} = 312 ; 167$$

$$A_{6P}^{10D} g_{10D} = 159 ; 73$$

$$A_{6P}^{11D} g_{11D} = 68$$

$$A_{6P}^{9S} g_{9S} = 99 ; 39$$

$$A_{6P}^{10S} g_{10S} = 37$$

$$A_{6P}^{11S} g_{11S} = 17,5$$

$$A_{5D}^{5F} g_{5F} = 3170 ; 2400$$

$$A_{5D}^{6F} g_{6F} = 975 ; 643$$

$$A_{5D}^{7F} g_{7F} = 361 ; 265$$

$$A_{5D}^{8F} g_{8F} = 130.$$

Met behulp van de intensiteitsverhoudingen van enkele spectraal-

lijnen bij 4050° K zijn enkele verhoudingen van de relatieve overgangswaarschijnlijkheden ook bij deze temperatuur berekend.

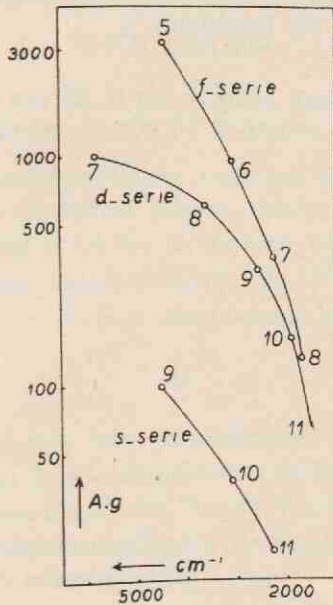


Fig. 12.

Overgangswaarschijnlijkheden van Caesium logarithmisch uitgezet tegen de frequentie van het aanvangsniveau.

$$\begin{array}{l} \frac{A_{6P}^{7D} g_{7D}}{A_{6P}^{10S} g_{10S}} = 25 \quad (26,9) \\ \frac{A_{6P}^{9D_{3/2}} g_{9D_{3/2}}}{A_{6P}^{10D} g_{10D}} = 0,95 \quad (1,05) \\ \frac{A_{6P}^{7D_{3/2}} g_{7D_{3/2}}}{A_{6P}^{8D_{3/2}} g_{8D_{3/2}}} = 1,77 \quad (1,76) \\ \frac{A_{6P}^{10D_{3/2}} g_{10D_{3/2}}}{A_{6P}^{11D} g_{11D}} = 1,23 \quad (1,18) \end{array} \quad \begin{array}{l} \frac{A_{6P}^{9D_{3/2}} g_{9D_{3/2}}}{A_{6P}^{10S} g_{10S}} = 4,55 \quad (4,53) \\ \frac{A_{6P}^{8D_{3/2}} g_{8D_{3/2}}}{A_{6D}^{9D} g_{9D}} = 1,28 \quad (1,06) \\ \frac{A_{6P}^{10S} g_{10S}}{A_{6P}^{10D_{3/2}} g_{10D_{3/2}}} = 0,46 \quad (0,51) \end{array}$$

De tussen haakjes geplaatste getallen zijn de overeenkomstige waarden die uit de metingen bij 4920° K berekend zijn.

De golflengten van de verschillende spectraallijnen zijn bij

Caesium dicht bij elkaar gelegen omdat de aanvangsniveaux dichter op één liggen dan bij de andere elementen. De contrôle op de metingen door middel van de twee temperaturen is hier nog minder scherp dan bij Rubidium <sup>1)</sup>.

---

1) Mijn hartelijke dank breng ik aan H. M. VAN HOFWEGEN, die mij tot het einde van het onderzoek bij alles is behulpzaam geweest.



## STELLINGEN

### I

Indien de „Opbouwhypothese” voor het ontstaan der verschillende elementen in de sterren juist is, moet men verwachten kenmerkende verschillen in massa of omwentelingssnelheid te vinden tussen de sterren der spectraalklassen *M*, *R*, *N* en *S*.

C. F. V. WEIZSÄCKER, Phys. Zs. 38, 176, 1937.

### II

De dissociatie-energie van gasmoleculen kan worden bepaald uit de toename van de warmtegeleiding in het temperatuurgebied waar het gasmolecule dissocieert. Speciaal in het geval van stikstof kan aan de bestaande onzekerheid in de waarde van de dissociatie-energie een einde worden gemaakt.

### III

Niet de door WEAVER gemeten helderheidsindruk, doch de contrastgevoeligheid is een maatstaf voor de beoordeling van de verlichting van een fotografische donkere kamer.

K. S. WEAVER, J. O. S. A. Jan. 1937.

### IV

Tegen het keuren van straatklinkers door middel van de valproef zijn bedenkingen aan te voeren.

### V

Het is waarschijnlijk, dat de toename van de stroomgeleiding in diëlectrische vloeistoffen bij hoge veldsterkten, moet worden toegeschreven aan ionisatie door botsing met electronen.



## VI

Door bij versnellingsbuizen voor transmutatie-proeven, de pomp op geschikte wijze ten opzichte van de ionenbron te plaatsen, kan met een pompsnelheid die 2 à 5 maal zo klein is als gewoonlijk wordt gebruikt, dezelfde opbrengst worden verkregen.

## VII

De integraalvergelijking:

$$S(y) = \int_p^q \varphi(x) \psi(x, y) dx$$

gaat door de substitutie:

$$\xi = \int X(x) dx \text{ en } \eta = \int Y(y) dy,$$

over in een integraalvergelijking van het type:

$$S_1(\eta) = \int_{p_1}^{q_1} W(\xi) A(\eta - \xi) d\xi,$$

indien het mogelijk is een functie  $X_1(x)$  zó te bepalen dat:

$$\frac{\frac{\partial \lg \psi}{\partial x} - X_1(x)}{\frac{\partial \lg \psi}{\partial y}} = -\frac{X(x)}{Y(y)}.$$

De functie  $W(\xi)$  is volgens de methode van BURGER en v. CIT-  
TERT in reeksvorm te bepalen <sup>1)</sup>.

De functie  $\varphi(x)$  is dan:

$$W\left(\int X(x) dx\right) e^{-\int X_1(x) dx}.$$

1) H. C. BURGER en P. H. v. CIT-  
TERT, Zs. f. Phys. 79, 722, 1932 en 81,  
428, 1933.













D  
Ut

19