

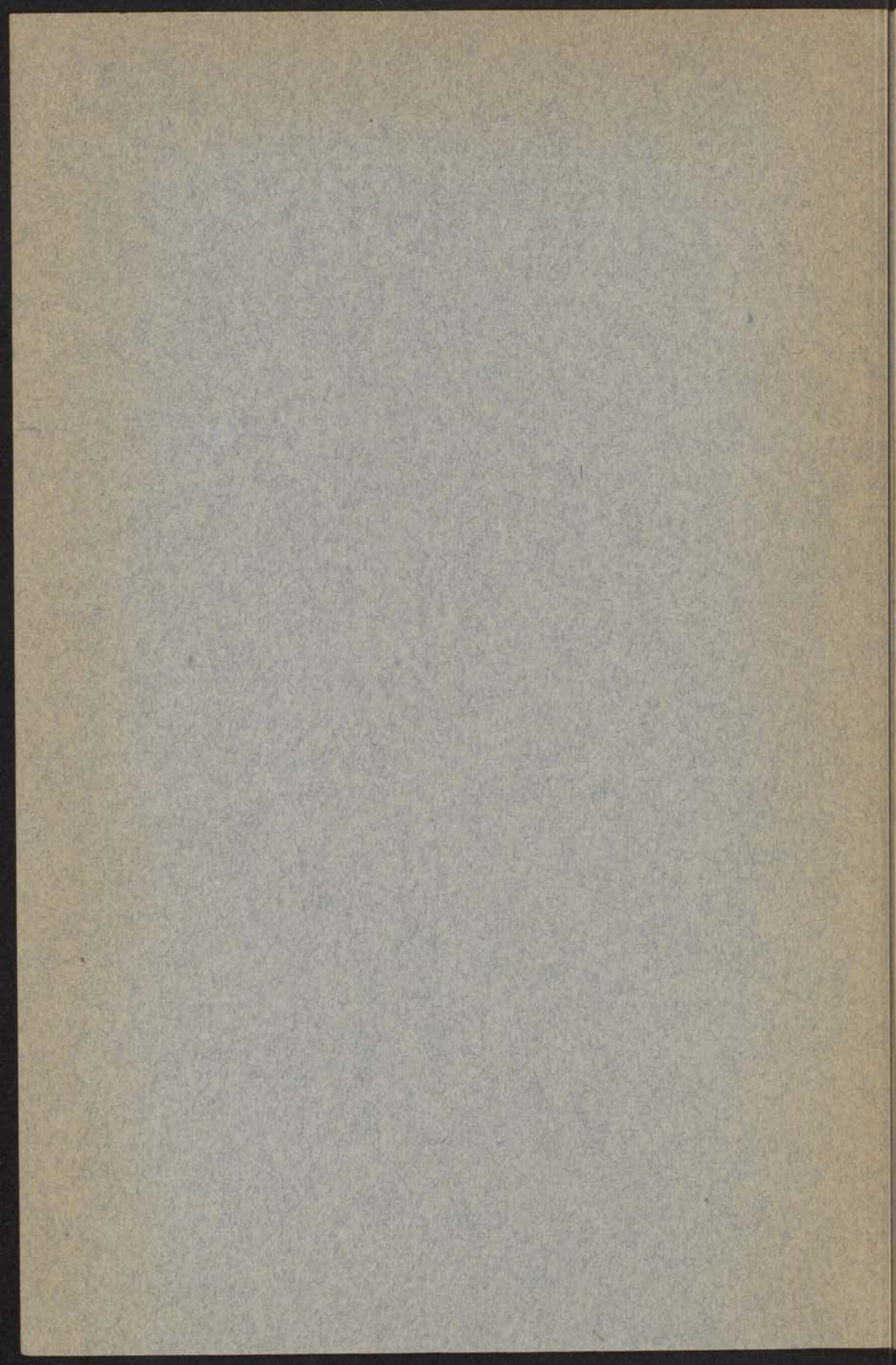
14H

47

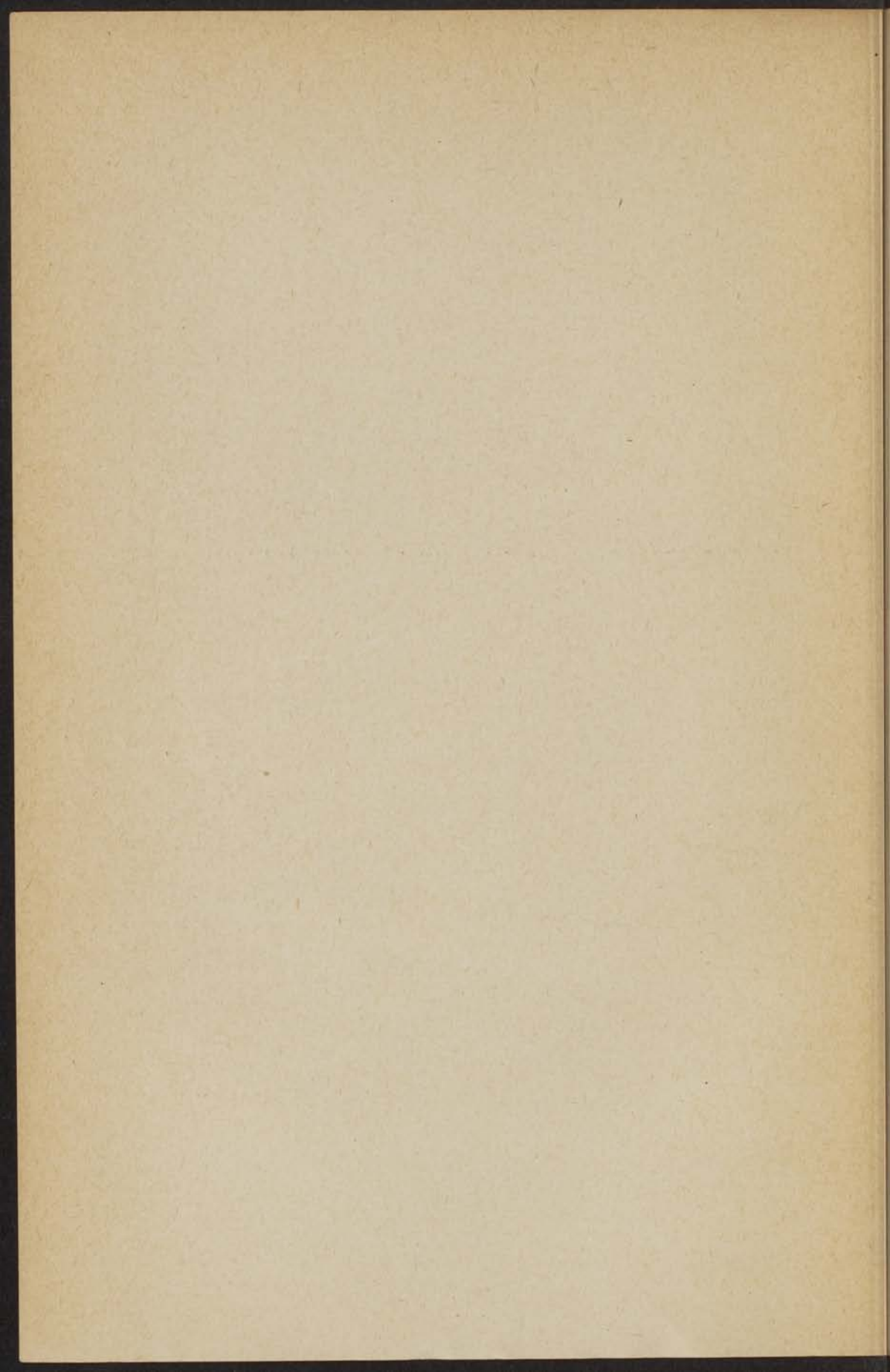
DE ABSORPTIESPECTRA
VAN DE ZELDZAME AARDEN

III

J. HOOGSCHAGEN



DE ABSORPTIESPECTRA VAN DE ZELDZAME AARDEN



STELLINGEN.

I.

Het is principieel mogelijk, het multipoolkarakter van absorptiebanden, welke aanleiding geven tot fluorescentie, te onderzoeken met behulp van staande lichtgolven.

Deze dissertatie, p. 96.

II.

Van Itterbeek en De Bock hebben metingen over de kookpuntsverhoging van vloeibare zuurstof verricht in een vat, dat gedeeltelijk in een magnetisch veld geplaatst is. Men kan verwachten, dat het verschil tusschen de waargenomen en de theoretisch berekende verhoging verminderd kan worden door wijziging van de opstelling.

A. van Itterbeek en A. de Bock, *Ann. Physique* 20, 17, 1945.

III.

De meetresultaten van Rodden over de lichtabsorptie als functie van de concentratie kunnen geen aanwijzing voor afwijkingen van de wet van Beer vormen.

C. J. Rodden, *Bur. Stand. J. Res.* 26, 555, 1941.

IV.

Indien de voeding van een rectificeerkolom uit een mengsel van vloeistof en damp bestaat, dan zijn de gebruikelijke constructies voor het verloop van het rectificatieproces niet meer juist.

W. H. Keesom, *Thermodynamische theorie van het rectificatieproces* 1933, p. 27.

E. Kirschbaum, *Destillier- und Rektifizierteknik* 1940, p. 114.

V.

Het aantal figuren van n punten $p_1, p_2 \dots p_n$ op een rechte g , dat aan een enkelvoudige voorwaarde z voldoet, wordt gegeven door de formule:

$$z = a_1 p_1 + a_2 p_2 + \dots + a_n p_n + \beta g.$$

Indien nu de voorwaarde alleen betrekking heeft op de onderlinge ligging van de punten, dan geldt tusschen de coëfficiënten de betrekking:

$$\sum a_i + 2\beta = 0.$$

H. K. de Vries, Inleiding tot de studie der Meetkunde van het Aantal, p. 280.

VI.

Het verloop van het fazediagram van het stelsel zwaveldioxyde-water met twee quadrupelpunten tusschen dezelfde fazen, zooals Terres en Rühl dit aangeven, is in strijd met de theoretische verwachting.

E. Terres en G. Rühl, Angew. Chemie 47, 331, 1934.

VII.

Foto-electrische absorptiemetingen kunnen op eenvoudige en nauwkeurige wijze de quantitative analyse van mengsels van zeldzame aarden leveren.

Deze dissertatie p. 37.

VIII.

Door middel van nauwkeurige foto-electrische absorptiemetingen bij verschillende concentraties van een opgelost zout kan de ionen-distributie in de onmiddellijke nabijheid van een absorberend ion bestudeerd worden.

Deze dissertatie, p. 106.

IX.

De spectroscopische verschuivingswet van Sommerfeld en Kossel geldt niet voor de meeste zware metalen.

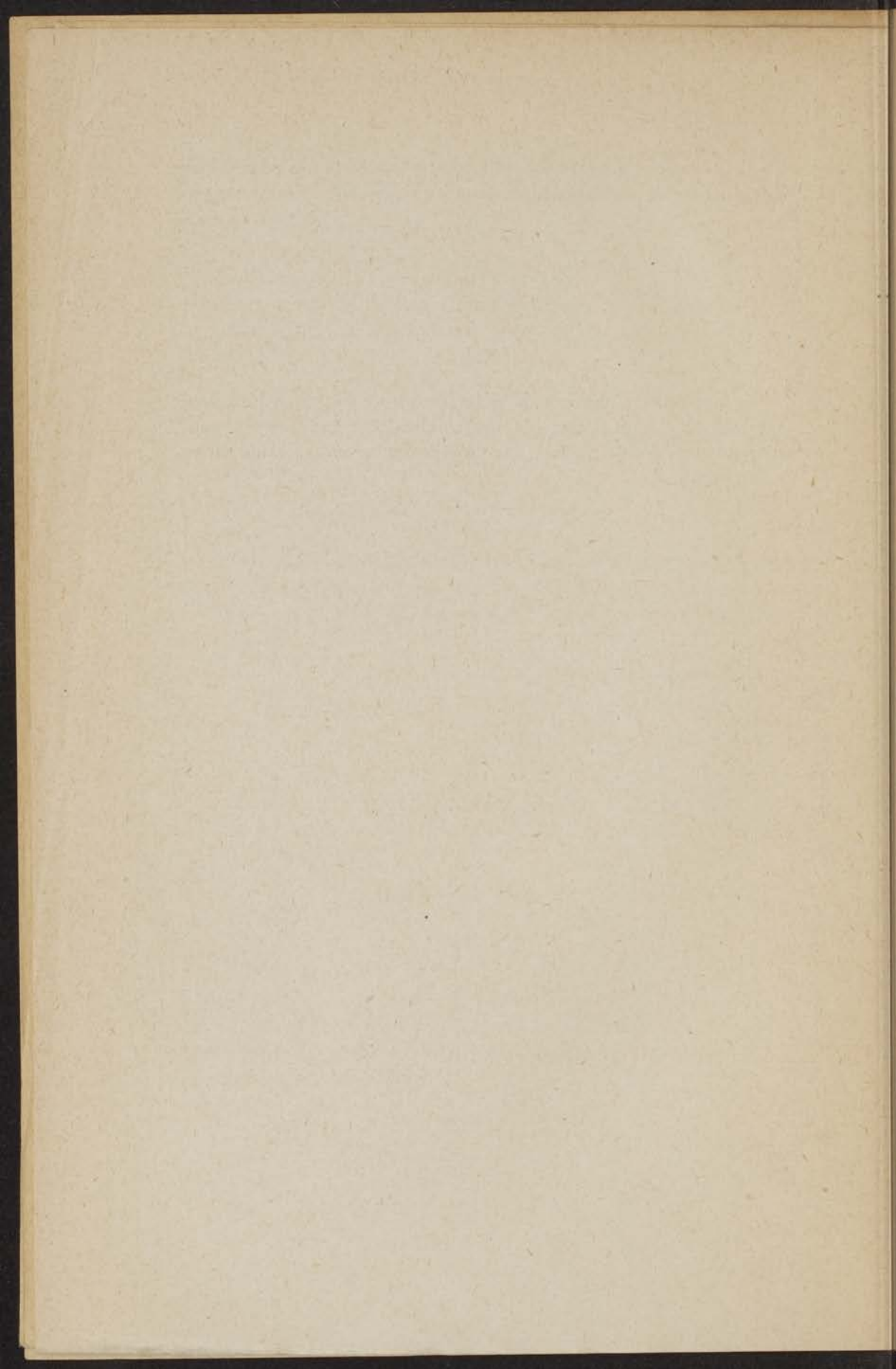
A. C. Candler, Atomic Spectra Vol. I, p. 176, 1937.

Kossel en Sommerfeld, Deutsche Phys. Ges. 21, 240, 1919.

X.

Recente verbeteringen in de apparatuur voor het afscheiden van zuurstof uit lucht openen de mogelijkheid tot het gebruik van zuurstof op groote schaal in de chemische en metallurgische industrieën.

Chem. Eng. Progress, 1, no. 1 en 2, 1947.



DE ABSORPTIESPECTRA VAN DE ZELDZAME AARDEN

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
MR. R. P. CLEVERINGA, HOOGLERAAR IN DE
FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID, VOOR
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG 28 MEI, DES
NAMIDDAGS TE 3 URE

DOOR

JAN HOOGSCHAGEN

GEBOREN TE AMSTERDAM

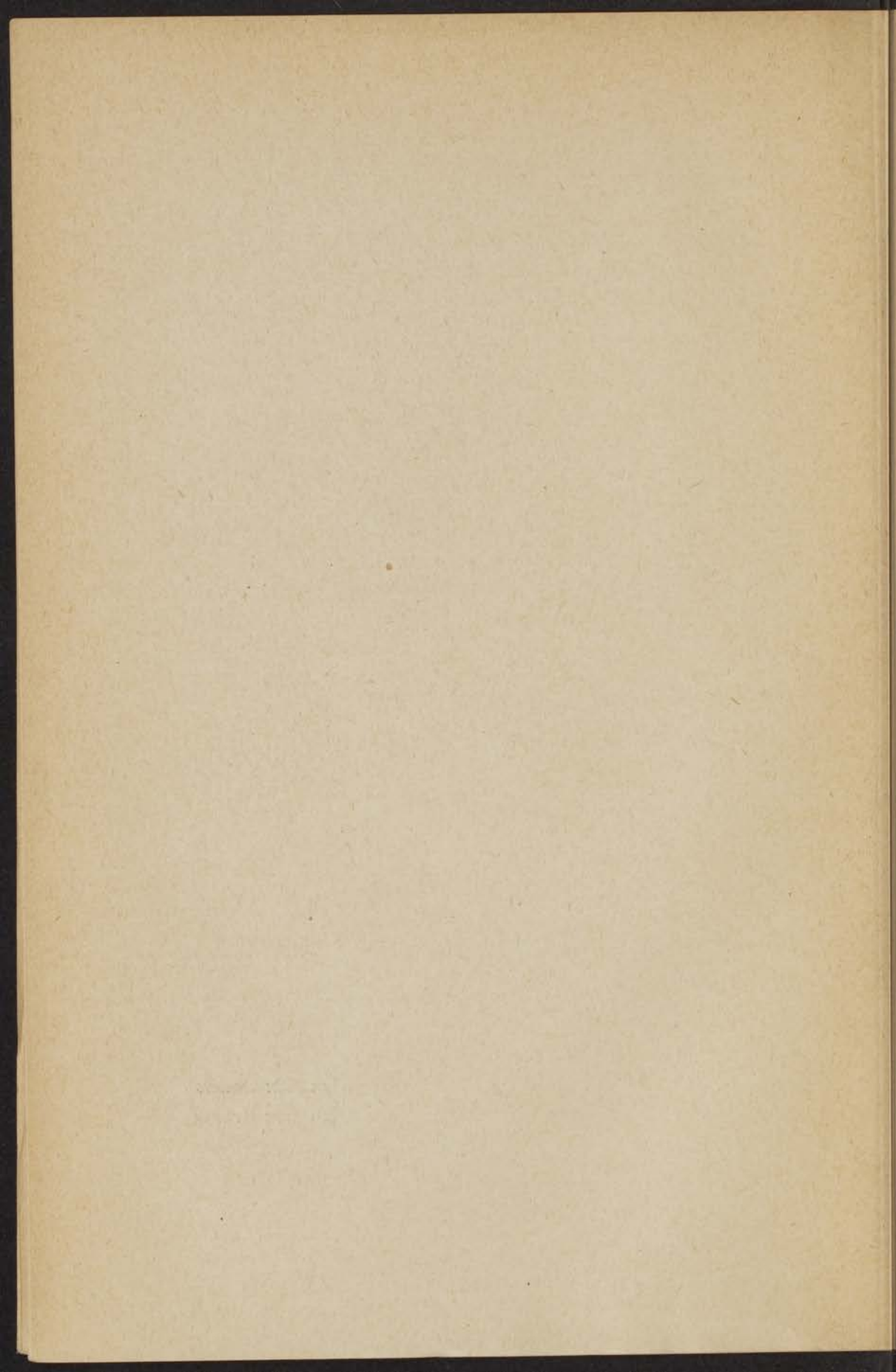
ANVRAGEN EN VERZOEKEN
LEIDEN.

N.V. NOORD-HOLLANDSCHE UITGEVERS MAATSCHAPPIJ
AMSTERDAM

1947

Promotor: Prof. Dr C. J. Gorter

Aan mijn Ouders
Aan mijn Vrouw



I N H O U D

	Blz.
HOOFDSTUK I. Meetmethode	1
§ 1. Inleiding	1
§ 2. De foto-electrische methode	2
§ 3. De fotografische methode	14
§ 4. Vergelijking tusschen de beide methoden	15
§ 5. Nauwkeurigheid van de bepaling van den extinctiecoëfficiënt	17
§ 6. De invloed van het valsche licht	20
§ 7. Intensiteitsbeschouwingen	24
§ 8. De ruisch bij zeer zwakke lichtintensiteiten	30
§ 9. Verbeteringen, welke in de opstelling kunnen worden aan- gebracht	33
HOOFDSTUK II. Experimenteele resultaten	35
§ 10. Inleiding	35
§ 11. De extinctiekrommen van de zeldzame aarden	39
§ 12. Vergelijking met andere onderzoekers	65
HOOFDSTUK III. Theoretische beschouwingen	74
§ 13. De invloed van den brekingsindex op den extinctiecoëfficiënt en de formule voor de oscillatorensterkte	74
§ 14. Het karakter van de overgangen	77
§ 15. Electriche-quadropool-absorptie	81
§ 16. Magnetische-dipool-absorptie	82
§ 17. Electriche-dipool-absorptie	85
§ 18. De spectra van Yb^{+++} , Tu^{+++} en Pr^{+++}	89
§ 19. De spectra van de andere zeldzame aarden	93
§ 20. Vergelijking van oplossingen en kristallen	97

	Blz.
HOOFDSTUK IV. De verschillen tusschen het $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$- en het NdCl_3- spectrum	99
§ 21. Experimenteele resultaten	99
§ 22. Theoretische beschouwingen	102
HOOFDSTUK V. Foto-electrische intensiteitsmetingen van smalle absorptie- banden	108
§ 23. Inleiding	108
§ 24. Banden aan de grens van het scheidingsvermogen	109
§ 25. Smalle absorptiebanden	111
SUMMARY	114
LITERATUUR	118

HOOFDSTUK I.

Meetmethode.

§ 1. Inleiding.

In den loop van onze onderzoekingen over lichtabsorptie door de zeldzame aarden is de opstelling herhaaldelijk gewijzigd en verbeterd, met het doel de reproduceerbaarheid en de nauwkeurigheid der resultaten te verhoogen en het bereikbare golflengtegebied uit te breiden, zoowel naar den ultrarooden als naar den ultraviolette kant. Wij zijn begonnen met de fotografische opstelling, welke W o u d e n b e r g⁶⁶⁾ gemaakt had voor zijn onderzoek over de praseodymiumabsorptie te gebruiken, waarin wij later eenige wijzigingen aanbrachten. De intensiteiten van de zichtbare banden van $NdCl_3$, $Dy(NO_3)_3$ - en $HoCl_3$ -oplossingen zijn volgens deze methode bepaald.

Wegens de geringe nauwkeurigheid zijn wij er toe overgegaan met een geheel nieuwe opstelling de absorptiekrommen langs foto-electrischen weg te meten en de reeds verrichte Nd -metingen te herhalen. Het principe van de methode, welke met wissellicht en een wisselstroomversterker achter de fotocel werkt, is ontleend aan M i l a t z⁴³⁾; de opstelling is in samenwerking met Dr. J. P. M. W o u d e n b e r g gebouwd. Op deze wijze is het mogelijk geweest de intensiteit van het door de oplossing doorgelaten licht tot op 1% van die van het opvallende licht te meten, welke nauwkeurigheid voor ons doel, een overzicht van de extinctiekrommen en de oscillatorensterkten te verkrijgen, voldoende is.

Door de oorlogsomstandigheden hebben wij verdere beraamde verbeteringen, die ons noodzakelijk toeschenen, niet in praktijk kunnen brengen. Zoo b.v. het gebruik van een kwarts- Na -focel voor het ultraviolette gebied. Ook hebben wij de fotocel met secundaire emissie, welke het voordeel van een verhoogde gevoeligheid en daardoor een vergroot scheidingsvermogen (oplossend vermogen) van de opstelling belooft, niet meer in gebruik kunnen nemen.

Ongetwijfeld kan de genoemde nauwkeurigheid opgevoerd worden door inachtneming van vele experimenteele voorzorgen, zie b.v.

Kortüm en Von Halban³⁸); speciaal met het oog op de metingen over de verschillen van het $NdCl_3$ - en $Nd(NO_3)_3$ -spectrum zou een factor 10 tot misschien wel 100 te winnen zijn. Hoe interessant dit ook moge zijn, in verband met theorieën over de sterke electrolyten, een zeer grondige wijziging van ons apparaat zou dan noodzakelijk zijn geweest.

Bij de bespreking van de meetmethoden zullen wij niet de chronologische volgorde kiezen, maar beginnen met de foto-electrische opstelling met de kwiklamp, welke wij tenslotte voor vele zeldzame aarden hebben gebruikt; daarna zullen wij de verschillen in de opstelling bij het gebruik van de bandlamp aangeven. Verder zullen wij nog de fotografische methode beschrijven.

§ 2. De foto-electrische methode (zie fig. 1).

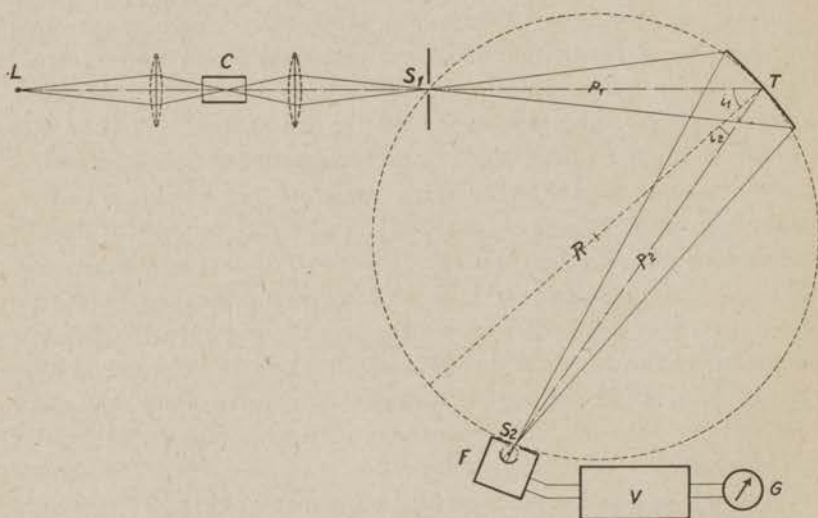


Fig. 1. Schematische opstelling voor de foto-electrische intensiteitsmeting (bovenaanzicht).

Het licht van de lichtbron L wordt door een lens geconcentreerd en vormt een beeld in een cuvet C met de te meten oplossing; vervolgens wordt dit beeld door een tweede lens weer afgebeeld op de spleet S van een tralie-opstelling. Door het holle tralie T worden de stralen spectraal ontleed en weer geconcentreerd op een foto-electrische cel,

geplaatst in het kastje *F* op den Rowland-cirkel. Een electronenbuis, die eveneens in het afgeschermd kastje *F* is gemonteerd, versterkt de zwakke fotostroompjes; daarna worden deze verder versterkt in den laagfrequentversterker *V* en tenslotte afgelezen door middel van den galvanometer *G*. Dit is in korte trekken het principe van de foto-electrische methode.

Het tralie staat trillingsvrij opgesteld in de traliekamer van het Zeeman-laboratorium, een kamer, speciaal ingericht voor onderzoekingen met het tralie in de Rung-Pasche-opstelling. De fotocel kan verschoven worden langs een cirkelboog, welke boog door zware ijzeren balken met de tralietafel verbonden is. Het lenzenstelsel, de spleet *S*₁, de versterker en de galvanometer met toebehooren zijn eveneens in deze kamer geplaatst. De lichtbron staat hierbuiten en het licht van *L* valt door een luik in den muur. Wij zullen nu wat dieper ingaan op bijzonderheden van het apparaat.

Als lichtbron *L* hebben wij bij onze latere onderzoekingen een Philips super-hoogedruk-kwiklamp *SP 500 W* gebruikt. Deze lamp is uitgerust met waterkoeling, welke wij op de waterleiding hebben aangesloten. Een bijbehorende Philips lektransformator No. 59300 *AC* levert de benodigde spanning voor de lamp. Ongeveer 5 sec. na het ontsteken geeft de kwiklamp een sterken constanten lichtstroom, de lampspanning is dan van 600 Volt tot ong. 420 Volt gedaald. Ofschoon deze spanning tamelijk fluctueert door het onregelmatig koken van het kwik bij de electroden, is het opgenomen vermogen en dienengevolge de lichtsterkte voldoende constant voor onze foto-electrische metingen; de fluctuaties zijn niet meer dan 1% en geven een storing van dezelfde orde als de ruisch van de fotocel met versterker tezamen. Het kan zijn, dat de helderheid langzaam met eenige procenten verandert in den loop van een tiental minuten; dit hebben wij niet kunnen nagaan, daar onze met gas gevulde fotocel ook niet constant is. Deze langzame variaties zijn in ieder geval voor ons van geen belang, omdat voor een zelfde golflengte de aflezingen steeds binnen een halve minuut zijn uitgevoerd. Na het ontsteken van de lamp hebben wij altijd tien minuten gewacht alvorens met de metingen te beginnen.

De *SP 500 W*-lamp, met kwartsdekglasje en kwartsvenster uitgerust, geeft wegens den hoogen inwendigen druk van ong. 100 atm., een zeer krachtig en continu spectrum, hetwelk behalve uit zichtbaar

licht, ook uit ultrarode en veel ultraviolette stralen bestaat. Natuurlijk worden tevens de kwiklijnen geëmitteerd, maar door den druk zijn deze sterk verbreed en de intensiteit van deze lijnen is hoogstens een factor 7, grooter dan van den aangrenzenden continuen achtergrond (zie U y t e r h o e v e n ⁶⁰). Door de genoemde eigenschappen is de *SP 500W*-lamp zeer geschikt voor de spectrale fotometrie met de foto-electrische cel, welke een veel grootere helderheid dan de fotografische methode vereischt.

De kwiklamp is draaibaar om een horizontale as opgesteld. In verband met de verdeeling van het kwik over de electroden moet n.l. de lamp bij het ontsteken en dooven horizontaal zijn, terwijl wij tijdens de metingen een verticalen stand wenschen, omdat S_1 verticaal staat en L een lijnvormige lichtbron is. Het draaien tijdens het branden bleek geen enkel bezwaar op te leveren.

De lenzen, welke L op de spleet afbeelden, zijn achromatisch. De eerste lens is een Sytar ($f = 19,5$ cm, $F = 1:6,3$), deze kan gediafragmeerd worden; de tweede is een proj.-Tessar ($f = 13,5$ cm, $F = 1:4,5$). Voor het ultraviolette gebied hebben wij twee achromatische combinaties van kwarts en fluoriet lenzen met kleinere opening gebruikt.

De oplossingen van de zouten der zeldzame aarden bevinden zich in de cuvet C . Wij zijn begonnen de in den handel verkrijgbare cuvetten te gebruiken. Op een slede hebben wij deze cuvetten, één voor de oplossing en één voor de vergelijkingsvloeistof (water), met kleefwas vastgezet. De cuvetten kunnen dan na elkaar in den lichtweg geplaatst worden. Het bleek, dat de cuvetten in werkelijkheid nooit precies evenwijdige eindvlakken bezaten, en daardoor aan de lichtstralen een prismatische deviatie gaven, welke voor beide gevallen ongelijk was. Het gevolg was: verschuiving van het beeld op S_1 en sterke intensiteitsschommelingen op het tralie. Wij zijn er daarom toe overgegaan steeds cuvetten met gemeenschappelijke eindplaten te gebruiken: doorgaans drielingcuvetten, dat wil zeggen: drie even lange buisjes, afgesloten door twee vastgekitte platen van spiegelglas of kwarts. Al zijn de eindplaten nu niet volkomen parallel, de cuvetten geven in ieder geval dezelfde deviatie van de stralen, en de lichtvlek blijft bij de verwisseling op zijn plaats. Eén buisje bevat veelal de oplossing van het chloride van de zeldzame aarde, het tweede een even sterke nitraat-oplossing en het derde (aangezuurd) water ter

vergelijking. Na het vullen worden de vulbuisjes met paraffine dichtgesmolten, om verontreiniging door stofjes en concentratieverandering door verdamping te voorkomen. Het stel cuvetten wordt met den houder vastgekit op de slede. De standen van de cuvetten zijn met een paar stuitklemmen en een nokje tot op 0,1 mm reproduceerbaar in te stellen. Aan het einde van een serie absorptiemetingen worden alle cuvetten met water gevuld en zijn nogmaals voor eenige golflengten absorptiebepalingen gedaan, om voor den invloed van onregelmatigheden in het glas of verschillen in reflectievermogen een correctie te kunnen aanbrengen.

Bij elementen, waarvan ons slechts een geringe hoeveelheid ter beschikking stond, hebben wij z.g. „capillair”-cuvetten gebruikt, dat zijn zeer smalle buisjes. Ter besparing van stof zijn deze cuvetten aangepast aan den stralengang, in het midden dus het nauwst en naar beide zijden trechtervormig uitlopend, b.v. van 3 → 5 mm diameter bij 25 mm lengte. Een bepaalde hoeveelheid van het opgeloste chloride van een zeldzame aarde wordt in de cuvet gebracht, en de vloeistof verdund op een bepaald volume door aanvullen met water tot een merkstreep op het vulbuisje. Daar de vloeistof in deze nauwe buizen lastig vermengt, is er een klein glazen bolletje ingebracht, dat door schudden zich verplaatst en zoo voor een gelijkmatige concentratie zorgt. Vóór de meting wordt dit kogeltje uit den lichtweg geschud en opgeborgen in een speciale verwijding van het buisje. De capillair-cuvetten zijn tweelingcuvetten wegens het gebrek aan stof; het vergelijkingscuvet daarvan is wijder, daar anders de instelling nog tijdroovender zou worden. De lichtbron en de eerste lens zijn in dit geval sterk gediafragmeerd.

Wij hebben niet getracht de handige, verstelbare B a l y-buisjes als cuvetten te bezigen, omdat daarvan de bruikbare opening 1 : 20 is en daardoor de lichtsterkte te klein zou worden.

Door de eerste lens wordt de lichtbron afgebeeld in het midden van de cuvet, welk beeld op zijn beurt door de tweede lens wordt afgebeeld op de spleet S_1 . De breedte van S_1 is ong. 0,5 mm of wijder, naargelang de spectrale intensiteit. De opening der lenzen is zoo groot gekozen, dat het tralie geheel met licht gevuld is.

Het tralie is indertijd vervaardigd door R o w l a n d met zijn machine. Het is een holle metalen spiegel (kromtestraal 3 m), waarop 568 groeven per mm zijn getrokken, d.w.z. met de bekende tralie-

constante. Het gegroefde deel is ong. 4 cm hoog en $8\frac{1}{2}$ cm breed. Het tralie behoort tot de collectie instrumenten, welke door wijlen Prof. Dr. P. Z e e m a n aan het Z e e m a n-laboratorium in bruikleen is gegeven.

De opstelling is die van Runge en Paschen. Langs den Rowland-cirkel is het afgeschermd kastje *F* verschuifbaar; het is gemonteerd op een soort wagentje, dat langs een gebogen houten rail loopt. De stand van het kastje wordt aangewezen door een wijzer aan de voorzijde, welke langs een millimeterschaal schuift. De schaal is met bekende *Fe*-, *Ne*- en *Hg*-lijnen geijkt; in het ultrarode gebied hebben wij de tweede en derde orde van zichtbare lijnen gebruikt. Om de ijking met ultraviolette lijnen te kunnen volvoeren, is de voorzijde van *F* met lichtgevende verf bestreken: de lijnen worden zichtbaar en kunnen op de spleet worden gesteld. De voorzijde van *F* draagt een verstelbare spleet *S*₂; onmiddellijk daarachter staat de fotocel, een met gas gevulde caesium-cel (Philips 3530), waarvan de fotostroompjes door een electronenbuis (ook in *F*) worden versterkt en via een buigzamen, afgeschermden kabel naar den versterker gevoerd worden.

Het licht van de *SP* 500*W*-lamp is wissellicht, met de dubbele frequentie van die van het stadsnet, d.w.z. 100 maal per seconde is de lichtstroom nul (zie b.v. Uytendhoeven⁶⁰). De fotostroom is dus een pulseerende gelijkstroom, waarvan de wisselstroomcomponent verder versterkt wordt. Eén van de voordeelen van het wissellicht ligt nog in de zeer merkwaardige mogelijkheid, de traliekamer tijdens de absorptiemetingen te verlichten! Een 110 Volt lamp (16*W*), welke brandt op de accumulatorenbatterij, geeft een constant licht, hetwelk geen effect heeft op den wisselstroomversterker. Dit gedempte licht maakt het werken veel prettiger.

De elektrische schakeling is in fig. 2 aangegeven. De versterker is, evenals bij Milatz⁴³), een gewone drietraps-laagfrequent-weerstandversterker. Eén van de trappen is, zooals gezegd, bij de fotocel in *F* ondergebracht in verband met uitwendige elektrische storingen. De ingangsweerstand is 10^8 Ohm. Deze is zoo groot gekozen in verband met de brownbeweging van de electriciteit in den weerstand. De „Brown”-spanning is n.l. evenredig met den wortel uit den weerstand. Wegens de hooge waarde van *R*₁ moet ook *R*₂ groot gekozen worden (10^8 Ohm), daar beide voor wisselstroom parallel

staan. In verband met de hooge R hebben wij de gloeispanning van de eerste versterkerbuis verlaagd.

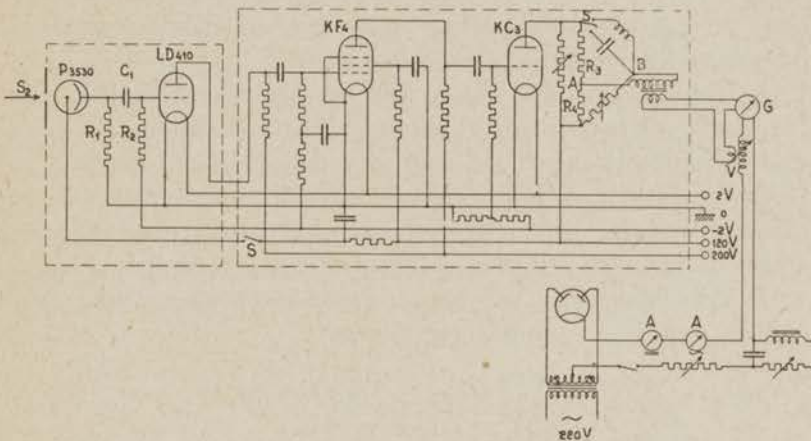


Fig. 2. Schema van het elektrische deel van de opstelling.

In den versterker zijn eenige R - C -ontkoppelden geschakeld om het laagfrequent genereeren te voorkomen. Aan den uitgang van den versterker staat een potentiometer, waarmede de uitgangsspanning kan worden geregeld, en een transformator voor de aanpassing aan de kleine impedantie van den galvanometer.

Bij den galvanometer G wordt het magneetveld geleverd door een electromagneet. Indien nu door de veldspoelen een constante wisselstroom wordt gestuurd, en wel een stroom van gelijke frequentie als door het galvanometerspoeltje, werkt het instrument als electro-dynamometer. De uitslag is evenredig met $i_1 i_2 \cos \varphi$, waarin i_1 en i_2 de stroomen in veld- en spoelketen zijn en φ de onderlinge fazehoek. Om een maximalen uitslag te verkrijgen, moeten de beide stroomen dus in fase ($\varphi = 0$) zijn; dit is instelbaar met behulp van den fazedraaier aan den uitgang van den versterker. Uit een vector-diagram volgt, dat de amplitude van de wisselspanning tusschen A en B (fig. 2) constant is (de twee constante weerstanden zijn gelijk), en dat de fase gevarieerd kan worden met behulp van den variabelen weerstand. Geheel constant is de genoemde wisselspanning niet, omdat stroom afgenomen wordt en omdat de impedantie van den fazedraaier zelf niet constant is. Het laatste euvel hebben wij

verminderd door R_3 en R_4 veel kleiner te kiezen dan de overige impedanties. De fazedraaier verstoort de aanpassing; beter zouden wij de fazeregeling in de veldketen van G hebben kunnen aanbrengen. Daar wij niet de beschikking hadden over de benodigde onderdelen, hebben wij hiertoe niet kunnen overgaan.

De frequentie van den stroom door de veldketen is dezelfde als de frequentie van het wissellicht, dus 100 Hz. De verdubbeling van de stadsnetfrequentie geschiedt door een dubbelzijdigen gelijkrichter. Door serieresonantie van den galvanometer + den condensator wordt speciaal de frequentie van den gelijkgerichten stroom doorgelaten en tevens de spanning voor het galvanometersveld verhoogd.

De draaiingshoek α van het galvanometerspoeltje voldoet voor kleine α aan de differentiaalvergelijking:

$$m \frac{d^2 \alpha}{dt^2} + c \alpha = H(t) i(t) O, \quad \dots \dots \dots (1)$$

waarin H de sterkte van het magneetveld, i de stroomsterkte en O het totaal oppervlak van de spoel is. De eerste afgeleide is weggelaten, daar zonder magneetveld de galvanometer vrijwel ongedempt is. Ook indien door de veldketen een wisselstroom ($\approx 0,3$ Amp.) wordt gevoerd, is de demping niet groot genoeg. Wij hebben deze daarom versterkt door de gelijkstroomcomponent ($\approx 0,4$ Amp.) van den gelijkrichter mede door de spoelen te sturen (zie W o u d e n b e r g⁶⁵). Dus: $H(t) = H_c + H_1 \cos \omega t$.

De stroomsterkte $i(t)$ hangt af van de wisselspanning in de plaatketen van de laatste buis en van de inductiespanning in het spoeltje volgens de vergelijking:

$$V = i r + H O \frac{d\alpha}{dt} \quad \dots \dots \dots (2)$$

r = weerstand in de spoelketen (≈ 300 Ohm). Voor de volgende afleiding is V eenvoudigheidshalve verondersteld afgetakt te zijn van een potentiometer met een weerstand, welke klein is t.o.v. r , dus V is onafhankelijk van i . De zelfinductie van het spoeltje is verwaarloosd, daar we slechts betrekkelijk lage frequenties (≈ 100 Hz) willen beschouwen.

Uit (1) en (2) volgt door eliminatie van i :

$$m \frac{d^2 \alpha}{dt^2} + \frac{H^2 O^2}{r} \cdot \frac{d\alpha}{dt} + c \alpha = \frac{V H O}{r} \quad \dots \dots \dots (3)$$

De frequentie van het magneetveld (100 Hz) en de frequentie van V zijn veel grooter dan de eigenfrequentie van de spoel $\omega_0 = \sqrt{\frac{c}{m}}$.

Voornamelijk door de inwerking van het constante deel van het magneetveld op den wisselstroom door het spoeltje (zie rechter lid van (3)), geraakt dit laatste in snelle trilling. Een verbreding van het galvanometerbeeld, evenredig met den uitslag, is het gevolg. Hinderlijk is dit verschijnsel bij onze metingen niet geweest, want de verbreding is hoogstens 3 mm en voor de aflezing hebben wij steeds den gemiddelden stand genomen.

Zien wij verder af van de snelle vibraties, dan mogen wij de tijd-gemiddelden nemen, dus:

$$m \frac{d^2 a}{dt^2} + \frac{\overline{H^2} O^2}{r} \cdot \frac{da}{dt} + ca = \frac{\overline{VHO}}{r} \dots (4)$$

Deze vergelijking is lineair en heeft een positief dempingslid, dat evenredig is met het kwadraat van het effectieve magneetveld. Het constante magneetveld H_c hebben wij opgevoerd, totdat de galvanometer juist aperiodiek is.

Uit den term \overline{VH} van (4) zien wij, dat alleen een constante uitslag wordt verkregen, indien de stroomen in spoelketen en veldketen een gelijke frequentie hebben, terwijl deze uitslag maximaal is, indien de onderlinge faze φ nul is. Bevat V tevens een component met een weinig verschillende frequentie („storing”), dan krijgt het galvanometerbeeld een schommeling met de verschilfrequentie om dezen constanten uitslag, waardoor de aflezing onnauwkeurig wordt. In het algemeene geval kunnen wij de storingen in fouriercomponenten ontbinden. Ons interesseeren alleen de storingen van ongeveer gelijke frequentie als het signaal, daar de galvanometer een relatief kleine handbreedte heeft. Nu is:

$$|\overline{V_{\text{ruisch}}}|^2 = |\overline{V_{\text{sign.}}}|^2 \cdot \frac{df}{\beta}, \dots (5)$$

waarin β constant mag worden verondersteld (df = frequentie-interval). Door substitutie van de fouriercomponent van (5) in de tril-

lingsvergelijking (4) en integratie over het geheele ruischspectrum vinden wij in het aperiodieke geval:

$$\frac{\alpha_{\text{sign.}}^2}{\alpha_{\text{ruisch}}^2} = \frac{4}{\omega_0} \beta \dots \dots \dots (6)$$

Hieruit blijkt, dat de verhouding van signaal tot ruisch evenredig is met den slingertijd van den galvanometer (ongeveer 1 sec. in ons geval). Door vergrooting van dezen tijd is de nauwkeurigheid van de meting van het signaal op te voeren. De effectieve bandbreedte van den galvanometer is blijkbaar $\frac{1}{4} \omega_0$. De formule (6) zullen wij bij de intensiteitsbeschouwingen (§ 7) gebruiken voor de theoretische berekening van de ruisch.

Een nadeel van het constante magneetveld is de omstandigheid, dat behalve storingen van 100 Hz, ook storingen van zeer lage frequentie ($\approx \frac{\omega_0}{2\pi}$) door den galvanometer worden aangewezen. Het instrument werkt dan als een gewone (gelijkstroom-) galvanometer.

Nog iets over den nulstand van den galvanometer: indien wij de stroom door de veldketen inschakelen, krijgt de galvanometer een flinken uitslag. De oorzaak is niet geheel opgehelderd; naar onze meening is het het meest waarschijnlijk, dat het spoeltje in den nulstand niet evenwijdig aan het veld hangt, waardoor het wisselveld een terugwerking op den in het spoeltje geïnduceerden wisselstroom kan oefenen. Alle fluctuaties van de netspanning zijn direct in dezen uitslag zichtbaar; een erg hinderlijk effect. Draaien van den torsieknop, zooals W o u d e n b e r g ⁶⁵) aanbeveelt, bleek geen verbetering te geven. Als remedie hebben wij een variometer (zie fig. 2) gebruikt, een regelbare koppeling tusschen veldketen en spoelketen. In de spoelketen kan dan een wisselstroom geïnduceerd worden, waardoor de genoemde afwijking juist wordt opgeheven.

De galvanometerschaal heeft een lengte van 50 cm, verdeeld in millimeters. Meestal bedraagt de uitslag bij volle belichting ongeveer 40 cm; de afleesnauwkeurigheid is dan $\frac{1}{4} \%$, dit is veel grooter dan de nauwkeurigheid van de absorptiemeting en zelfs meer dan de reproduceerbaarheid.

Wij hebben ons de vraag gesteld hoe de galvanometeruitslag afhangt van den door de oplossing doorgelaten lichtstroom van een bepaalde golflengte. Deze vraag splitsen wij in twee deelen:

1°. Hoe hangt de belichting van de fotocel in den bijbehorenden stand af van dezen lichtstroom?

2°. Is de uitslag van den galvanometer evenredig met de belichtingssterkte van de fotocel?

Over het eerste deel kunnen wij zeggen, dat in groote trekken de belichting van de cel en de doorgelaten lichtstroom evenredig zijn. Een correctie moet worden aangebracht voor de kleine verschillen in reflectievermogen enz. tusschen de cuvetten; verder zal later de storende invloed van valsch licht (§ 6) en van het beperkt scheidingsvermogen bij smalle absorptiebanden (hfdst. V) worden besproken.

De tweede vraag is eenvoudiger te beantwoorden: Het is ons gebleken, dat bij de vereischte nauwkeurigheid van 1% de uitslag evenredig met de belichting gesteld mag worden. Was dit niet het geval geweest, dan zou voor iedere golflengte een afzonderlijke ijking onder voortdurend constant houden van de lichtbron noodig zijn geweest. Dit zou ons werk uiteraard zeer verzwaard hebben. Door twee methoden hebben wij ons van de evenredigheid overtuigd:

1°. de methode der spleetbreedte-variatie;

2°. de methode der spleethoogte-variatie.

Bij de eerste methode verlichten wij de spleet S_1 egaal en stellen wij de breedte van S_1 op bepaalde waarden in; de belichting van de cel en, naar het blijkt, de uitslag van den galvanometer is met deze breedte evenredig. Voor de egale belichting van S_1 is de bekende methode, beschreven door Ornstein, Moll en Burger⁴⁶⁾, gevolgd: de lichtbron (in dit geval een wolfraambrandlamp) wordt door een lens afgebeeld op een tweede lens, welke laatste de eerste lens op haar beurt op de spleet afbeeldt. De spleet van de tralieopstelling is een nauwkeurig afgewerkte Hilger-spleet, vrijwel zonder dooden gang. De spleet wordt door een schroef (spoed 0,5 mm) versteld; de stand van de schroef is tot op een honderdste deel van een omwenteling afleesbaar. Bij de volgende te beschrijven proeven hebben wij spleetbreedten van $\frac{1}{8}, \frac{2}{8}, \dots$ t.m. $\frac{1}{8}^0$ mm gebruikt; de standen zijn, ter eliminatie van een eventueelen dooden gang ingesteld, steeds komende van een te wijde spleet. De gang van het lineariteitsonderzoek is nu: achtereenvolgens worden de galvanometerstanden afgelezen voor: 1°. geen belichting, 2°. belichting door één der bovengenoemde spleetbreedten, 3°. belichting door de maximale spleet

($\frac{1}{8}^{\circ}$ mm) en 4° . geen belichting, ter contrôle op eventueele storingen. De verhouding van den gedeeltelijken uitslag tot den vollen uitslag is uitgezet tegen de spleetbreedte in fig. 3. De afwijkingen van de

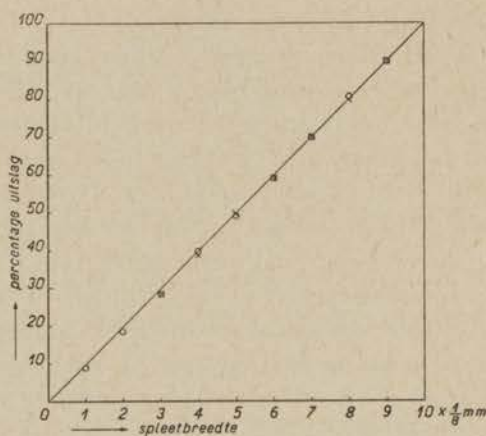



Fig. 3. Contrôle van de lineariteit door spleetbreedte-variatie.

rechte lijn door den oorsprong bedragen hoogstens $1\frac{1}{2}\%$, de lineariteit is dus bevredigend.

Al is de uitslag dus in het algemeen met de belichting evenredig, toch is de vorm van de wisselspanning aan den versterkeruitgang niet gelijkvormig met de belichtingscurve. Dit hebben wij geconstateerd met den kathodestraaloscillograaf. Indien de bandlamp met den roteerenden sector (zie eind van deze §) gebruikt wordt, is het beeld niet rechthoekig. De oorzaak van de vervorming is de uitgangstransformator. De met gas gevulde fotocel zelf geeft pas boven 10.000 Hz vervorming.

Ofschoon wij ons nu in een bepaald geval overtuigd hebben van de lineariteit van de combinatie: fotocel + versterker + galvanometer, hetgeen tevens zal inhouden, dat elk der deelen lineair werkt, zou de lineariteit bij een andere belichtingssterkte en een andere golflengte niet meer kunnen bestaan. Om zekerheid te verkrijgen, hebben wij steeds aan het begin van elke serie absorptiemetingen een eenvoudige en vlotte contrôle uitgevoerd met de methode van de spleethoogte-variatie. Vlak voor de spleet S_1 kan daartoe een nauwkeurig afge-

werkt koperen plaatje geschoven worden met een -vormige opening. De horizontale randen van de opening zijn evenals de messen van de spleet schuin afgeslepen en liggen in datzelfde vlak. De horizontale randen in het midden van het plaatje liggen precies in elkaars verlengde.

Het plaatje wordt in drie standen gebruikt:

1°. het linkerdeel van het diafragma staat voor de spleet, dus alleen de onderste helft laat licht door;

2°. het rechter deel is voor de spleet geschoven, er valt slechts licht door de bovenste helft;

3°. het midden van de opening staat voor de spleet, het licht kan zoowel door de onderste als de bovenste spleethelft vallen.

Bij onze metingen wordt de lijnvormige lichtbron (*SP 500W*) op de spleet afgebeeld; de verlichting van de spleet zal verre van egaal zijn. Niettemin valt in den derden stand de som van de hoeveelheden licht van de eerste twee standen op de spleet. Indien nu de derde uitslag gelijk is aan de som der beide vorige uitslagen, dan vormt dit feit een sterke aanwijzing, dat de opstelling lineair werkt. Theoretisch zou de curve, welke het verband tusschen uitslag en belichting weergeeft, dan nog een buigpunt in het middelste gedeelte kunnen bezitten. Een buigpunt is echter vrij onwaarschijnlijk. Een verdere aanwijzing kan men verkrijgen door de breedte van de spleet voor de fotocel op de helft te verminderen en met de halve belichting de proef te herhalen. Is de somvoorwaarde weer vervuld, dan is de lineariteit een feit, òf er moet nog een tweede buigpunt in de kromme zijn; dit wordt steeds minder plausibel. De contrôle met de methode van de spleethoogte-variëatie is altijd gunstig uitgevallen, indien althans nauwkeurige aflezing van den galvanometer (dus afwezigheid van storingen) mogelijk was.

Van principieel standpunt is de laatste en eenvoudigste methode tevens de beste. Onafhankelijk van de vraag of door beide spleethelften evenveel licht valt, moet de somvoorwaarde vervuld worden. Bij de spleetbreedte-variëatie kan het tralie door de opvolgende strookjes van de spleet niet op dezelfde wijze gevuld worden, enz. Het verdient vermelding, dat eventueel valsch licht, van het tralie afkomstig, of spectrale onzuiverheid op de lineariteitsmetingen geen storenden invloed hebben.

Toen wij van de fotografische methode van absorptiemeting overgingen tot de foto-electrische methode, hebben wij nog langen tijd de oorspronkelijke lichtbron, n.l. de wolfraambandlamp, behouden. Deze lamp, met den band in verticalen stand, verlicht de spleet over zijn geheele hoogte. Nu zendt deze bandlamp een constanten lichtstroom uit, welke met de fotocel + wisselstroomversterker niet gemeten kan worden. Een gelijkstroomversterker met de vereischte versterkingsfactor is moeilijk te bouwen, daarom hebben wij het licht in wissellicht omgezet door onderbreking met een roteerenden sector. (Zie *Woudenberg* ⁶⁵.) Een synchroommotor, op het stadsnet aangesloten, drijft een schijf met sectoropening aan, waardoor het licht 50 maal per seconde doorgelaten wordt. In dit geval zijn er aan den anderen kant weer eenige vereenvoudigingen in de opstelling: de frequentie-verdubbelaar voor de veldketen en de fazedraaier vervallen; de juiste faze kan ingesteld worden door draaiing van het motorhuis om zijn as.

Om bij onze latere onderzoekingen met de kwiklamp-opstelling desgewenscht de bandlamp nog te kunnen gebruiken, hebben wij een schijf met twee sectoren gemaakt, welke 100 Hz-licht levert. Door vergelijking van beide lichtbronnen hebben wij vastgesteld, dat de lichtsterkte-variatië van de kwiklamp geen storenden invloed op de resultaten van onze metingen hebben.

§ 3. *De fotografische methode.*

Deze methode levert minder nauwkeurige uitkomsten en is later verlaten.

De lichtbron is een Philips wolfraambandlamp, welke aangesloten is op de groote accumulatorenbatterij van het *Zee-man-laboratorium*. De stroomsterkte (16 Amp.) wordt met voorschakelweerstand en volgens de aanwijzingen van een nauwkeurigen ampère-meter constant gehouden gedurende de fotografische opnamen. Een lens concentreert het licht op een cuvet met de oplossing, en een tweede lens beeldt het bandje af op de spleet van een kleine *Hilger-glas-spectrograaf* met constante deviatie (zie *Woudenberg* ⁶⁶.) Een totaal-reflecteerend omkeerprisma in den lichtweg zorgt voor een verticale afbeelding van den horizontalen band. Een vergelijkingsspectrum van water wordt op dezelfde fotografische plaat

eenige malen opgenomen en wel met trapsgewijze dalende stroomsterkte. Dit verschaft de zwartingsmerken. De lichtstroom voor iedere golflengte is n.l. bekend als functie van de temperatuur uit de bij de bandlamp toegevoegde tabellen; de temperatuur-ijking van de lamp is in het Fysisch Laboratorium te Utrecht geschied. *) Op de plaat wordt verder een ijzerspectrum opgenomen (in het roode en ultrarode gebied een *Ne*- of *He*-spectrum), waaruit een golflengteschaal wordt verkregen.

Na ontwikkeling wordt de plaat gefotometreerd met een registree-renden micro-fotometer van Moll. Tijdens de registratie laten wij door middel van een schijf met openingen lichtflitsen op de trommel vallen; dit geeft een verticale verdeling op de papierstrook. Later draaien wij de trommel nog een keer rond zonder de schijf, terwijl een plaatje met millimeter-verdeeling staat vóór de cylinderlens. Wij verkrijgen zoo een horizontale verdeling. In totaal hebben wij dan een rechthoekig coördinaten-net op de registreerstrook geworpen, als het ware is de registratie op grafiekenpapier geschied. Al is de strook eenigszins scheef of ongelijk op de trommel gespannen, en al krimpt ze onregelmatig na de ontwikkeling, dan wordt door het net toch de waarde van de registratie behouden en blijft de kromme voor nauwkeurige berekening geschikt. Uit de zwartingsmerken worden de zwartingskrommen voor de verschillende golflengtegebieden geconstrueerd (de kromme kan eenigszins van de kleur afhangen) en hiermede wordt de extinctiecoëfficiënt voor een groot aantal punten berekend. Aan de hand van de fotometerkromme kan nu de extinctiekromme gedétailleerd geteekend worden.

De resultaten van de extinctiemetingen van *Pr*-, *Sm*-, *Dy*- en *Ho*-oplossingen in het zichtbare gebied zijn ten deele langs fotografischen weg verkregen. Deze spectra zijn aangevuld met foto-electrische uitkomsten in het ultrarode en ultraviolette gebied. De fotografische metingen van *Nd*-oplossingen zijn nauwkeuriger herhaald met de foto-electrische methode.

§ 4. *Vergelijking tusschen beide methoden.*

Wij hebben aan de foto-electrische methode de voorkeur gegeven

*) Voor de ijking spreken wij hier onzen dank uit aan Prof. Dr. J. M. W. Milatz.

boven de fotografische methode wegens de grootere nauwkeurigheid van de resultaten. Derhalve zullen wij eerst de nauwkeurigheid bespreken en daarna de verdere voor- en nadeelen van de methoden afwegen.

Een fotografische plaat vertoont bij de spectrale fotometrie verschillende fouten (zie ⁴⁶): ongelijkmatige gevoeligheid, oneffenheid van de gelatine, Eberhard-effect. De fotometerkromme is een zigzaglijn, waaruit reeds de beperkte nauwkeurigheid blijkt. Met inachtneming van de meest mogelijke voorzorgen komt men tot een fout van minstens 3 %. Hierbij komt nog de fout in de ijking van de bandlamp, die van dezelfde orde is. Zooals in § 5 uiteengezet zal worden, is de fout in den extinctiecoëfficiënt ongeveer driemaal zoo groot en stijgt dus gemakkelijk boven 10 %.

Volgens het lineariteitsonderzoek en andere contrôlemetingen is de fout van onze foto-electrische intensiteitsmetingen ongeveer 1 % (zie ook § 5), dus belangrijk kleiner. Door verbetering van de opstelling is deze waarde sterk te verkleinen en door compensatiemethoden tot 0,1 %, of zooals Kortüm en Von Halban ³⁸) opgeven, wellicht tot 0,01 % te reduceeren. Als verdere voordeelen van de foto-electrische methode noemen we nog:

- 1°. de metingen zijn zonder wijziging in de opstelling uit te breiden tot vrij ver in het ultrarode gebied (11000 Å) en bij het gebruik van kwartsoptiek tot in het ultraviolette gebied;
- 2°. wegens de lineariteit is het resultaat van de meting direct te berekenen, zonder dat men de zwartingskromme behoeft uit te zetten;
- 3°. het is gemakkelijk een enkele dubieuze meting te herhalen;
- 4°. tijdens de metingen is valsch licht, mits dit constant is, niet storend. Er wordt juist gewerkt bij een constante belichting;
- 5°. langzame variaties van de lichtsterkte van de lichtbron in den loop van eenige minuten storen het resultaat niet;
- 6°. indien de spectrale helderheid varieert of de celgevoeligheid verloopt, is een geschikte uitslag snel in te stellen met den volumeregelaar of door spleetbreedteverandering (bij de fotografische methode moet men zoeken naar den juisten belichtingstijd; een aantal platen blijkt na de ontwikkeling waardeloos);
- 7°. de optiek wordt gemakkelijk ingesteld door verschuiving tot maximalen uitslag.

Als voordeelen van de fotografische absorptiemeting staan hier-tegenover:

1°. het spectrum wordt in zijn geheel opgenomen en met een oogopslag is de ligging der banden te overzien;

2°. ook de fijnere structuur van de banden en smalle bandjes (b.v. de Eu^{+++} -lijnen) zijn te meten. Het scheidingsvermogen is n.l. grooter. Een geringe lichtintensiteit door een nauwe intreespleet van de spectrograaf is geen bezwaar wegens de groote gevoeligheid van de plaat en den willekeurig lang te kiezen waarnemingstijd (zie § 7);

3°. in verband hiermede is de benodigde hoeveelheid stof geringer.

Het is daarom wellicht aan te bevelen de beide methoden te combineeren indien de meest juiste vorm van de extinctiekromme verlangd wordt. De foto-electrische methode geeft in het algemeen de meest nauwkeurige extinctiecoëfficiënten en door middel van een fotografische opname, welke gefotometreerd, maar verder niet berekend wordt, kunnen de fijnere details van de kromme geschetst worden, waardoor deze verfijnd en gecompleteerd wordt.

§ 5. *Nauwkeurigheid van de bepaling van den extinctiecoëfficient.*

De extinctiecoëfficient wordt berekend uit de lichtintensiteitsmetingen; de fouten van de laatste veroorzaken de fouten in den coëfficient. Laten wij derhalve eerst de fouten van de intensiteitsmetingen beschouwen en dan nagaan, hoe deze met de fouten van den extinctiecoëfficient samenhangen. Wij behandelen deze kwestie in het bijzonder voor de foto-electrische methode.

Foutenbronnen voor de fotometrie bij onze metingen zijn:

1°. ruisch van den versterker en van uitwendige storingen. Opge-merkt dient te worden dat de ruisch, tengevolge van het hageleffect van de fotocel en door de brownbeweging van de electriciteit in de weerstanden, verwaarloosbaar klein is bij onze onderzoekingen (zie § 7);

2°. het tralie werpt valsch licht terug, met andere woorden, het is geen volkomen monochromator;

3°. het beperkt scheidingsvermogen van de opstelling (hangt nauw met 1° samen);

4°. netspanningsvariatiës en lichtsterkte-schommelingen van de lamp;

5°. troebelings of geringe verontreinigingen in de oplossing der zeldzame aarde; het oxyde lost vaak niet geheel in de overmaat zuur op; sporen van ijzer enz. zijn soms aanwezig. Beide oorzaken hebben, speciaal hoe verder men in het ultraviolet doordringt, snel toenemende fouten tot gevolg.

Ons hoofddoel is de oscillatorensterkten te meten, dus de oppervlakten der banden. De eerste en de vierde foutenbron geven een spreiding van de meetpunten op de kromme, maar beïnvloeden de oppervlakte weinig. Foutenbron no. 2 en no. 3 veroorzaken een verlaging van de oppervlakte, terwijl de 5e fout juist een sterke vergroo-ting kan bewerkstelligen. Wegens het belang van de 2e fout zullen wij deze apart bespreken (§ 6). De 3e fout wordt in hoofdstuk V behandeld.

Bij de foto-electrische methode wordt de extinctiecoëfficiënt steeds berekend uit vier waarnemingen: den nulstand van den galvanometer, den uitslag bij belichting door de cuvet met de oplossing, den uitslag bij belichting door de vergelijkingscuvet met water en den contrôle-nulstand. Ieder van de vier waarnemingen kan met fouten behept zijn. Nu volgt de extinctiecoëfficiënt uit de formule:

$$k = \frac{1}{Cx} \cdot \ln \frac{I_0}{I}, \dots \dots \dots (7)$$

waarin:

C = de concentratie van de oplossing in gramionen zeldzame aarde per liter,

x = de lichtweg in de oplossing,

I = de lichtstroom door de cuvet met oplossing en

I_0 = de lichtstroom door de vergelijkingscuvet met water.

Omdat de lichtstroom evenredig gesteld wordt met den uitslag, is ook:

$$k = \frac{1}{Cx} \ln \frac{U_{H_2O} - U_0}{U_{opl} - U_0}, \dots \dots \dots (8)$$

waarin U_{opl} = de galvanometerstand als de cuvet met oplossing in

den lichtweg geplaatst is, enz. Door logaritmisch differentieeren vinden wij uit (8):

$$\frac{\delta k}{k} = - \frac{1}{D \ln \frac{1}{D}} \{ \delta u_{\text{opl}} - (1-D) \delta u_0 - D \delta u_{H_2O} \}, \dots (9)$$

waarin: $D = \frac{I}{I_0}$ = de doorlating van de oplossing;

δu_{opl} = de fout in U_{opl} gedeeld door $U_{H_2O} - U_0$, enz.

De vorm tusschen accoladen laat den invloed van de fouten in de verschillende aflezingen zien. Deze relatieve fouten zullen elkaar slechts gedeeltelijk versterken. δu_0 is gemiddeld de kleinste der fouten, omdat de nulstand tweemaal wordt afgelezen. Nemen wij echter eenvoudigheidshalve aan dat $\delta u_0 = \delta u_{H_2O}$, dan is de vorm tusschen accoladen onafhankelijk van D ; stel deze = ε (van de orde van 1%), dan is:

$$\frac{\delta k}{k} = - \frac{1}{D \ln \frac{1}{D}} \cdot \varepsilon.$$

In fig. 4 is de vorm: $1 : D \ln \frac{1}{D}$ als functie van D uitgezet.

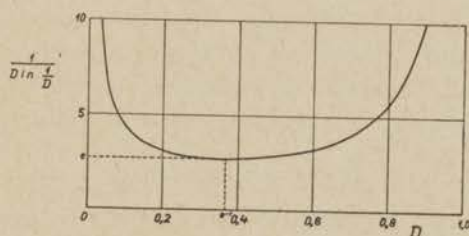


Fig. 4. Relatieve fout in k .

De kromme vertoont een zeer vlak minimum bij $D = 0,37$; de waarde van het minimum is 2,7. Ruwweg kunnen we zeggen: de relatieve fout in den extinctiecoëfficiënt is minstens driemaal de relatieve fout in de intensiteitsmeting, dus ongeveer 3% bij onze foto-electrische metingen. De fouten in concentratie en weglengte worden niet driemaal versterkt, dit zijn echter systematische fouten. Voor $0,12 < D < 0,70$ komt de kromme niet boven 4,0 uit. Wegens de

fout door valsch licht hebben wij ons bij onze absorptiemetingen verder beperkt tot het gebied $0,25 < D < 0,70$. In dit gebied kan de k voor een bepaalde serie een factor 4 variëren. Is de k grooter geworden, dan gaan wij over naar een serie met geringere cuvetlengte of (soms) lagere concentratie. De lengten van onze cuvetten klimmen daarom hoogstens met een factor 4 op.

§ 6. *De invloed van het valsche licht.*

Het tralie werpt het licht, behalve door afbuiging en spiegeling, ook terug door diffuse verstrooiing. Plaatst men b.v. het oog in het vlak van den Rowland-cirkel in de eerste orde ultraviolet, dan neemt men een zwak licht waar, afkomstig van het gegroefde deel. Sommige groeven teekenen zich duidelijk af; het schijnt dat deze dieper zijn of dat twee groeven zich vereenigd hebben. Door deze afwijkingen van een ideaal rooster is het licht, dat de fotocel treft, niet geheel monochromatisch. Het valsche licht geeft een extra uitslag van de orde van 1%, maar in extreme gevallen kan dit veel meer bedragen; de correctie wordt dan hoog en de metingen worden onnauwkeurig of geheel onmogelijk.

Om nu de sterkte van het strooilicht in relatieve maat aan te kunnen geven, hebben wij allereerst nagegaan, hoe de uitslag van den galvanometer varieert met den stand van de fotocel op den Rowland-cirkel. Als eenheid van uitslag is aangenomen de uitslag bij 8000 Å. De uitslagen met de kwiklamp zijn weergegeven in fig. 5. In deze grafische voorstelling spelen verschillende factoren een rol:

- 1°. de spectrale energieverdeeling van de lamp;
- 2°. de spectrale gevoeligheid van de met gas gevulde Cs-cel;
- 3°. het reflectievermogen van het rooster (neemt af naar het ultraviolet);
- 4°. de hoek, die de voorzijde van het kastje F maakt met den lichtbundel, daar steeds de spleetbreedte constant gehouden is (van geringen invloed).

Hoewel de figuur dus slechts een kwalitatief beeld geeft van de spectrale energie-verdeeling is het sterke continue spectrum en de groote drukverbreeding duidelijk.

Het principe van de bepaling van het valsche licht is: plaats een filter in den lichtweg, dat een bepaalde golflengte van het licht geheel absorbeert, en meet den uitslag indien de fotocel in dezen stand staat. Als selectieve filters hebben wij gebruikt: een waterfilter

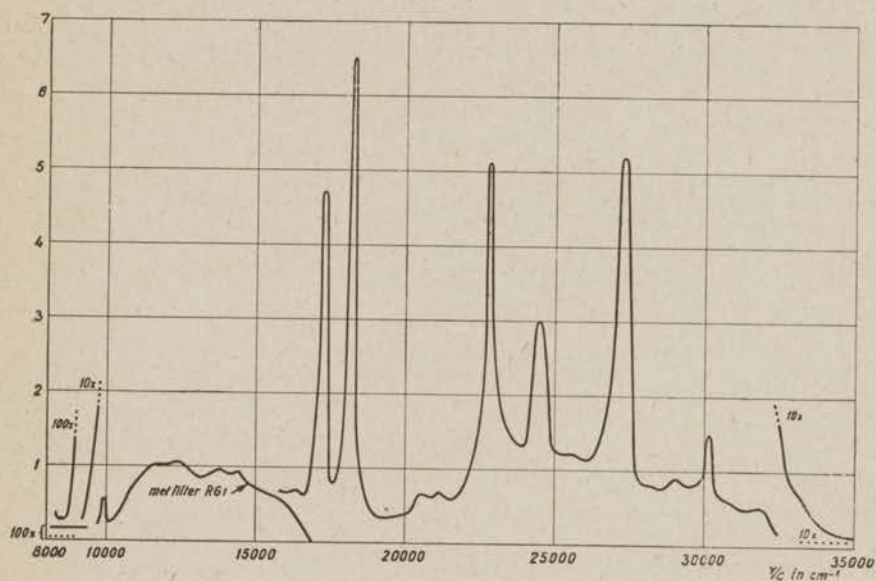


Fig. 5. Galvanometer-uitslag met de kwiklamp *SP 500W* als lichtbron.

voor het verre ultrarood (12000 Å), een glasfilter of KNO_3 -filter voor het ultraviolet (3000 Å) en $PrCl_3$ - of $NdCl_3$ -oplossingen voor golflengten van de absorptiebanden van deze stoffen. Merkwaa- digerwijs blijkt de uitslag door valsche licht over groote gebieden practisch constant te zijn, b.v. van 5800—3000 Å en wel 0,02 van den uitslag bij 8000 Å. In het ultrarood, waar wij steeds het rood filter RG_1 gebruikten (wegens tweede orde violet licht), is de uitslag door valsche licht tien maal zoo klein. De zware blauwe, groene en ultraviolette kwikbanden geven blijkbaar het meeste valsche licht.

De constante uitslag is gemakkelijk te verklaren, indien men aan- neemt, dat de wet van *L a m b e r t* geldt voor de diffuse terugkaat- sing door het tralie (zie fig. 1). De helderheid van het tralie is:

$$A \cos i_2,$$

waarin A een constante is. Derhalve valt op de fotocel een hoeveelheid valsch licht:

$$A \cos i_2 \cdot \frac{O \cos i_2}{p_2^2},$$

indien O het oppervlak van de celspleet is (dit staat schuin ten opzichte van den opvallenden lichtbundel). Uit de fig. blijkt, dat:

$$A \cos i_2 \cdot \frac{O \cos i_2}{p_2^2} = \frac{A \cdot O}{R^2};$$

d. i. onafhankelijk van i_2 , dus van den stand van de fotocel.

De diffuse terugkaatsing heeft een voorkeur voor het vlak van den Rowland-cirkel. Dit hebben wij ondervonden, toen wij de hoeveelheid valsch licht wilden bepalen door de fotocel boven het vlak te plaatsen. De uitslag blijkt dan minder dan de helft van die, welke in het vlak wordt verkregen. Wij hebben onze Nd -metingen¹⁰⁾ in het ultraviolet moeten herhalen, omdat de correctie te klein berekend was.

In fig. 6 geven wij een dergelijke kromme als in fig. 5, met de

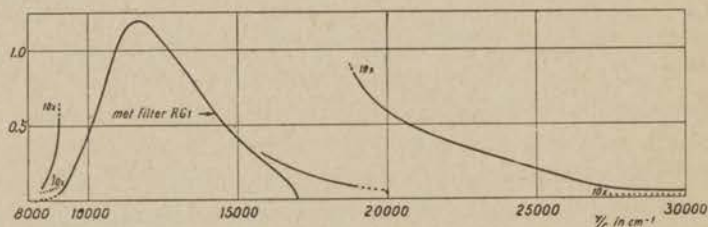


Fig. 6. Galvanometer-uitslag met de wolfram-bandlamp als lichtbron.
 $T = 2850^{\circ}$ K.

bandlamp als lichtbron ($T = 2850^{\circ}$ K). Het valsche licht in het violette gebied is hier 0,004 van den standaard-uitslag bij 8000 Å. Ter vergelijking van beide figuren diene, dat de standaard-uitslagen voor kwiklamp en bandlamp zich verhouden als 3,4 : 1. De intensiteit van de kwiklamp is voor alle golflengten grootter en de ondergrond is meer constant over een groot spectraal gebied. De kwiklamp is daarom bij de foto-electrische methode te prefereren.

Als de sterkte van het valsche licht bepaald is, wordt een correctie aangebracht door alle uitslagen met dit bedrag te verminderen. Wij

hebben n.l. aangenomen, dat de hoeveelheid valsch licht gelijk blijft, indien de cuvet met oplossing of de vergelijkingscuvet in den lichtweg staat. Verder zijn wij zoover in het ultraviolette gebied gegaan tot de correctie ongeveer 10 % bedroeg.

Indien de verhouding van den valsch-licht-uitslag tot den uitslag door de watercuvet = γ is, dan is de relatieve fout in k volgens (8):

$$\frac{\Delta k}{k} = - \left(\frac{1}{D} - 1 \right) \frac{1}{\ln \frac{1}{D}} \cdot \gamma.$$

Het valsche licht veroorzaakt dus een schijnbare systematische verlaging van den extinctiecoefficient, de extinctiekromme wordt te laag gevonden en de toppen worden afgevlakt. Voor $D \approx 1$ is n.l. $\frac{\Delta k}{k} \approx \gamma$. Zoolang wij blijven in het gebied: $1 > D > 0,25$ is de relatieve fout van k 1 à 2 maal γ ; voor kleinere D neemt de relatieve fout snel toe; dit is de reden, dat wij vermeden hebben onze extinctiemetingen bij te lage doorlating uit te voeren.

Middelen, ter beperking van het valsche licht, dus van γ , zijn:

- 1°. filters;
- 2°. een lichtbron met voldoende groote intensiteit in het betreffende spectrale gebied;
- 3°. een gevoeliger fotocel voor dat gebied;
- 4°. voorontleding van het licht door een eenvoudigen monochromator (een verbetering van 1°) of het gebruik van een dubbelen monochromator. Het laatste middel hebben wij niet toegepast.

In het roode en ultrarode gebied hebben wij steeds een rood filter RG1 (S c h o t t) gebezigd, mede tegen het licht van de tweede orde. Het roode filter snijdt het spectrum beneden 5800 Å geheel af. Daar wij alleen de beschikking hadden over een fotocel met glasballon, hebben wij niet verder dan ongeveer 3300 Å in het ultraviolet kunnen doordringen.

Uit fig. 5, waarin het valsche licht althans in het verre ultrarood en in het ultraviolet door horizontale lijntjes is aangeduid, blijkt, dat het valsche licht van het tralie bij de beoogde nauwkeurigheid geen noemenswaardige fout behoeft te veroorzaken, althans bij gebruik van kwiklamp en kwarts-fluoriet-optiek, in het gebied 11000—3600 Å (correctie < 10 %).

§ 7. *Intensiteitsbeschouwingen.*

Voordat wij overgegaan zijn tot de beschreven foto-electrische absorptiemeting, hebben wij ons afgevraagd of de bestaande tralie-opstelling voldoende lichtsterk voor de fotocel zou zijn, en of het niet beter zou zijn een prisma-monochromator te gebruiken. Al spoedig bleek bij de voorloopige proeven, dat de intensiteit ruimschoots voldoende was indien de fotostroom genoeg versterkt werd. Nu kan de versterking niet willekeurig opgevoerd worden in verband met de ruisch, en ook neemt de intensiteit steeds toe ten koste van het bereikte scheidingsvermogen van den monochromator. Daarom blijft het intensiteitsprobleem zeer belangrijk en moeten wij steeds de meest gunstige oplossing voor intensiteit en scheidingsvermogen trachten te vinden.

Vele factoren kunnen gevarieerd worden, zooals plaats en sterkte der lenzen, lengte van de cuvet, hoogte en breedte der spleten enz. De instelling van den monochromator is het eenvoudigste te overzien. Onverschillig of wij met een tralie- of een prismamonochromator werken, is de doorgelaten intensiteit bij niet te wijde spleten evenredig met het product der in- en uitreespleten, terwijl de breedte van het doorgelaten spectrale gebied een lineaire functie van deze spleetbreedten is. Bij een bepaalde doorgelaten intensiteit is het doorgelaten gebied minimaal — het scheidingsvermogen maximaal —, indien de uitreespleet het monochromatische beeld van de intreespleet is (Van Cittert⁸). Wij willen even nagaan, wat deze voorwaarde voor de spleten in onze tralie-opstelling beteekent. Uit de roosterformule:

$$\lambda = a (\sin i_1 - \sin i_2)$$

volgt:

$$d\lambda = a (\cos i_1 di_1 - \cos i_2 di_2) = \frac{a}{R} (p_1 di_1 - p_2 di_2).$$

Bij de (monochromatische) beeldvorming is $d\lambda = 0$, en letten wij nu b.v. op de stralen, die aan één smal strookje van T gebogen worden, dan is $p_1 di_1 = b_1$ en $p_2 di_2 = b_2$ (zie fig. 1 en 7). De spleten moeten dus bij het concave tralie even breed zijn, gemeten loodrecht op de stralen. Nu zijn S_1 en S_2 spleten met een vast en een verschuifbaar mes. De vaste en evenzoo de verschuifbare messen zijn elkaars beeld. Wij hebben daardoor het groote voordeel dat, als wij

nu steeds $b_1 = b_2$ instellen, de verandering van de spleetbreedten geen golflengte-verschuiving geeft.

Een hoofdwet van de geometische optica leert, dat de helderheid bij de afbeelding constant blijft. Laat de helderheid van de lichtbron E_λ zijn, dan valt door S_1 (zie fig. 7) — afgezien van reflectie-

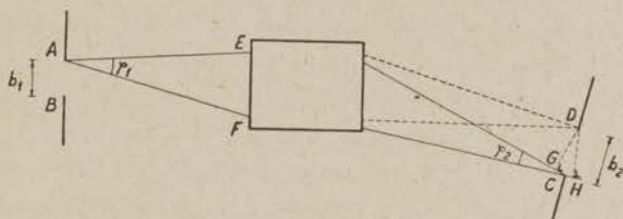


Fig. 7. Schematische stralengang door een monochromator.

en absorptie-verliezen — een lichtstroom met een golflengte tusschen λ en $\lambda + d\lambda$:

$$E_\lambda d\lambda b_1 \varphi_1 \cdot h_1 \varphi_1.$$

b_1 en h_1 zijn breedte en hoogte van S_1 , gemakshalve hebben wij de werkzame opening van den bundel vierkant genomen (dit is voor tralie- en prisma-opstellingen geen grove benadering). De intensiteitsverdeling van het uitredende licht van den monochromator, als functie van de golflengte, is een gelijkbeenige driehoek (Van Cittert⁸). Indien de golflengte van dit licht varieert tusschen $\lambda - \Delta\lambda$ en $\lambda + \Delta\lambda$ laat de monochromator een lichtstroom door:

$$E_\lambda \Delta\lambda b_1 \varphi_1 \cdot h_1 \varphi_1.$$

Uit de afbeeldingswetten volgt: $b_1 \varphi_1 = b_2 \varphi_2$. Laat D_λ de doorlatingsfactor van den monochromator zijn, dan treedt uit S_2 de lichtstroom:

$$L = E_\lambda \Delta\lambda \cdot b_2 \varphi_2 \cdot h_1 \varphi_1 \cdot D_\lambda.$$

De vorm $b_2 \varphi_2$ is voor een willekeurigen monochromator uit te drukken in het werkelijke scheidingsvermogen R_w , en het ideale scheidingsvermogen R_{id} (ideaal wil zeggen: bij oneindig nauwe spleten). Deze samenhang is met behulp van fig. 7 af te leiden.

Het licht, door S_1 gaande, wordt spectraal ontleed in den monochromator en weer gefocussieerd op de spleet S_2 . Het is van geen belang voor het volgende, dat in de figuur S_2 loodrecht op den uit-

tredenden lichtbundel is geteekend. Door licht van de golflengte λ wordt AB afgebeeld op CD . Beschouwen wij eenvoudigheidshalve eerst een prismamonochromator, dan zijn de optische weglengten van alle stralen van A naar C gelijk, dus voor de uiterste stralen AEC en AFC geldt ook:

$$(AEC)_\lambda = (AFC)_\lambda.$$

Aan de opening EF (die wij als rechthoekig aannemen) treden buigingsverschijnselen op, die het ideale scheidingsvermogen bepalen. Beschouwen wij alleen de stralen vanuit het punt A , dan zal voor een golflengte $\lambda + \delta\lambda$ het eerste buigingsminimum in C komen (per definitie zijn dan λ en $\lambda + \delta\lambda$ bij oneindig nauwe spleten juist gescheiden waar te nemen). De weglengten van de uiterste stralen verschillen dan één golflengte:

$$(AEC)_{\lambda+\delta\lambda} = (AFC)_{\lambda+\delta\lambda} + \lambda.$$

Hieruit volgt:

$$(AEC)_{\lambda+\Delta\lambda} = (AFC)_{\lambda+\Delta\lambda} + \frac{\Delta\lambda}{\delta\lambda} \cdot \lambda \dots \dots (10)$$

Het beeld van A voor licht met de golflengte $\lambda + \Delta\lambda$ is D .

Derhalve is:

$$(AED)_{\lambda+\Delta\lambda} = (AFD)_{\lambda+\Delta\lambda} \dots \dots (11)$$

Nu laten we uit D een loodlijn DG neer op den straal EC . Omdat het golffront van het licht ($\lambda + \Delta\lambda$) loodrecht staat op ED (dus ook bij benadering op EC , want b_2 is klein), is:

$$(AED)_{\lambda+\Delta\lambda} = (AEG)_{\lambda+\Delta\lambda}$$

en evenzoo:

$$(AFD)_{\lambda+\Delta\lambda} = (AFH)_{\lambda+\Delta\lambda}.$$

In verband met (11) geldt dus:

$$(AEG)_{\lambda+\Delta\lambda} = (AFH)_{\lambda+\Delta\lambda} \dots \dots (12)$$

Uit (12) en (10) volgt verder ($\varphi_2 \ll 1$):

$$GC + CH = b_2 \varphi_2 = \frac{\Delta\lambda}{\delta\lambda} \cdot \lambda \dots \dots (13)$$

Voor den traliemonochromator verkrijgen wij dezelfde formule door eenzelfde afleiding, indien wij slechts bij de optische weglengten

via $F Nm\lambda$ optellen ($m =$ de orde, en $N =$ het aantal werkzame groeven).

Dus wordt b.v. (12):

$$(AEG)_{\lambda+\Delta\lambda} = \{(AFH) + Nm\lambda\}_{\lambda+\Delta\lambda} = \\ = (AFH)_{\lambda+\Delta\lambda} + Nm(\lambda + \Delta\lambda), \text{ enz.}$$

Werkt men met monochromatisch licht en verplaatst men de fotocel in het beeldvlak van den monochromator, dan is de galvanometeruitslag als functie van den stand een gelijkbeenige driehoek. Bevat het invallend licht twee even sterke spectrale lijnen, dan kan de uitslag als functie van den stand twee maxima bezitten met een vlak minimum er tusschen. In navolging van Lord Rayleigh (zie b.v. Van Heel²⁹⁾) zullen we de twee spectrale lijnen door den monochromator gescheiden noemen, indien het minimum 20% lager dan de maxima ligt. (Onze opstelling kan een veel kleiner verschil meten.) Het golflengteverschil der twee lijnen is dan $1,2 \Delta\lambda$. Het werkelijk scheidingsvermogen is

$$R_w = \frac{\lambda}{1,2 \Delta\lambda},$$

terwijl het ideale scheidingsvermogen is:

$$R_{id} = \frac{\lambda}{\delta\lambda}.$$

In verband met (13) is nu:

$$b_2 \varphi_2 = \frac{R_{id}}{1,2 R_w} \cdot \lambda.$$

Dit levert voor den uittredenden lichtstroom:

$$L = E_\lambda \cdot h_1 \varphi_1 \cdot \frac{\lambda^2}{1,44} \cdot \frac{R_{id}}{R_w^2} \cdot D_\lambda \cdot \dots \quad (14)$$

Indien de monochromator slechts gedeeltelijk met licht gevuld wordt, is R_{id} natuurlijk een fractie van het maximaal bereikbare ideale scheidingsvermogen.

Van de minder voorkomende zeldzame aarden beschikten wij over slechts geringe hoeveelheden, b.v. 50 mg oxyde. Om de absorptie te kunnen meten, waren wij gedwongen zeer smalle cuvetten te gebruiken voor de oplossingen. De opening van den lichtbundel is dan beperkt, waardoor de spleet S_1 niet over de geheele hoogte gevuld

kan worden en/of het tralie niet gevuld wordt. Wij stellen nu de vraag, hoe de optiek ingesteld moet worden, opdat de lichtstroom op de fotocel maximaal wordt. Met het oog op den invloed van de concentratie op den extinctiecoëfficiënt willen wij de sterkte van de oplossing niet boven een zekere waarde brengen. Daar ook het doorlatingsvermogen D niet al te dicht bij 1 mag komen, is men gebonden aan een zekere minimale waarde van $k \cdot C \cdot x$, dus van de lengte van de cuvet. Wegens de beperkte hoeveelheid stof en de maximale C is nu de diameter y beperkt.

Stel de vergrooting door de tweede lens = V , dan is, indien de lichtbundel zoo wijd is als de cuvet toelaat:

$$\frac{h_1}{V} + \frac{x}{2} \cdot \varphi_1 V = y \dots \dots \dots (15)$$

Verondersteld wordt, dat de brandpuntsafstand groot is t.o.v. de lengte van de cuvet. De lichtstroom door S_1 moet maximaal gemaakt worden, dus $h_1 \varphi_1^2 = \text{max.}$ of, als spleethoogte en tralie gedeeltelijk gevuld zijn:

$$\frac{dh_1}{h_1} + 2 \frac{d\varphi_1}{\varphi_1} = 0 \dots \dots \dots (16)$$

Denken wij ons in (15) vooreerst V constant, dan is:

$$\frac{dh_1}{V} + \frac{x}{2} \cdot V d\varphi_1 = 0 \dots \dots \dots (17)$$

Uit (16) en (17) volgt:

$$\frac{h_1}{V} = \frac{1}{4} x (\varphi_1 V).$$

Dus: de hoogte van het beeld in de cuvet moet gelijk aan een derde deel van den diameter zijn. Aangezien $h_1 \varphi_1^2 = \frac{h_1}{V^2} (\varphi_1 V)^2 \sim \frac{1}{V}$, wordt de lichtstroom sterker met afnemende vergrooting. De openingshoek φ_1 neemt dan steeds toe, en wordt constant als het tralie geheel gevuld is; in dit laatste geval is de lichtstroom $\sim h_1 = \frac{h_1}{V} \cdot V \sim V$.

Daarna wordt de lichtstroom dus zwakker met afnemende vergrooting. Het optimum wordt derhalve bereikt, wanneer het tralie geheel met licht gevuld is (en *niet* de spleet over zijn geheele hoogte). Indien het beeld in de cuvet juist een derde van den diameter hoog is, wordt:

$$h_1 \varphi_1 = \frac{4y^2}{9x} \dots \dots \dots (18)$$

dus de uitdrukking $b_1 \varphi_1$ is door de afmetingen van de capillair-cuvet bepaald. (18) in (14) gesubstitueerd, geeft:

$$L = E_\lambda \frac{4g^2}{9x} \cdot \frac{\lambda^2}{1.44} \cdot \frac{R_{id}}{R_w^2} \cdot D_\lambda \dots \dots (19)$$

Versmalde cuvetten, gevormd volgens den vorm van den stralenbundel, laten bij constant volume (dus grootere a) een grooteren lichtstroom door. Indien deze in het midden op minder dan de helft versmald zijn, kunnen ze meer dan tweemaal zooveel licht doorlaten.

Wij willen nu de waarden van L in (14) en (19) beschouwen en de uitkomsten voor een primamonochromator (P) en een traliemonochromator (T) vergelijken. Het ideale scheidingsvermogen van P is veel kleiner, n.l. = basislengte \times dispersie. Stel b.v. de basis van het prisma = 4 cm, dan is in het gele gebied: $R_{id} = 6000$ voor zeer zwaar flintglas. (In het ultraviolet bij gebruik van een kwartsprisma kan dit vele malen grooter worden.) Voor T was in ons geval $R_{id} = 50.000$. De doorlatingsfactor D_λ van P is te stellen op 0,70 (reflectieverliezen van prisma en twee lenzen). Het tralie heeft natuurlijk een veel kleinere D_λ . Wij hebben deze grootheid met de foto-electrische opstelling experimenteel bepaald; voor de $Na-D$ -lijnen is $D_\lambda > 0,15$ en voor het ultrarode gebied (ong. 8000 Å) is $D_\lambda = 0,10$. (Wood ⁶⁴) vermeldt zelfs voor een speciaal tralie $D_\lambda = 0,40$ in een beperkt spectraal gebied.) De spleethoogte b_1 van T is meestal grooter dan die van P ; stel b.v. in verhouding $1\frac{1}{2} : 1$ (indien de beeldhoogte te groot wordt voor de fotocel dan is dit geen bezwaar, daar de hoogte met een cylinderlens weer willekeurig verkleind kan worden). De opening φ_1 van P is daarentegen veel grooter, b.v. 0,1 of grooter, terwijl in onze tralie-opstelling $\varphi_1 = 0,02$. De genoemde cijfers zijn in de vergelijkingstabel I verenigd.

Bij gebruik van gewone cuvetten geeft in ons voorbeeld de prisma-monochromator een dubbel zoo grooten lichtstroom, terwijl bij zeer smalle cuvetten de verhoudingen juist omgekeerd zijn, ten gunste dus van den tralie-monochromator. De orde van grootte van beide lichtstroomen is althans gelijk. Dit is verwonderlijk, daar in de spectroscopie het tralie als „lichtzwak” bekend staat. Het verschil is te verklaren, doordat:

1°. men dan het apparaat gebruikt als spectrograaf; de spectra

TABEL I.

Vergelijking van den lichtstroom door prisma- en door traliemonochromator van gelijk scheidingsvermogen.

		h_1	φ_1	R_{td}	D_λ	Prod.
Normaal cuvet	Prisma	1	0,10	6,000	0,70	420
	Tralie	1,5	0,02	50,000	0,15	225
Capillair cuvet	Prisma			6,000	0,70	4200
	Tralie			50,000	0,15	7500

worden gefotografeerd en bepalend voor den belichtingstijd is de verlichtingssterkte van de fotografische plaat. De uitreespleet vervalt hierbij;

2°. men emissiespectra opneemt; de verlichtingssterkte van spectraallijnen op de plaat hangt niet af van de breedte van de (intree-) spleet. Bepalend voor de verlichtingssterkte is het product $\varphi_2^2 \cdot D_\lambda$ waarin φ_2 de opening van den op de plaat vallenden lichtbundel is (dus voor P : de collimatoropening). Nemen wij b.v. voor φ_2 de vorengenoemde waarden van φ_1 , dan is de verhouding van de verlichtingssterkten op de plaat voor P en T ruim 100 : 1. In de spectroscopie van emissiespectra is het prisma dus zeer veel „lichtsterker” (bij kleiner scheidingsvermogen), maar het verliest den voorsprong op het tralie bij de foto-electrische opstelling geheel of vrijwel geheel (bij gelijk scheidingsvermogen).

§ 8. De ruisch bij zeer zwakke lichtintensiteiten.

Nadat wij de intensiteit L van het licht op de fotocel hebben berekend, willen wij nagaan, hoe de galvanometeruitslag van L afhangt. Natuurlijk is de versterking willekeurig op te voeren, de ruisch zal dan tevens toenemen en bij afnemende L zal de intensiteitsmeting steeds onnauwkeuriger worden. De ruisch wordt veroorzaakt door:

- 1°. „uitwendige” stoorspanningen, b.v. door strooivelden;
- 2°. trillingen van den galvanometer;
- 3°. netspanningsvariatiës;
- 4°. ruisch uit den versterker;
- 5°. ruisch van de voorversterkerbuis;

- 6°. brownbeweging van de electriciteit in de hooge weerstanden;
7°. hageffect van de fotocel.

Wij hadden bij onze proeven door verschillende schattingen den indruk gekregen, dat de brownbeweging de waargenomen onreproduceerbaarheden bij onze metingen reeds bepaalde. Een nadere analyse die thans volgt toont aan, dat deze indruk verre van juist is.

De laatste twee oorzaken begrenzen principieel de nauwkeurigheid van meting bij geringe lichtsterkten. De verhouding van de signaalspanning tot de spanning van de ruisch door deze twee oorzaken wordt gegeven (zie Strutt en Van der Ziel⁵⁹), en Rajchman en Snijder⁵¹) door:

$$\frac{|V_{\text{sign}}|^2}{|V_{\text{ruisch}}|^2} = \frac{F^2 I_0^2 v^2}{2e I_0 v^2 \cdot \Delta f + \frac{4kT}{R} \cdot \Delta f}, \dots (20)$$

waarin I_0 = de gemiddelde emissie van de fotokathode, F = de modulatiefactor van het licht, Δf = het beschouwde frequentie-interval, R = de roosterweerstand en v = de gasversterking.

De grootte van I_0 kunnen we schatten met formule (14). De kwiklamp heeft een helderheid van ongeveer $30.000 \frac{\text{kaars}}{\text{cm}^2}$. Bij een spleetbreedte, zoodat $\Delta \lambda = 2 \text{ \AA}$, verkrijgen wij als wij middelen over het geheele zichtbare gebied: $L = 1,5 \cdot 10^{-4}$ lumen. Daar de gevoeligheid van de cel zonder gasversterking $20 \mu\text{A}$ per lumen bedraagt, is $I_0 = 3 \cdot 10^{-9}$ A. Als $R = \frac{1}{2} \cdot 10^8 \Omega$ en $v = 8$, is volgens (20) de verhouding

$$|V(\text{fotostroomfluctuatie})|^2 : |V(\text{brownbeweging})|^2 = 200.$$

De brownbeweging is dus in ons geval volkomen te verwaarloozen tegenover het hage-effect van de fotocel. Verder is dan

$$|V_{\text{sign}}|^2 : |V_{\text{ruisch}}|^2 = 4 \cdot 10^9 : \Delta f.$$

In verband met formule (6) krijgen wij voor de galvanometeruitlagen:

$$\frac{\alpha_{\text{sign}}}{\sqrt{\alpha_{\text{ruisch}}^2}} = 5 \cdot 10^4.$$

Ook de fotostroomfluctuaties tengevolge van het corpusculaire karakter van de electriciteit zijn dus te verwaarloozen.

Het is een belangwekkende vraag, hoever wij den lichtstroom kunnen verzwakken tot de genoemde twee oorzaken van storing van belang worden, zoodat b.v. $\alpha_{\text{sign}} : \sqrt{|\alpha_{\text{ruisch}}|^2} = 100$. Men komt tot $I_0 = 4 \cdot 10^{-13}$ A. of $L = 2 \cdot 10^{-8}$ lumen. Dan overweegt weer geheel de storing door de brownbeweging. Een vermindering van den lichtstroom bij dezelfde meetgrens is nu nog mogelijk door:

1°. een galvanometer met grooteren slingertijd. Dit geeft een factor $\frac{1}{\sqrt{\omega_0}}$.

2°. vergrooting van den ingangsweerstand. Deze maatregel heeft het bezwaar van vervorming, indien $\omega RC \approx 1$ wordt (waarin C de parasitaire capaciteit is, voornamelijk de rooster-kathode-capaciteit van de voorversterkerbuis; $C \approx 10$ pF). Nu is bij ons reeds $\omega RC = 0,3$, de grens is dus vrijwel bereikt; bij grootere R zouden de storingen van zeer lage frequentie (hinderlijk wegens het constante magneetveld) na versterking gaan domineeren;

3°. het gebruik van een fotocel met secundaire emissie. Hiervoor geldt eveneens formule (20), mits wij onder v de versterkingsfactor (100 tot 1.000.000) verstaan en de fotostroomfluctuaties met een factor 1,5 à 2 vermenigvuldigen⁵⁹). De brownstoringen zijn nu willekeurig te verkleinen en wij berekenen bij 1% ruisch $I_0 = 3 \cdot 10^{-14}$ A, dus $L = 1,5 \cdot 10^{-9}$ lumen.*)

Samenvattend kunnen wij zeggen: De „ruisch” van den galvanometeruitslag is niet afkomstig van brownbeweging van den hoogen ingangsweerstand, noch van de fotostroom-fluctuaties tengevolge van het corpusculaire karakter van de electriciteit. Volgens een schatting zou de lichtstroom op onze fotocel met een factor 10^{-4} verzwakt kunnen worden, voordat theoretisch 1% ruisch ontstaat (tengevolge van de brownbeweging). Met een secundaire-emissie-buis zou de lichtstroom zelfs minstens met een factor 10^{-5} verzwakt kunnen

*) Recente proefnemingen in het Zeeman-laboratorium met een Philips secundaire-emissiebuis hebben inderdaad een sterke vergrooting van de lichtgevoeligheid opgeleverd. Zelfs bleek het mogelijk de ruisch van den „donker”-stroom aan te toonen, daar koeling van de fotokathode een vermindering van de ruisch kon veroorzaken.

worden voordat de aangegeven ruischgrens bereikt wordt (de ruisch is dan het gevolg van de fotostroom-fluctuaties). Dit beteekent, dat het scheidingsvermogen met een factor 100 resp. 1000 zou zijn op te voeren.

§ 9. *Verbeteringen, welke in de opstelling kunnen worden aangebracht.*

Verschillende punten omtrent dit onderwerp zijn reeds ter sprake gekomen. Wij willen hier volledigheidshalve nog eenige verbeteringen opsommen, waartoe wij, mede door de moeilijke omstandigheden welke in ons land heerschten ten tijde van de uitvoering van de experimenten, tot onzen spijt niet hebben kunnen komen.

Een belangrijke verbetering zal de toepassing van een fotocel met secundaire emissie zijn; de gasversterking, die afwijkingen van de lineariteit kan geven en extra ruisch veroorzaakt, valt dan weg.

In het ultraviolette gebied ligt het voor de hand een kwarts *Na*-cel te gebruiken, welke op het zichtbare valsche licht niet reageert, eventueel gecombineerd met een voor ultraviolet doorlatend Bäckström-filter.

De netspanningsvariaties, welke een onrust in het galvanometerbeeld veroorzaken, zouden ter verhooging van de nauwkeurigheid door een tweede fotocel automatisch gecompenseerd kunnen worden. Het licht zou daarvoor door een deelplaat in twee bundels gesplitst moeten worden.

Het rekenwerk kan verminderd worden door het gebruik van een exponentieele verdeling van de galvanometerschaal (zie ook ⁵⁵). In plaats van de intensiteit kan men direct $\ln I$ aflezen en indien men het verschil van deze aflezingen vermenigvuldigt met een constanten factor (afhankelijk van cuvetlengte en concentratie), vindt men den extinctiecoëfficiënt. Laat de nauwkeurigheid van de intensiteitsmeting b.v. op 1% gesteld mogen worden, dan is een afleesnauwkeurigheid van $\frac{1}{2}$ % beslist voldoende. Een schaal, welke $200 \ln \frac{U_{\max}}{U}$ aangeeft,

behoeft niet in decimalen te worden afgelezen. Een noodzakelijke voorwaarde voor de nieuwe schaal, die als het ware een rekenliniaal is, is de constantheid van den nulstand, welke steeds op het begin van de schaal (∞) gesteld dient te worden. Over de rust van den nul-

stand kunnen wij mededeelen, dat het nulpunt vaak slechts één mm in den loop van tien minuten verlopen is bij een totalen uitslag van 400 mm. Natuurlijk is de bijregeling van den nulstand, behalve door draaiing van den torsieknop, ook door het variëren van een hulpstroompje mogelijk. Bij aanwezigheid van valsche licht dient de nulstand met het valsche licht op ∞ gesteld te worden.

De metingen zijn steeds verricht door twee personen, één die de cuvetten beurtelings in den lichtweg schuift en den lichtbundel onderbreekt voor den nulstand, en een tweede, die de galvanometeruitslagen afleest en de fotocel verplaatst langs den Rowland-cirkel. Het is natuurlijk een arbeidsbesparing indien de handelingen van den eersten persoon door middel van een motor automatisch worden verricht. Tevens zou men de uitslagen kunnen laten registreeren op een draaiende trommel, terwijl automatisch de golflengte wordt ingesteld; het apparaat wordt dan geheel zelfregistreerend. De golflengte-instelling is het eenvoudigst met een draaibaar tralie te bereiken ⁴⁵).

Voor zeer nauwkeurige metingen kunnen voor de cuvetten beter z.g. „doorstroom“-cuvetten gebruikt worden. Het uit het apparaat halen van de cuvet voor het vullen met de vergelijkingsvloeistof kan dan vermeden worden. Deze wijziging is alleen bruikbaar voor die stoffen, welke niet zoo zeldzaam zijn (van de zeldzame aarden: *Pr* en *Nd*), daar het doorspoelen groote hoeveelheden vloeistof vereischt.

Bij toepassing van een grijzen wigvormigen verzwakker in den lichtweg kan steeds met dezelfde spleetbreedte gewerkt worden.

Bij nauwkeurige metingen is het gebruik van een dubbelen monochromator of — in een klein spectraalgebied — van een Christiansen-filter tegen het valsche licht aan te bevelen.

Een galvanometer met langeren slingertijd, dus kleinere bandbreedte, reageert minder op storingen en geeft derhalve een grootere nauwkeurigheid. Aan den anderen kant duurt de meting hierdoor langer.

Het is om verschillende redenen gunstiger den fazedraaier te plaatsen in de veldketen van den galvanometer.

Door versterking van den wisselstroom in de veldketen kan de gelijkstroom (noodig ter verkrijging van voldoende demping) vervallen. De galvanometer reageert dan niet meer op storingen van zeer lage frequentie.

HOOFDSTUK II.

Experimenteële resultaten.

§ 10. Inleiding.

Met de in het vorig hoofdstuk beschreven methoden is het spectrale doorlatingsvermogen van verdunde oplossingen van de zouten der zeldzame aarden in water bepaald. De spleetbreedten correspondeerden met $\Delta\lambda = 2$ à 4 \AA , behalve in het verdere ultrarood en ultraviolet waar deze tot max. 10 \AA is opgevoerd. De meetpunten zijn gekozen op afstanden van 10 \AA ; voor nauwkeurige bepaling van de maxima in de absorptiebanden en van de fijnere structuur is het doorlatingsvermogen om de 5 \AA gemeten. Bij vlakke uitloopers van banden, continue absorptie of geen absorptie, is als regel een afstand van 25 \AA golflengteverschil aangenomen. Het meetgebied strekt zich hoogstens uit van 8600 tot 32000 cm^{-1} . De extinctiekrommen zijn het resultaat van ruim 50000 galvanometeraflezingen.

De meeste preparaten van zeldzame aarden, die wij onderzochten, zijn betrokken van Dr. W. Frank e (Frankfurt a. Main) (nl. *Sm*, *Eu*, *Tb*, *Dy*, *Ho*, *Er*, *Tu* en *Yb*). Voor het bereiden van de oplossingen hebben wij de preparaten chemisch gezuiverd op de volgende wijze:

De zeldzame aarde wordt in een eenigszins zure oplossing gebracht, welke verwarmd wordt tot 100° . Hierbij wordt gevoegd een overmaat vrij geconcentreerde, warme oplossing van oxaalzuur (puriss.) onder voortdurend roeren, totdat geen verdere neerslag van het witte oxalaat ontstaat. Na afkoeling wordt de vloeistof van het zware oxalaat gedecanteerd en het precipitaat eenige malen met gedistilleerd water uitgewassen, totdat in het waschwasser geen oxaalzuur meer kan worden aangetoond. De neerslag wordt in een porseleinen kroes gedurende 30 min. op ongeveer 800° aan de lucht gegloeid; en gaat dan over in het oxyde (meestal het sesquioxyde, uitzonderingen zijn: Pr_6O_{11} en Tb_4O_7). Het oxyde wordt afgesloten van de lucht bewaard, daar het H_2O en CO_2 uit de lucht kan absorberen.

Een bepaalde hoeveelheid van het oxyde wordt afgewogen en

voorzichtig in sterk HCl of HNO_3 opgelost. Na droogdampen van de zure oplossing, wordt de droogrest in water opgelost, nogmaals drooggedampt ter verwijdering van overmaat zuur en vervolgens weer met water in een maatkolf tot het gewenste volume verdund. Een spoortje vrij zuur is steeds toegevoegd ter voorkoming van eventuele hydrolyse. De aldus bereide oplossingen zijn in de cuvetten overgebracht. In geval wij de beschikking hadden over weinig stof (ongeveer 50 mg oxyde), werd alleen een geconcentreerde chloride-oplossing bereid en de oplossing gebracht in de capillair-cuvetten; de oplossing vulden wij aan met water tot een merkstreep op de vulbuis.

Behalve de correctie voortvloeiend uit de meting met de vergelijkingscuvet (§ 5) en de correctie voor het valsche licht (§ 6) is er nog een andere, veelal grotere correctie van de k noodig om tot de juiste extinctiekromme te komen. In verband met de uiterst moeilijke scheiding bestonden de preparaten, waarover wij beschikten, vaak uit een mengsel van twee of meer zeldzame aarden, in welk mengsel één element overheerscht (b.v. het *Pr*-preparaat bevatte 5,3 % Nd). Speciaal de elementen met oneven atoomnummer, welke zeldzamer voorkomen, waren door de naburige elementen verontreinigd. Voor de berekening van den extinctiecoëfficiënt uit het gemeten spectrale doorlatingsvermogen is allereerst de kennis van de gehalten der preparaten vereischt. Het gehalte hebben wij langs twee wegen bepaald: 1° door berekening uit de extinctiekrommen en 2° in enkele gevallen: door meting van de paramagnetische susceptibiliteit.

Bij de toepassing van de eerste methode kunnen wij ons beperken tot mengsels van twee zeldzame aarden Z_1 en Z_2 (een derde element kwam hoogstens tot een bedrag van enkele procenten voor). Absorbeeren Z_1 en Z_2 in het onderzochte spectraalgebied beide en liggen eenige absorptiebanden gescheiden, dan blijkt het mogelijk uit de extinctiekrommen zelf de gehalten en de extinctiekrommen der zuivere elementen te berekenen. Dit kunnen wij aan de hand van fig. 8 aantoonen. De bovenste grafiek stelt voor de extinctiekromme $k = a(\nu)$ van een mengsel A , dat hoofdzakelijk Z_1 bevat. Laat de samenstelling zijn: $(1 - x)$ gramionen Z_1 tegen x gramionen Z_2 , waarbij dus x vrij klein is. De middelste grafiek geeft evenzoo de extinctiekromme $k = b(\nu)$ van een mengsel B , dat veel Z_2 bevat; samenstelling: $yZ_1 + (1 - y)Z_2$. In de onderste grafieken zien we de absorptiebanden van de zuivere elementen. De letters onder de

banden geven de k -waarden voor twee vaste golflengten, b.v. de toppen van de banden, aan. Voor verdunde oplossingen volgt uit de wet van Lambert-Beer:

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= (1-x)k_1; & a_2 &= xk_2; \\ b_1 &= yk_1; & b_2 &= (1-y)k_2. \end{aligned} \right\} \dots \dots (21)$$

Door oplossing van deze vier vergelijkingen in de 4 onbekenden x , y , k_1 en k_2 zijn de samenstellingen der mengsels en de ware extinctiekrommen te vinden. (Indien de samenstellingen van A en B weinig verschillen, levert deze methode uiteraard vrij onnauwkeurige

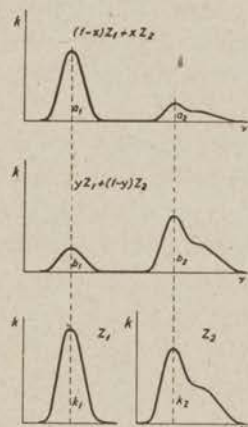


Fig. 8. Extinctiekrommen van mengsels van twee zeldzame aarden.

resultaten.) Kleine gehalten aan andere zeldzame aarden zijn uit de extinctiekrommen nauwkeurig te bepalen. De analyse van mengsels door absorptiemetingen is een van de nauwkeurigste en gevoeligste analyse-methoden.

Zijn de samenstellingen der mengsels uit twee gescheiden banden of langs anderen weg gevonden, dan is het mogelijk uit de extinctiekrommen van A en B , de krommen van Z_1 en Z_2 te berekenen, ook indien beide zeldzame aarden in hetzelfde gebied absorbeeren. Uit:

$$\left. \begin{aligned} a &= (1-x)k_1 + xk_2, \\ b &= yk_1 + (1-y)k_2. \end{aligned} \right\}$$

volgt n.l.:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= \frac{1-y}{1-x-y} \left(a - \frac{x}{1-y} b \right), \\ k_2 &= \frac{1-x}{1-x-y} \left(b - \frac{y}{1-x} a \right). \end{aligned} \right\} \dots \dots (22)$$

In dezen vorm hebben wij de correcties voor wederzijdsche verontreiniging grafisch aangebracht: Uit de waarnemingen berekenden wij de krommen a en b , daarna hebben wij van a een gedeelte $(x/1 - y)$ van b afgetrokken en vervolgens de ordinatenschaal in de verhouding $(1 - y) : (1 - x - y)$ gewijzigd ter verkrijging van k_1 , enz. Om de oppervlakten der banden van de zuivere Z_1 en Z_2 te vinden, kunnen wij ook de krommen a en b planimetreeren en verder de formules toepassen. Voor het bijzondere geval, dat de oppervlakten van a en b even groot zijn, zijn de oppervlakten van Z_1 en Z_2 daaraan eveneens gelijk. Als wij in de formules (21) de oppervlakten i.p.v. de extinctiecoëfficiënten substitueeren, kunnen wij nog nauwkeuriger waarden voor x en y vinden (compensatie van de toevallige fouten).

a en b zijn de extinctiecoëfficiënten van de mengsels A en B . Voor de berekening hebben wij noodig de „concentratie”, d.w.z. het totaal aantal gramionen per liter gemengde oplossing; de C volgt uit de afgewogen hoeveelheid oxyde en het gemiddeld atoomgewicht. Daar Z_1 en Z_2 vrijwel steeds naburige elementen met relatief weinig verschillend atoomgewicht zijn en x en y meestal klein zijn, hebben wij in de berekening, in plaats van het gemiddeld atoomgewicht, het atoomgewicht zelf genomen (behalve bij de verontreiniging van Ho door Y).

Dank zij het sterke paramagnetisme van de zeldzame aarden en de groote onderlinge verschillen, kunnen mengsels geanalyseerd worden door bepaling van de paramagnetische susceptibiliteit van het preparaat. De susceptibiliteit is n.l. evenals de lichtabsorptie een additieve eigenschap van de ionen. Uit het verschil van de gemeten waarde en de bekende waarden uit de literatuur volgt de samenstelling. De bepaling geschiedt als volgt: een afgewogen hoeveelheid van een zeldzame aarde (ongeveer 100 mg) wordt gebracht in een dunwandig glazen buisje, dat in een sterk inhomogeen magneetveld wordt gehangen. De aantrekkende kracht wordt gemeten met een veerbalans. Ter ijking van het inhomogeen veld wordt daarna een standaardpreparaat van $K-Cr$ -aluin gemeten. Langs dezen weg zijn de susceptibiliteiten van Yb_2O_3 , $Yb_2(SO_4)_3$ en Ho_2O_3 bepaald *).

*) Wij danken de heeren Dr. J. Volger en F. W. de Vrijer ten zeerste voor deze bepalingen met de door hen ontworpen veerbalans⁶³).

Bij verschillende zeldzame aarden, speciaal die waarvan weinig stof beschikbaar was, is een continue absorptie in het gebied der kleine golflengten gevonden. Deze absorptie neemt snel toe met het golfgetal en is door Prandtl en Scheiner⁴⁸⁾ niet aangegeven. Wij vermoeden, dat dit verschijnsel in geen van de gevallen essentieel is en voor de berekening van de oppervlakte van de banden is derhalve dit continue stuk niet meegerekend. Bij eenige zeldzame aarden (*Tu, Tb*) hebben wij aannemelijk kunnen maken, dat de absorptie aan sporen van onzuiverheden toegescheven moeten worden. Zooals bekend, absorbeeren vele stoffen in het ultraviolet uiterst krachtig (b.v. $FeCl_3, CuCl_2$). Verder willen wij verwijzen naar een opmerking van Mukherji⁴⁴⁾; deze vond in $PrCl_3$ - en $NdCl_3$ -oplossingen een continue absorptie in het nabije ultraviolet, welke absorptie niet voorkwam in de oplossingen der sulfaten en derhalve niet karakteristiek is voor de ionen van de zeldzame aarden.

§ 11. De extinctiekrommen van de zeldzame aarden.

In de figuren 9—18 zijn de extinctiekrommen weergegeven. Een stippellijn geeft aan, waar het nitraat-spectrum van het chloride-spectrum afwijkt.

Uit de oppervlakten van de absorptiebanden zijn de oscillatorensterkten berekend met de formule:

$$f = 1,88 \cdot 10^{-9} \int k(\nu/c) \frac{d\nu}{c}.$$

Deze formule wordt in hoofdstuk III afgeleid. Een correctie voor den brekingsindex van de vloeistof is, mede omdat de aard van de overgangen niet bekend is, niet aangebracht. De grenzen van de banden zijn eenigszins willekeurig gekozen, omdat tusschen de banden vaak gebieden liggen met (zwakke) continue absorptie. In tabel II zijn oscillatorensterkten van de banden of bandengroepen opgegeven, tezamen met de golfgetallen en golflengten van de maxima. Wij hebben de plaats van de banden voortdurend vergeleken met de opgaven van Prandtl en Scheiner⁴⁸⁾; de overeenkomst was in het algemeen goed.

Een overzicht van de intensiteiten, genoemd in tabel II, is gegeven in fig. 20 (met logaritmische schaal). Opvallend is de groote gaping tusschen de niveau's van Sm^{+++} t.m. Dy^{+++} . Prof. Dr.

C. J. Gorter heeft ons erop gewezen, dat juist deze ionen in zuivere verbindingen alle een fluorescentie vertoonen, en wel uitgaande van het niveau vlak boven het ontbrekende spectrale gebied. Wij zijn derhalve geneigd een correlatie tusschen beide verschijnselen te veronderstellen.

Thans zullen wij de verschillende zeldzame aarden afzonderlijk bespreken:

1. *Lanthanium* en
2. *Cerium* geven in oplossing geen absorptie in het ultrarood, het zichtbare gebied en het nabije ultraviolet. Wij beginnen daarom met:
3. *Praseodymium*. De zichtbare banden van $PrCl_3$ -oplossingen zijn reeds langs fotografischen weg door Woudenberg⁶⁶) in het Zeeman-laboratorium bepaald. De concentraties van zijn oplossingen varieerden van 0,027 tot 0,23 molair. Binnen de nauwkeurigheid van 10 % was de oppervlakte onafhankelijk van de concentratie.

Wij hebben de zichtbare banden opnieuw gemeten met de foto-electrische opstelling met de bandlamp; de oplossingen van $PrCl_3$ - en $Pr(NO_3)_3$ zijn 0,169 molair. Helaas hebben wij in het blauwe gebied een belangrijke fout in de k gemaakt ten gevolge van het valsche licht. De toppen zijn daardoor te laag gevonden; voor de extinctie-coëfficiënten < 5 zijn echter de resultaten wel betrouwbaar, terwijl wij voor de toppen onze krommen hebben aangevuld met Woudenberg's resultaten. Uit onze metingen is gebleken, dat de onzekerheid omtrent de lengte van de voeten der banden, voorkomend op Woudenberg's fotometerkrommen, geleid heeft tot belangrijke fouten. Zoo loopt de gele band, welke volgens hem eindigt bij 17270 cm^{-1} , door tot ongeveer 17700 cm^{-1} . De absorptie in het blauw, welke volgens Woudenberg uit drie afzonderlijke banden bestaat, blijkt uit één samenhangenden band met drie toppen te bestaan. De gemeenschappelijke voet kan niet verklaard worden door een verontreiniging, die continue absorptie geeft zoals in de vorige paragraaf beschreven is, daar de extinctie volgens onze metingen aan het eind van den band (23400 cm^{-1}) weer tot nul daalt. Door het verwaarloozen van de voeten zijn ook de oppervlakten door Woudenberg te laag opgegeven. Wij hebben de blauwe bandengroep volgens onze gegevens gecorrigeerd en de oppervlakten opnieuw berekend.

Het spectrum van 9300—24000 cm^{-1} (zie fig. 9) bestaat uit een ultrarooden band, een gelen band en drie samenhangende banden in het blauw; de banden zijn sterk en breed.

De top van den ultrarooden nitraat-band is duidelijk lager dan die van het chloride (zie ook ³¹); de oppervlakten verschillen (indien dit verschil reëel is) slechts weinig. Wij hebben tevens dezen band gemeten voor geconcentreerde oplossingen (1,40 mol.); de oppervlakte is dan met 20% toegenomen, en het verschil tusschen het chloride en het nitraat is vergroot. In de buurt van 10500 cm^{-1} verkregen wij een „negatieve” absorptie, die waarschijnlijk niet door een meetfout, doch door de verschuiving van een waterband is veroorzaakt (vergelijk Jones en Guy ³⁵), wij komen in § 12 op deze kwestie terug.

De gele band heeft aan den rooden kant een nevenband. Wellicht is ook de middelste van de blauwe banden samengesteld uit twee componenten.

Ons preparaat bevatte, in tegenstelling met dat van Woudenberg, *Nd* als verontreiniging en wel volgens de *Nd*⁺⁺⁺-banden: 5,3%. De *k* is hiervoor gecorrigeerd.

4. *Neodymium*. Het spectrum van *NdCl*₃ en *Nd(NO*₃*)*₃ is opgenomen *) van 11000—32000 cm^{-1} (fig. 10); het bestaat uit vele, en vaak zware, banden over het geheele spectrale gebied verdeeld. De banden vertoonen een complexe en asymmetrische structuur. Om een voorbeeld te noemen: de band bij 12500 cm^{-1} bestaat uit twee sterke componenten en twee zwakke zijbandjes: bij lage concentratie zijn er zelfs drie sterke componenten.

Van de onderzochte zeldzame aarden vertoonen het chloride- en het nitraatspectrum van *Nd* de meeste onderlinge verschillen. De nitraatbanden hebben een minder uitgesproken structuur, de toppen zijn steeds lager (b.v. bij de lijn 23400 cm^{-1} ; in de figuur kon dit niet tot uitdrukking worden gebracht; zie voor het maximum bij 12590 cm^{-1} : fig. 23). Bij kleine concentraties nadert het nitraatspectrum tot het chloridespectrum (dat minder sterk met de concentratie varieert). De grootste en meest opvallende verschillen, die ook in de figuur zijn weergegeven, n.l. bij 12500 cm^{-1} en 17400 cm^{-1} , zijn apart bestudeerd en bij verschillende concentraties nauwkeurig ge-

*) Wij danken hierbij den heer Drs. A. P. Snoek voor zijn welwillende medewerking.

meten (zie hoofdstuk IV). Eenige banden zijn opvallend smal: 12590, 13660 en 23400 cm^{-1} ; de halveeringsbreedten zijn resp. 50, 40 en 40 cm^{-1} . Waarschijnlijk zijn, tengevolge van het beperkte scheidingsvermogen (2 Å), de toppen te laag aangegeven. Op de grootte van de oppervlakte heeft dit weinig invloed.

De zwakke, op zichzelf staande banden bij 17470, 19200 en 28100 cm^{-1} , die door Prandtl en Scheiner⁴⁸⁾ zijn opgegeven, zijn niet gevonden.

Vaak hangen de banden samen door haast even breede (of bredere) gebieden van zwakke continue absorptie, b.v. in de groep bij 21000 cm^{-1} , welke absorptie door Prandtl en Scheiner niet is geteekend. In het ultraviolette gebied staat de realiteit van de (geringe) continue absorptie van het Nd-ion niet geheel vast.

Het preparaat vertoont behalve de bekende banden nog Pr^{+++} - en zwakke Sm^{+++} -banden, dus van de naburige elementen. Het gehalte aan Pr blijkt 3,2 % te zijn, dat van Sm is te verwaarlozen ($< 1\%$).

De banden beneden 20000 cm^{-1} zijn gemeten met de bandlamp als lichtbron. Boven deze grens wordt het valsche licht storend met als gevolg een te lage waarde van de k ; de metingen boven deze grens met de bandlamp verricht³³⁾ hebben wij met de kwiklamp moeten herhalen³⁴⁾. Het nitraatspectrum is niet verder dan 29500 cm^{-1} geteekend wegens de steeds toenemende absorptie van het NO_3 -ion; dit ion heeft een zwaren band bij 33000 cm^{-1} , waarvan de top een hoogte van 16 heeft²⁷⁾.

De concentraties van de oplossingen waren: 0,171 mol. beneden 20000 cm^{-1} , verder 0,303 mol. (behalve de hoge toppen ($k > 2$) in het gebied van 28000—29000 cm^{-1} ; hier $C = 0,061$).

Merkwaardig is, dat de banden bij 12590 cm^{-1} en bij 13510 cm^{-1} vrijwel dezelfde oscillatorsterkte bezitten; de band bij 17380 cm^{-1} is iets sterker. De f van het chloride en die van het nitraat zijn binnen de foutengrens gelijk, behalve voor den band 17380 cm^{-1} (de nitraatband heeft 10 % grootere oppervlakte, bij $C = 0,171$ mol.).

Met de fotografische methode hebben wij eenige zichtbare banden van NdCl_3 en $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ reeds eerder doorgemeten (fig. 19). De overeenstemming is, rekening houdend met de beperkte nauwkeurigheid, behoorlijk.

5. *Samarium*. Het spectrum van 8600—28000 cm^{-1} is, over het geheel beschouwd, en vergeleken met het Nd^{+++} -spectrum, minder rijk aan banden; opvallend is de hiermede samenhangende, regelmatige vorm. Een groote afstand bestaat tusschen den ultrarooden en den groenen band. De intensiteiten zijn over het algemeen veel geringer ($k \approx 1$), uitzonderingen zijn de verste ultrarode ($k = 3,7$) en een violette band ($k = 8,6$).

De zichtbare banden van de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ -oplossingen zijn reeds in het Zeeman-laboratorium door Franzen, Woudenberg en Gorter¹⁵⁾ gemeten langs fotografischen weg. Hun resultaten zijn in fig. 11b verwerkt; de zeer zwakke gele (17000 cm^{-1}) en groene (19000 cm^{-1}) banden zijn uit de teekening weggelaten, daar ze precies overeenkomen met Nd^{+++} -banden (verontreiniging door $\frac{1}{4}\%$ Nd). Banden van andere zeldzame aarden zijn in het Sm^{+++} -spectrum niet gevonden. De concentratie van de oplossingen, die Franzen c.s. gebruikten, was 0,3 molair, behalve voor een zeer zwakken band in het groen (17875 cm^{-1}), waar de concentratie 0,9 mol. bedroeg. Deze metingen, die zich over het gebied van 15000—28000 cm^{-1} uitstrekten, zijn aangevuld door eigen foto-electrische onderzoekingen van SmCl_3 en $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ -oplossingen (0,283 mol.) in het ultrarood (zie fig. 11a en ³¹⁾). Het chloride- en het nitraatspectrum vertoonen geringe onderlinge verschillen. De oppervlakte van den band bij 9200 cm^{-1} is iets geringer voor het nitraat; wellicht is hetzelfde, zij het in mindere mate, het geval met den anderen ultrarooden band.

6. *Europium*. Uitgaande van 27 mg Eu_2O_3 is het spectrum van EuCl_3 (fig. 12) gemeten *) met behulp van de capillair-cuvetten. De concentratie van de oplossing was 0,268 molair, behalve bij de meting van den sterken band 25355 cm^{-1} (hier $C = 0,071$ mol.). Uit de Nd^{+++} -banden bij 17380 cm^{-1} en bij 19155 cm^{-1} kon een gehalte van 2,2 mol. % Nd berekend worden, terwijl banden van andere elementen niet zijn waargenomen. Nabij 17300 cm^{-1} , waar door anderen een Eu^{+++} -band is aangegeven, vonden wij een zeer klein maximum, dat echter samenviel met het Nd^{+++} -bandje 17285 cm^{-1} . Ook de band 18670 cm^{-1} konden wij door te geringe

*) Wij danken hierbij Mevrouw C. Emmering-Polenaar en den Heer W. Verwey voor de vele metingen van het Eu^{+++} -spectrum.

intensiteit niet met zekerheid aantonen. Het bekende triplet nabij 21500 cm^{-1} is door het geringe scheidingsvermogen (de spleetbreedte kwam overeen met 4 \AA), samengesmolten tot één band. Een fotografische opname liet duidelijk de drie componenten zien, terwijl hier volgens een schatting de totale oscillatorensterkte grootter (ong. $3 \cdot 10^{-8}$) was, doch van dezelfde orde van grootte. Merkwaardig zijn de sterke blauwe banden, welke veel sterker zijn dan die uit het analoge Tb^{+++} -spectrum. De band 25355 cm^{-1} heeft nog een klein nevenmaximum bij 25060 cm^{-1} , dat niet door Prandtl en Scheiner is aangegeven. De metingen hebben zich uitgestrekt van $17000\text{--}27000\text{ cm}^{-1}$.

7. *Gadolinium*. Wij kunnen over dit element kort zijn. Het Gd^{+++} -ion, het middelste van de groep der zeldzame aarden, absorbeert volgens andere onderzoekers⁴⁸⁾ niet in het ultrarode en zichtbare gebied. De absorptielijn met de langste golflengte is de lijn 3108 \AA ; deze golflengte valt buiten ons meetgebied.

8. *Terbium*. Ook het driewaardig terbium-ion, het analogon van het Eu^{+++} -ion, absorbeert slechts in geringe mate. Er zijn geen ultrarode banden¹⁹⁾ en de banden in het zichtbare gebied en het nabije ultraviolet zijn smal en zwak. Wij beschikten slechts over $50\text{ mg Tb}_4\text{O}_7$, zoodat wij de capillair-cuvetten gebruikt hebben.

De $TbCl_3$ -oplossingen waren $0,412$ mol. Uit Dy^{+++} -banden volgt een gehalte van 2% Dy , terwijl Ho^{+++} -banden niet gevonden zijn.

Van de drie door Prandtl en Scheiner⁴⁸⁾ vermelde banden in het zichtbare gebied hebben wij alleen het bandje bij 20505 cm^{-1} kunnen meten; waarschijnlijk door verontreiniging was er een continue achtergrond met $k = 0,10$, terwijl de top hierboven ongeveer $0,06$ uitstak. Door de geringe breedte is de oppervlakte zeer onnauwkeurig gemeten, de f is van de orde van 10^{-9} . De banden bij 19100 cm^{-1} en 17400 cm^{-1} zijn niet gevonden, de continue achtergrond was resp. $k = 0,08$ en $0,04$.

De ultraviolette banden zijn veel sterker. In dit gebied hebben wij een continue absorptie gevonden, welke naar kortere golflengten snel toeneemt. Daar deze soort absorptie door Prandtl en Scheiner niet is aangegeven, hebben wij een uitgebreid onderzoek naar deze kwestie ingesteld. Het ligt voor de hand te veronderstellen, dat ver-

ontreinigingen van de oplossing de continue absorptie veroorzaken. Allereerst is hydrolyse een mogelijke oorzaak; toevoeging van een druppel sterk HCl aan de vrijwel kleurloze oplossing geeft een kleine vermindering, hetgeen echter door de verdunning van de oplossing verklaard moet worden. Ook kan een spoor Fe^{+++} -ionen of Cu^{++} -ionen b.v. aanwezig zijn. Een gehalte van 0,02 % $FeCl_3$ geeft een dergelijke sterke absorptie, alhoewel de toename met het golfgetal nog sneller verloopt. Wij hebben ons derhalve toegelegd op een zoo goed mogelijke chemische zuivering. *) Het resultaat was een slechts weinig verschillende extinctiekromme. Na herhaling van de zuivering op nagenoeg dezelfde wijze, verkregen wij een continue absorptie, die juist de helft is van de vorige metingen, terwijl de absorptiebanden hun hoogte hadden behouden.

Omdat de baan van den lichtbundel in de cuvet zichtbaar was, hebben wij de $TbCl_3$ -oplossingen gecentrifugeerd en de extinctiekromme van de vrijwel optisch leeg oplossing voor de vierde maal gemeten. De kromme werd evenwel niet verder verlaagd; de verstrooiing van het licht speelt dus een te verwaarloozen rol. Tenslotte hebben wij $LaCl_3$ op dezelfde wijze gezuiverd en de absorptiekromme bepaald. Ook dit zout geeft een continue absorptie van dezelfde orde van grootte, zij het met een geringere helling; centrifugeren van de oplossing maakte ook geen verschil.

Uit het feit, dat wij de continue absorptie over het geheele betreffende spectrale gebied ($25000-29000\text{ cm}^{-1}$) na zorgvuldige zuivering juist tot de helft hebben kunnen terugbrengen, concludeeren wij, dat deze absorptie in zijn geheel verklaard moet worden door een spoor verontreiniging (geen zeldzame aarde); [immers, het is onwaarschijnlijk dat $TbCl_3$ een absorptie geeft, die overeenkomt met die van de verwijderde onzuiverheid]. Onze ervaringen met $TuCl_3$ (zie aldaar) steunen deze conclusie. Afgezien van de extra moeilijkheid bij gebruik van de kleine hoeveelheden stof schijnt het in het ultraviolet lastig te zijn de juiste absorptie van het zeldzame-aarde-ion te bepalen (vergel. § 12 over continue absorptie in het violet en de reeds geciteerde opmerking van M u k h e r j i over $PrCl_3$ - en $NdCl_3$ -oplossingen). Wij hebben de vrijheid genomen een toenemende con-

*) Wij danken hierbij Prof. Dr. A. H. W. A t e n voor de toestemming deze zuivering te mogen verrichten in het Laboratorium voor Analytische Scheikunde.

tinue absorptie (0,15 bij 26000 cm^{-1} tot 0,30 bij 28000 cm^{-1}) van de laagste extinctiekromme af te trekken en de verschil-kromme in fig. 13 weer te geven. De beide violette banden zijn dan nog niet gescheiden.

9. *Dysprosium*. Het spectrum (zie ook ³²) is gemeten tusschen 8600 en 28000 cm^{-1} (fig. 14). Het bestaat uit een niet groot aantal banden van eenvoudige structuur; tusschen 14000 en 20000 cm^{-1} zijn, in overeenstemming met andere onderzoekers, geen Dy^{+++} -banden waargenomen. Behalve de bekende absorptiebanden vertoonde onze oplossing Ho^{+++} - en Er^{+++} -banden; uit de intensiteit blijkt het gehalte aan Ho en Er resp. 3 % en 2 % te zijn.

De ultrarode en de violette (27400 cm^{-1}) banden van $DyCl_3$ - en $Dy(NO_3)_3$ -oplossingen zijn met de foto-electrische opstelling bepaald. Ondanks de vrij hoge concentratie (0,509 molair) zijn er geen belangrijke verschillen tusschen de spectra van de twee zouten waargenomen. De overige banden zijn fotografisch *) bepaald ($C = 0,4$ of minder).

De banden 22130 en 26290 cm^{-1} zijn bij de concentratie van 0,509 molair niet gesplitst, terwijl Prandtl en Scheiner op deze plaatsen doubletten aangeven. De afgeronde vorm van de toppen doet wel een samengestelde structuur vermoeden. Merkwaardig is het feit, dat de f 's van de eerste twee ultrarode banden nagenoeg gelijk zijn (de eerste band zal iets doorlopen beneden 8600 cm^{-1} , de grens van onze ultrarode metingen).

10. *Holmium*. Wij zijn uitgegaan van een preparaat van 50 mg Ho_2O_3 ; het absorptiespectrum (zie ook ³²) van de hieruit bereide $HoCl_3$ -oplossing is met de capillair-cuvetten gemeten tusschen 10400 en 28000 cm^{-1} (fig. 15). De banden tusschen 18000—25000 cm^{-1} zijn gemeten langs fotografischen weg **); de enige wijziging in de methode, welke in § 3 beschreven is, bestaat in het gebruik van een roteerenden sector volgens Pool⁴⁷) (draaiingsas = as van den lichtbundel) voor het opnemen van de zwartingsmerken.

Het Ho^{+++} -spectrum is veel krachtiger dan dat van het Dy^{+++} -ion en bestaat uit meer banden.

*) Deze metingen zijn verricht door den Heer Th. G. Scholte.

***) De Heer S. Kruyer heeft deze fotografische metingen verricht.

De oplossingen hadden een concentratie van 0,22 mol. of minder.

Uit de extinctiekromme bleek, dat het preparaat sterk door Dy verontreinigd was. Wij vermoedden voorts een verontreiniging door Y omdat het ongekleurde Y^{+++} zeer lastig van het Ho^{+++} te scheiden is door de vrijwel gelijke ionenstraal (0,827 Å tegen resp. 0,823 Å). De paramagnetische susceptibiliteit van het oxyde bleek 8% lager dan de waarde voor zuiver Ho_2O_3 volgens *Cabrera* en *Duperier*⁷⁾. Nu zijn de susceptibiliteiten van Ho_2O_3 en Dy_2O_3 bij benadering gelijk, waaruit volgt, dat het preparaat minstens 8% van een (niet-absorbeerende) verontreiniging bevat en dit is zeer waarschijnlijk het diamagnetische Y^{+++} . Wij hebben de k derhalve gecorrigeerd voor een gehalte van 8% Y , terwijl het Dy -gehalte 28% bedraagt.

Tusschen 10400 en 14000 cm^{-1} is er geen absorptie van Ho^{+++} waargenomen, behalve een klein bandje bij 11220 cm^{-1} . Daar dit bandje op de helling van een sterken Dy^{+++} -band ligt, is de vorm niet nauwkeurig bepaald, maar de hoogte van den top is ong. 0,3. Op de plaats van den door *Prandtl* en *Scheiner*⁴⁸⁾ opgegeven band 18195 cm^{-1} is geen top, maar een buigpunt gevonden; hun band bij 15320 cm^{-1} hebben wij evenmin kunnen vinden. Merkwaaardig is de coïncidentie tusschen de Ho^{+++} - en Dy^{+++} -banden bij 22150 cm^{-1} . De Ho^{+++} -band bestaat uit twee componenten; in den Dy^{+++} -band is bij lage concentratie zeer waarschijnlijk hetzelfde het geval. De oppervlakte van den Ho^{+++} -band is twintig maal zoo groot.

Boven 22000 cm^{-1} is een toenemende continue absorptie waargenomen. Omdat wij, overeenkomstig het bij terbium besprokene en in verband met het diagram van *Prandtl* en *Scheiner*⁴⁸⁾, een sterk vermoeden hebben dat deze absorptie door een verontreiniging is veroorzaakt, hebben wij voor de berekening van de f de oppervlakten onder de streep-stip-lijn in fig. 15b niet meegerekend.

Evenals bij Dy^{+++} hebben de twee sterke banden bij de grootste golflengten dezelfde f .

11. *Erbium*. Het absorptiespectrum van Er^{+++} (fig. 16) is analoog met het Nd^{+++} -spectrum, d.w.z. het bestaat uit vele, vrij sterke banden. Bij onze oorspronkelijke metingen aan het chloride en het nitraat vonden wij minder sprekende verschillen tusschen beide

spectra dan bij Nd^{+++} ($C = 0,178$ mol.). Behalve de verwachte banden traden sterke Tu^{+++} - en Yb^{+++} -banden op. Uit de relatieve sterkten van de banden (Tu^{+++} 14650 cm^{-1} en Yb^{+++} 10575 cm^{-1}) volgden gehalten van 39 % Tu en 21 % Yb . Er bleef voor het Er -gehalte, dat opgegeven was ong. 99 % te bedragen, dus hoogstens 40 % over. Alhoewel Dy^{+++} - en Ho^{+++} -banden niet aanwezig waren ($< 1\%$) en daaruit geconcludeerd mag worden, dat het Y^{+++} , chemisch zeer na verwant aan Ho^{+++} , niet in het preparaat aanwezig was, vonden wij de waarde van 40 % Tu dermate onnauwkeurig, dat wij een nieuwe serie metingen aan een ander preparaat ter completeering en vastlegging van de absolute waarden van k hebben uitgevoerd. Van dit preparaat ^{*)}, bestaande uit 50 mg Er_2O_3 , hebben wij alleen de chloride-oplossing gemeten ($C = 0,197$ mol.); het bevatte slechts 3 % Tu en $\frac{1}{2}$ % Ho .

Merkwaardig is het volkomen samenvatten van het maximum bij 10270 cm^{-1} met dat van Yb^{+++} . De Er^{+++} -band is echter symmetrisch, terwijl de Yb^{+++} -band een zijband bij 10600 cm^{-1} bezit.

12. *Thulium*. Van dit element beschikten wij over een preparaat van slechts 100 mg $Tu_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$. Na zuivering werd een $TuCl_3$ -oplossing in de capillair-cuvetten gebracht.

Het spectrum (zie ook ³²), opgenomen van $9700\text{--}29500\text{ cm}^{-1}$ (fig. 17) bestaat in analogie met Pr^{+++} , uit enkele, tamelijk sterke, banden, waaronder een ultrarooden band. De banden hebben een weinig samengestelde structuur. Tusschen 15500 cm^{-1} en 21000 cm^{-1} en evenzoo in het gebied van $9700\text{--}11700\text{ cm}^{-1}$ zijn geen Tu^{+++} -banden waargenomen.

Behalve de bekende banden gaf ons preparaat nog een sterken Yb^{+++} -band en een Er^{+++} -bandje te zien. Wij konden daaruit afleiden, dat het Yb -gehalte 28 % was en voorts het Er -gehalte ongeveer 1 %. Ho^{+++} - en Dy^{+++} -banden kwamen niet voor in het spectrum. De concentratie van de $TuCl_3$ -oplossing was 0,248 mol. (voor $k > 3$ echter 0,034 mol.).

Bij den band 21540 cm^{-1} is een continue absorptie ($k \approx 0,5$) waargenomen die, zooals gewoonlijk, snel met het golfgetal toeneemt.

^{*)} Wij danken Dr. J. van den Handel voor de welwillende beschikbaarstelling.

Wij hebben de continue absorptie in fig. 17 niet geteekend om de volgende reden: in het absorptiespectrum van ons onzuiver *Er*-preparaat kwam ook de Tu^{+++} -band 21540 cm^{-1} voor, echter zonder den continuen ondergrond; de hoogte van den band was dienovereenkomstig lager. Hiermede is aangetoond, dat de continue absorptie van Tu^{+++} wordt veroorzaakt door een onzuiverheid, die aanwezig is ondanks de zorgvuldige reiniging. In de buurt van 28000 cm^{-1} vonden wij een zeer sterken en breeden band met een sterken continuen achtergrond, die in de figuur niet weergegeven is. De f is, na correctie, van de orde van $30 \cdot 10^{-6}$, d.w.z. veel sterker dan alle andere banden tezamen. Deze band is door Prandtl en Scheiner⁴⁸⁾ niet vermeld, echter hebben Bethe en Spedding¹⁾ en Gobrecht²²⁾ in dit gebied een zeer sterken absorptieband van het zout $Tu_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ waargenomen. (Ons onzuiver „*Er*”-spectrum vertoonde ook op deze plaats een zwaren band, die evenwel samenvalt met twee werkelijke Er^{+++} -banden.)

13. *Ytterbium*. Van oplossingen van $YbCl_3$ en $Yb(NO_3)_3$ (concentratie: 0,884 mol.) hebben wij de absorptie (zie ook ³¹⁾) gemeten. Omdat de oplossingen kleurloos zijn, en naar aanleiding van de resultaten van andere onderzoekers^{19) 48)}, hebben wij alleen naar een ultrarooden band gezocht en wel tusschen $9700-11800\text{ cm}^{-1}$. De band (fig. 18) heeft een samengestelde structuur en bestaat minstens uit twee componenten, verder duidt een buigpunt met ongeveer horizontale raaklijn bij 10670 cm^{-1} op een derden component. Tusschen het chloride- en het nitraatspectrum bestaat geen enkel verschil; dit feit is merkwaardig, daar toch de concentratie vrij hoog is (vergel. b.v. Pr^{+++} , Nd^{+++} , Sm^{+++}).

Banden van mogelijke verontreinigingen, zooals *Tu* en *Er*, waren niet aanwezig. De afwezigheid van het naburige element *Lu* is uit het absorptiespectrum niet na te gaan. Het ytterbium is daarom voor onderzoek op het diamagnetisch Lu^{+++} magnetisch geanalyseerd. De susceptibiliteit van ons Yb_2O_3 bleek 6% hooger te zijn dan uit de metingen van Cabrera en Duprier⁷⁾ volgt. Deze laatsten geven echter op, dat hun preparaat *Lu* bevatte. Daarom is ook de susceptibiliteit van $Yb_2(SO_4)_3$ gemeten, welke waarde geheel over-

eenstemt met die volgens Duperrier¹¹). Het *Yb*-preparaat was dus geheel zuiver.

14. *Lutetium*. Het Lu^{+++} -ion bezit een volledige *4f*-schil en kan dus in analogie met La^{+++} het licht niet absorbeeren door overgangen in deze schil, d.w.z. de (breede) absorptiebanden zullen ver in het ultraviolet liggen. Wij hebben derhalve hierover geen metingen verricht.

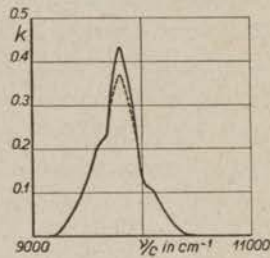


Fig. 9a.

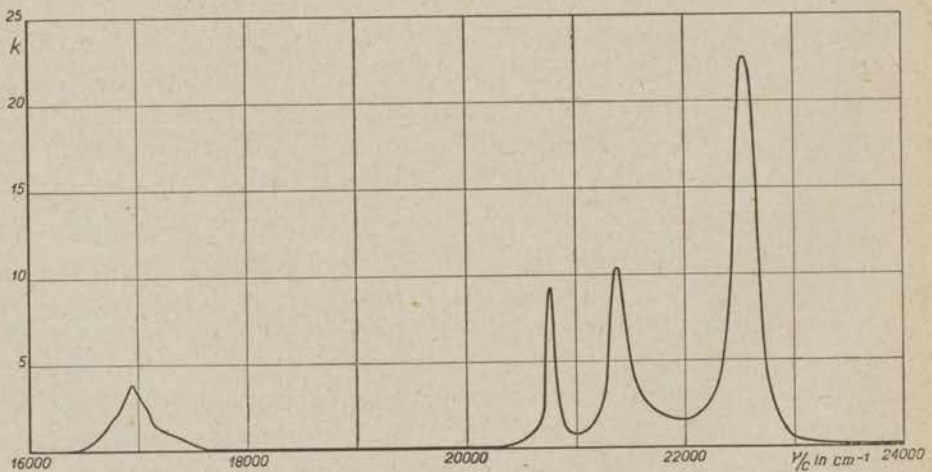


Fig. 9b.

Fig. 9. Extinctiekrommen van $PrCl_3$ en $Pr(NO_3)_3$ (-----).
 $C = 0,169$ mol.

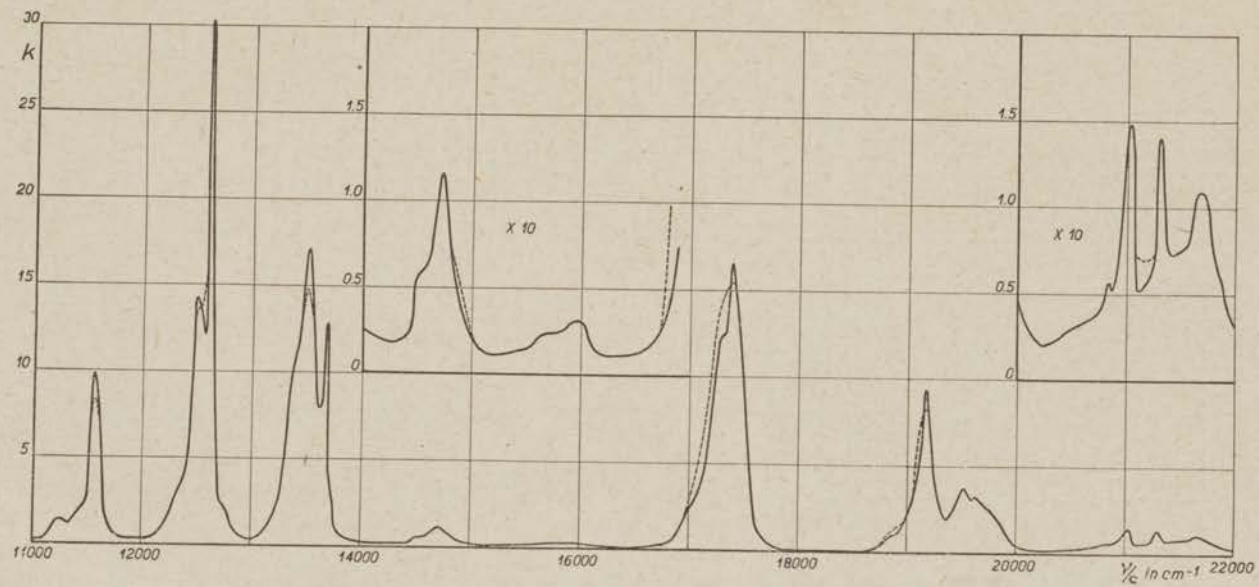


Fig. 10a.

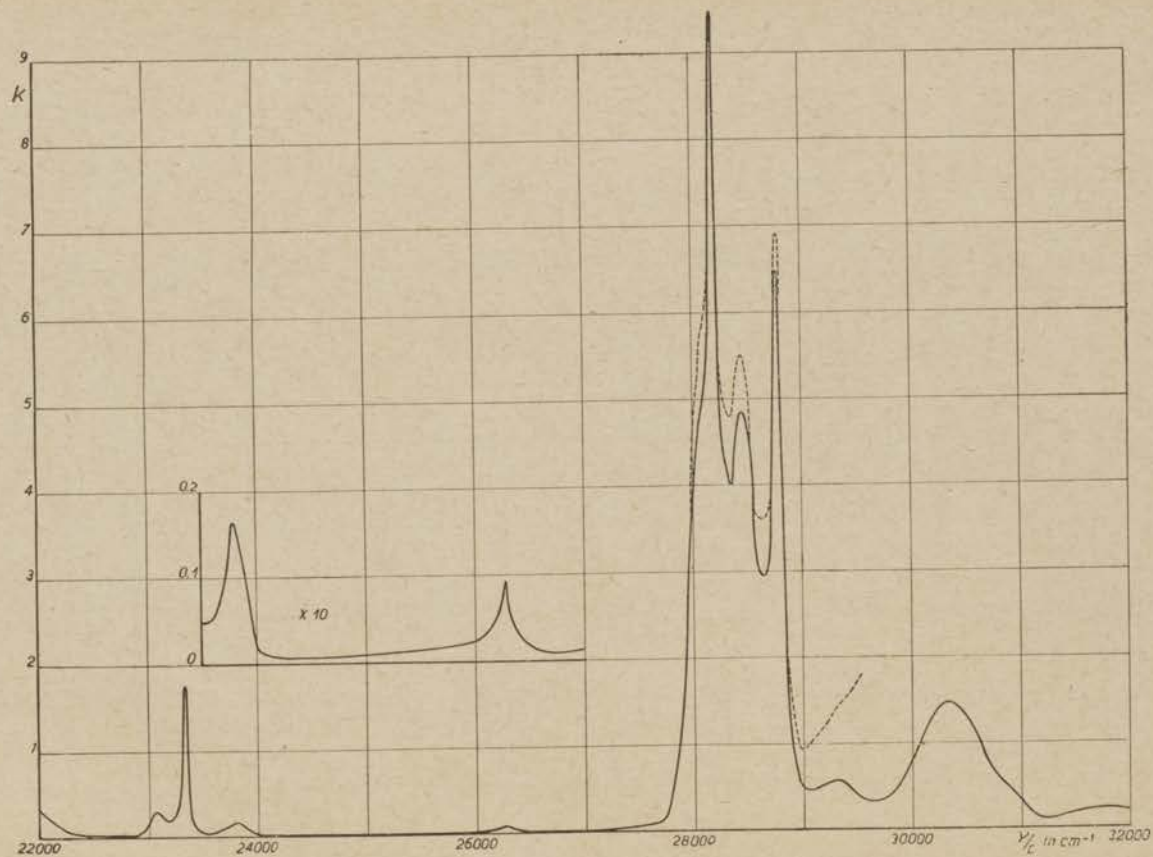


Fig. 10b.

Fig. 10. Extinctiekrommen van $NdCl_3$ en $Nd(NO_3)_3$ (-----). $C = 0,171$ mol.
 (Boven 20000 cm^{-1} : $C = 0,303$ mol.).

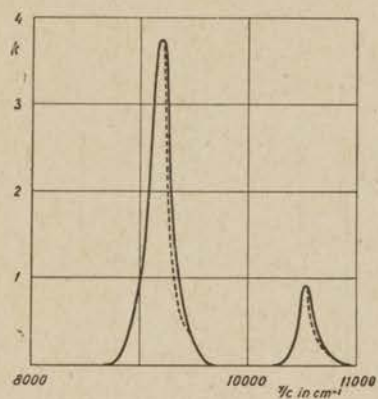


Fig. 11a. Extinctiekrommen van $SmCl_3$ en $Sm(NO_3)_3$ (-----).
 $C = 0,283$ mol.

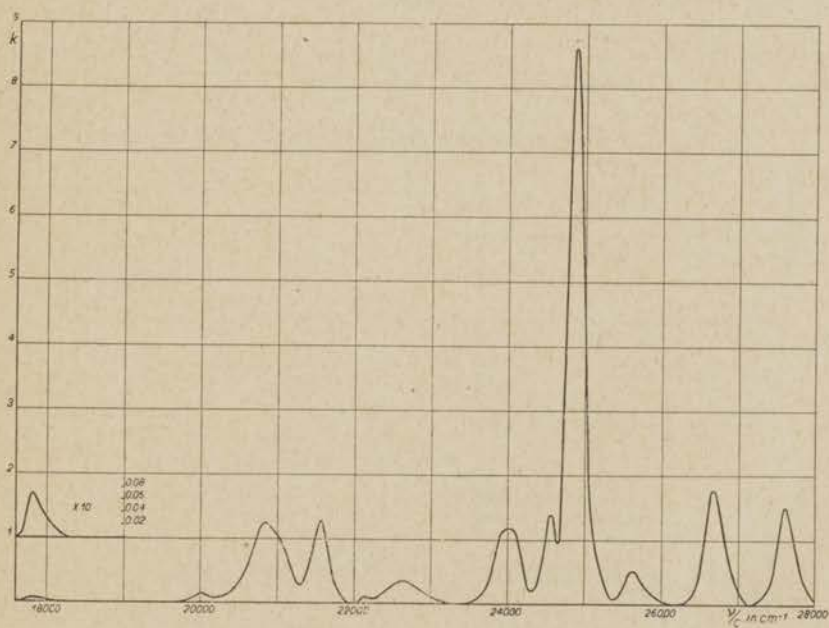


Fig. 11b. Extinctiekromme van $Sm(NO_3)_3$. $C = 0,3$ mol.

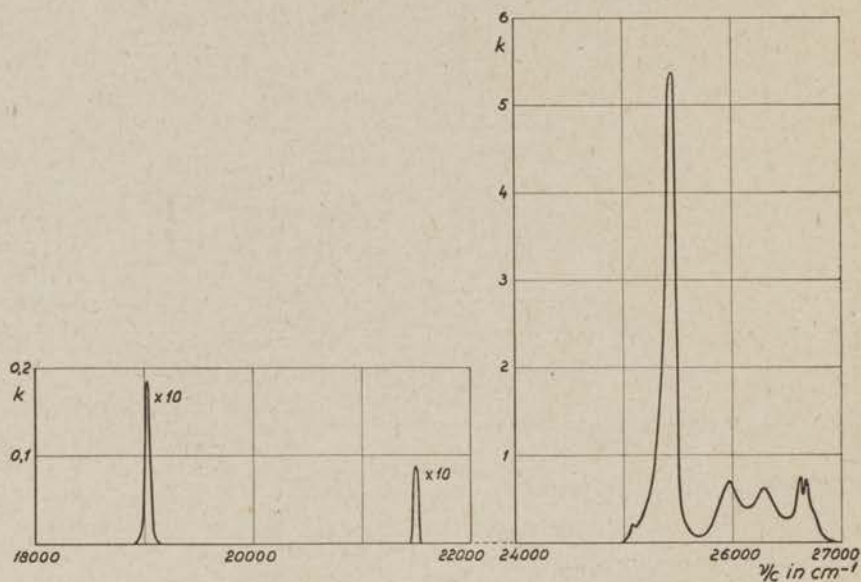


Fig. 12. Extinctiekromme van EuCl_3 . $C = 0,268$ mol. of minder.

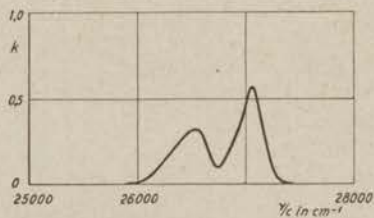


Fig. 13. Extinctiekromme van TbCl_3 . $C = 0,412$ mol.

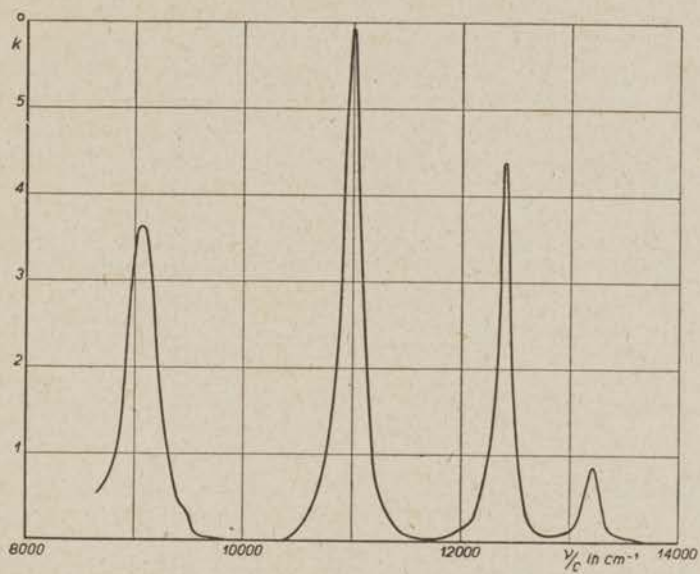


Fig. 14a.

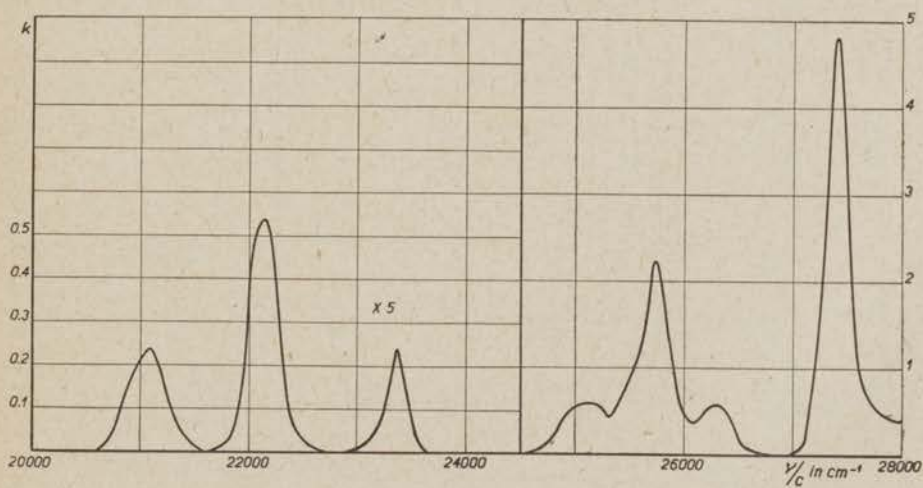


Fig. 14b.

Fig. 14. Extinctiekrommen van $DyCl_3$ en $Dy(NO_3)_3$ (-----).
 $C = 0,509$ mol. of minder.

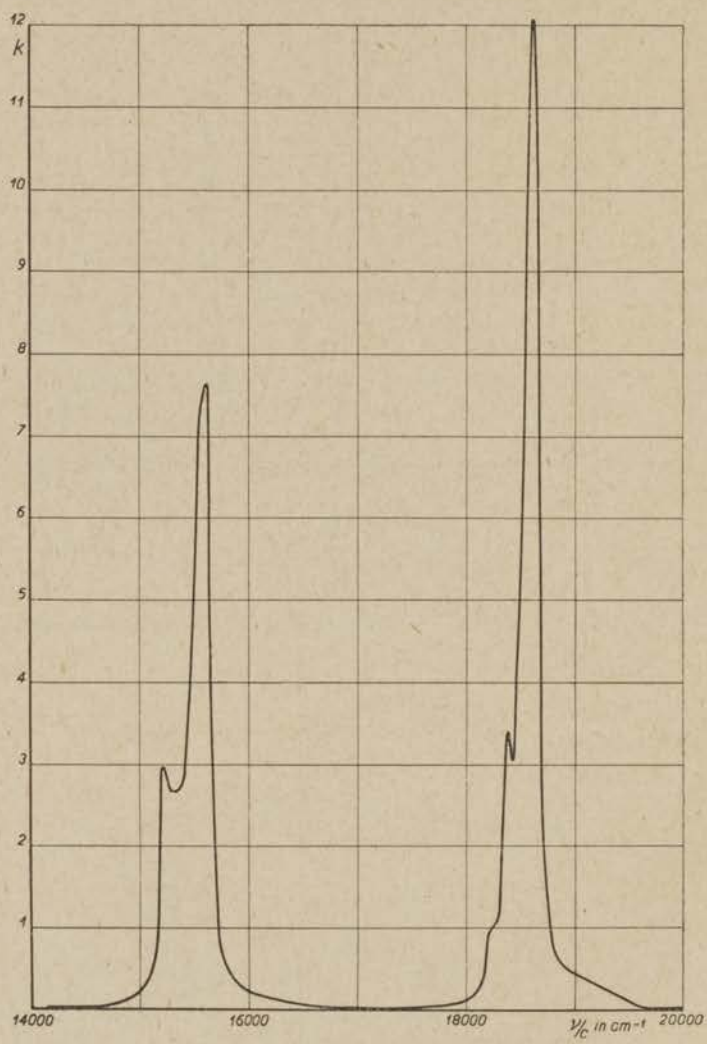


Fig. 15a.

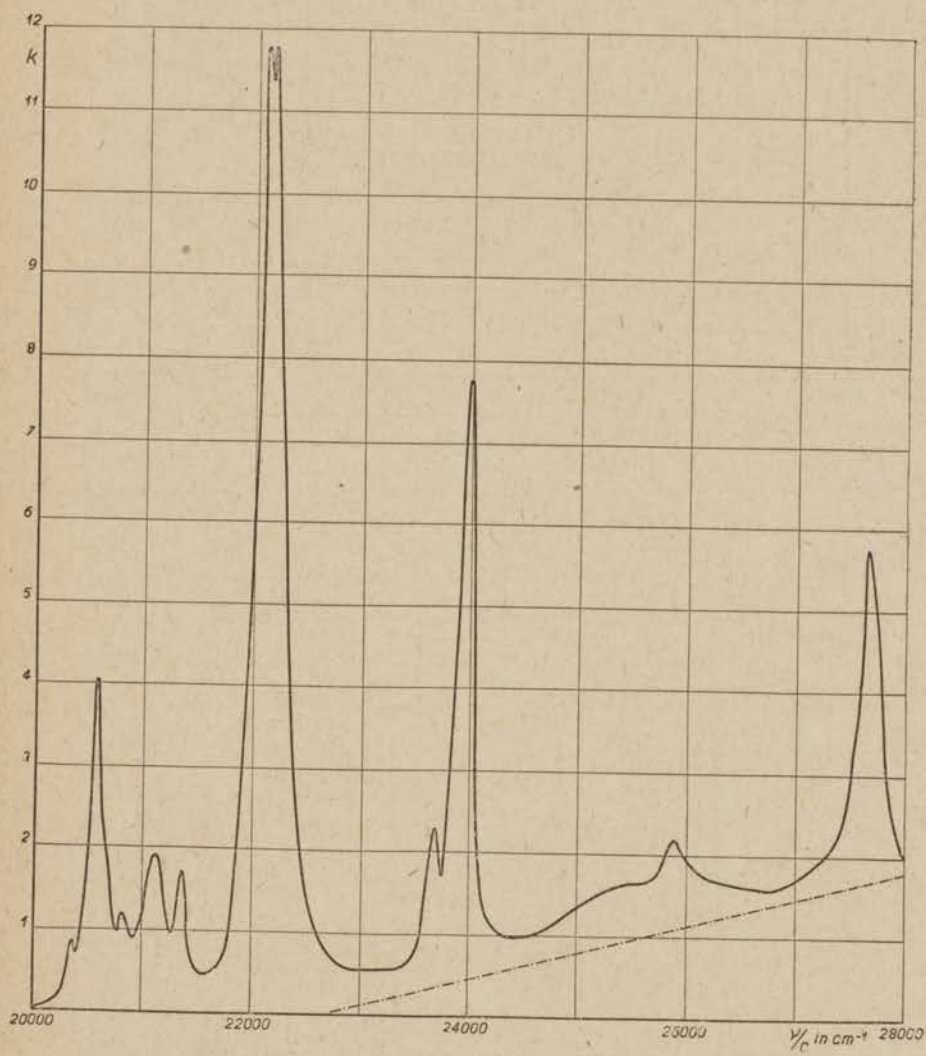


Fig. 15b.

Fig. 15. Extinctiekromme van $HOCl_3$. $C = 0,220$ mol. of minder.

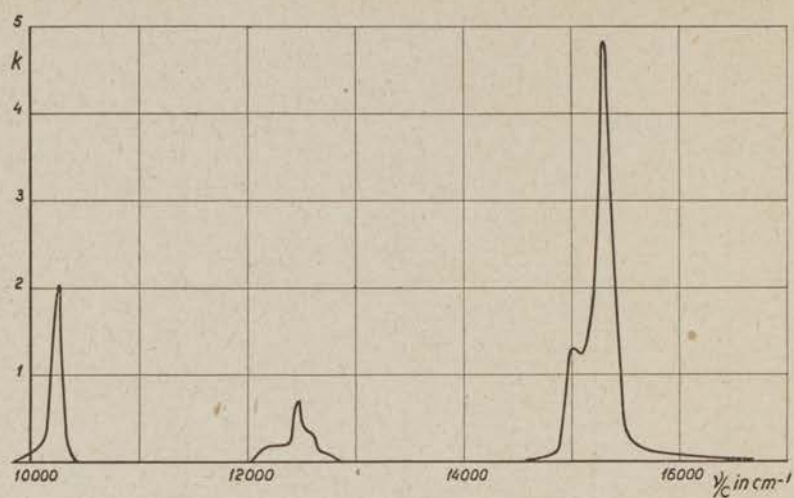


Fig. 16a.

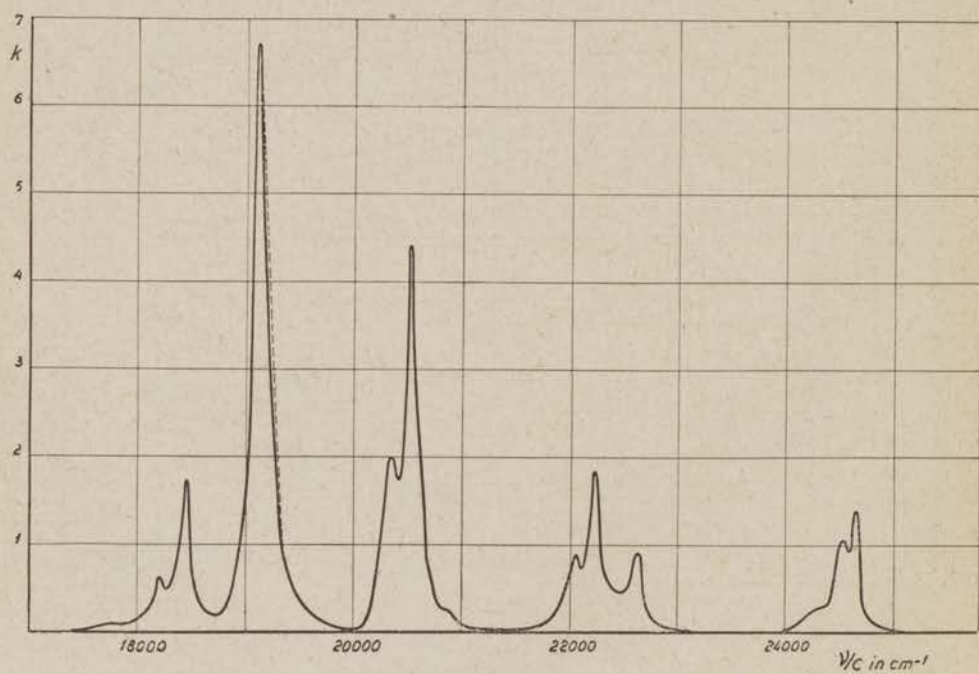


Fig. 16b.

Fig. 16. Extinctiekrommen van $ErCl_3$ en $Er(NO_3)_3$ (— — — —).
 $C = 0,178$ mol. of minder.



Fig. 17a.

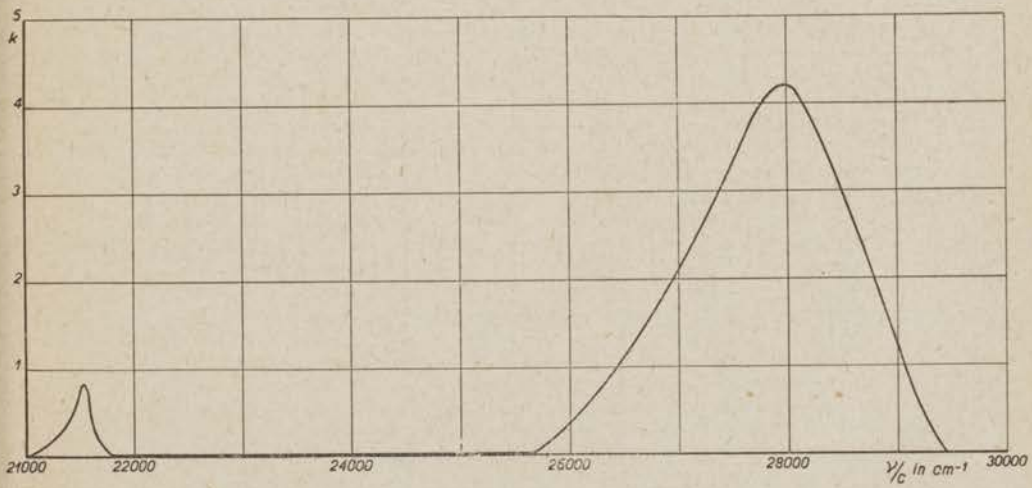


Fig. 17b.

Fig. 17. Extinctiekromme van $TiCl_3$. $C = 0,248$ mol. of minder.

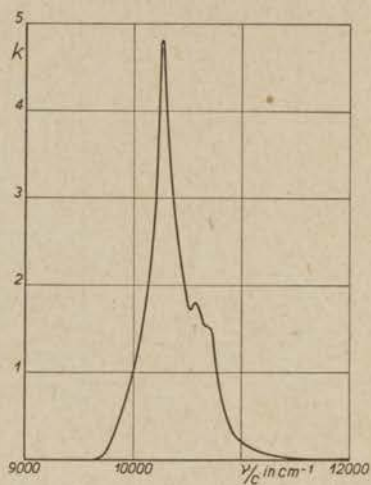


Fig. 18. Extinctiekrommen van $YbCl_3$ en $Yb(NO_3)_3$. $C = 0,884$ mol.

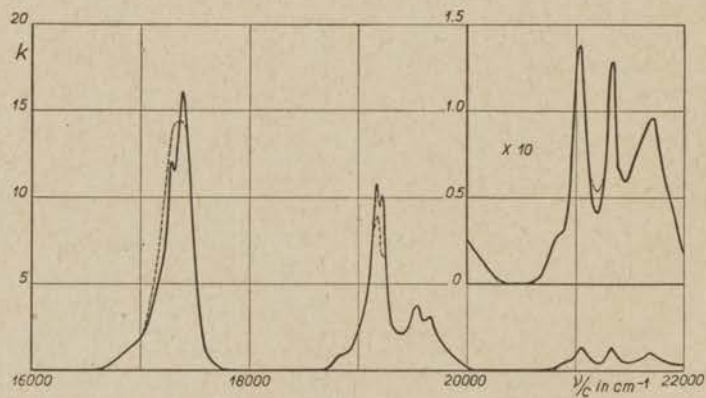


Fig. 19. Extinctiekrommen van $NdCl_3$ en $Nd(NO_3)_3$ (— — —) volgens de fotografische methode. $C = 0,118$ mol.

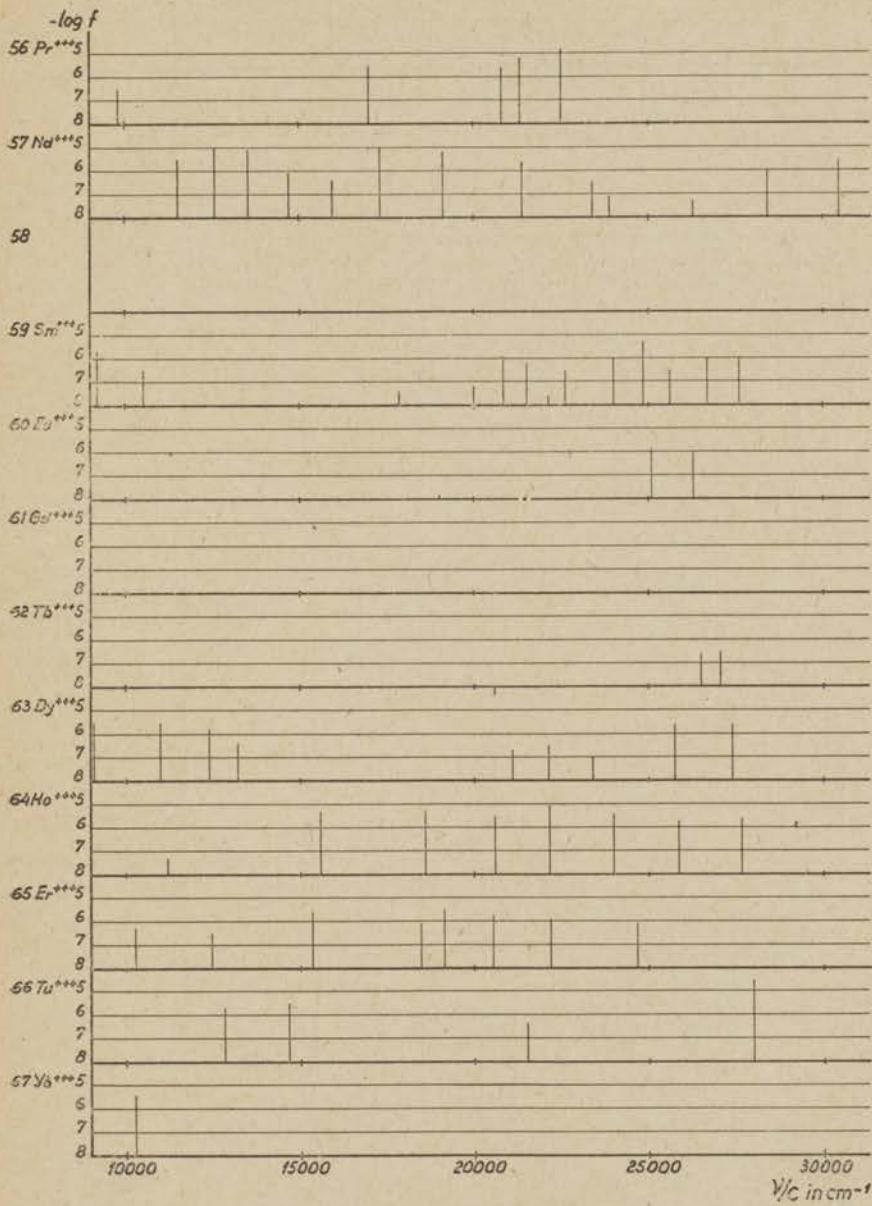


Fig. 20. De intensiteiten van de banden van de zeldzame aarden.

TABEL II.

Absorptiebanden en oscillatorsterkten.

Ion	Gebied in cm^{-1}	$\frac{\nu_{\max}}{c}$	λ_{\max} in \AA	$10^6 f$	
<i>Pr</i> +++				<i>PrCl</i> ₃	<i>Pr(NO</i> ₃) ₃
	9200—10400	(9800)	(10200)	0,34	0,33
	16400—17600	16975	5890	3,12	3,12
	20200—21000 <i>F</i>	20775	4812	2,52	—
	21000—22000 <i>F</i>	21325	4688	6,66	—
	22000—23400 <i>F</i>	22515	4440	14,6	—
<i>Nd</i> +++				<i>NdCl</i> ₃	<i>Nd(NO</i> ₃) ₃
	11000—11900	(11250)	(8890)	3,02	2,93
		(11540)	(8660)		
	11900—13000	(12480)	(8010)	9,22	9,17
		(12520)	(7985)		
		(12590)	(7940)	8,88	8,78
	13000—14250	(13510)	(7400)		
		(13660)	(7320)	0,83	0,83
	14250—15250	14535	6877		
		14730	6786	0,39	0,39
	15250—16250	15695	6369		
		15900	6288	10,54	11,71
	16250—18250	17285	5784		
		17380	5752	6,58	6,78
	18250—20250	18790	5320		
		19155	5219	2,31	2,35
		19490	5129		
		19640	5090	0,38	0,38
	20250—22750	20820	4802		
		21025	4755	0,08	0,08
		21310	4691		
		21675	4612	0,03	0,03
	22750—23500	23080	4332		
	23400	4272	0,05	0,05	
23500—24250	23905	4182			
24250—25750			9,52	—	
25750—26750	26265	3806			
26750—29600	28255	3538	2,36	—	
	28530	3504			
	28850	3465	0,03	0,03	
	29405	3400			
	30460	3282			
<i>Sm</i> +++				<i>SmCl</i> ₃	<i>Sm(NO</i> ₃) ₃
	8800—9600	(9195)	(10870)	1,90	1,70
10300—10900	(10535)	(9490)	0,35	0,33	

TABEL II (te vervolg).

Ion	Gebied in cm^{-1}	$\frac{v_{\text{max}}}{c}$	λ_{max} in \AA	10^{4f}	
<i>Sm</i> +++				<i>SmCl</i> ₃	<i>Sm(NO</i> ₃) ₃
	17600—18400 <i>F</i>	17875	5593	—	0,036
	19800—20170 <i>F</i>	20015	4995	—	0,061
	20170—21270 <i>F</i>	20860	4793	—	1,26
	21270—21900 <i>F</i>	21550	4639	—	0,68
	21900—22370 <i>F</i>	22150	4513	—	0,023
	22370—23330 <i>F</i>	(22620)	(4420)	—	0,33
	23330—24300 <i>F</i>	(24005)	(4165)	—	0,91
	24300—25330 <i>F</i>	24540	4074	}	4,90
		24895	4016		
	25330—26000 <i>F</i>	25600	3905	—	0,30
	26000—27150 <i>F</i>	26680	3746	—	1,05
27150—28150 <i>F</i>	27615	3620	—	0,90	
<i>Eu</i> +++				<i>EuCl</i> ₃	—
	18900—19200	19025	5255	0,015	
	21400—21600	21495	4651	0,009	
	25000—25680	(25060)	(3990)	}	1,58
		25355	3943		
	25680—27000	25945	3853	}	0,90
		26245	3809		
		26545	3766		
	26665	3749			
<i>Tb</i> +++				<i>TbCl</i> ₃	—
	20450—20550	20505	4875	≈ 0,004	
	25900—26750	(26495)	(3773)	0,26	
26750—27400	27065	3694	0,31		
<i>Dy</i> +++				<i>DyCl</i> ₃	<i>Dy(NO</i> ₃) ₃
	8600—9800	(9060)	(11035)	2,76	2,76
	10400—11700	(11000)	(9090)	3,04	3,04
	11700—12800	(12410)	(8055)	1,61	1,61
	12800—13600	(13190)	(7580)	0,38	0,38
	20600—21600 <i>F</i>	(21090)	(4740)	—	0,19
	21600—22700 <i>F</i>	(22130)	(4517)	—	0,34
	22900—23700 <i>F</i>	23390	4274	—	0,11
	24600—26700 <i>F</i>	25145	3976	}	2,54
		25745	3883		
		(26290)	(3803)		
27000—28000	27395	3649	2,67	2,67	

TABEL II (2e vervolg).

Ion	Gebied in cm^{-1}	$\frac{\nu_{\max}}{c}$	λ_{\max} in \AA	$10^6 f$	
<i>Ho</i> +++				<i>HoCl</i> ₃	—
	11100—11400	(11220)	(8910)	$\approx 0,05$	
	14500—16700	15225	6567	}	
		15605	6407		
	17600—19600	18395	5434	}	4,81
		18625	5368		
	20000—21600	20360	4910	}	3,09
		20605	4852		
		20830	4799		
		21120	4734		
	21600—23000	21375	4677	}	7,66
		22170	4509		
		22200	4503		
	23000—24400	23690	4220	}	4,0
		23975	4170		
24400—26800	25880	3863	$\approx 1,8$		
26800—28000	27680	3612	$\approx 2,3$		
<i>Er</i> +++				<i>ErCl</i> ₃	<i>Er(NO</i> ₃) ₃
	9900—10400	(10270)	(9735)	0,50	0,50
	12000—12900	(12470)	(8015)	0,34	0,34
	14600—16400	14990	6669	}	2,37
		15320	6525		
	17500—18700	18215	5488	}	0,83
		18470	5413		
	18700—20000	19115	5230	2,91	3,14
	20000—21500	20340	4915	}	2,22
		20525	4871		
		22050	4534		
	21500—23100	22230	4497	}	1,31
		22610	4422		
		24565	4070		
	23900—25100	24660	4054	0,74	0,74
<i>Tu</i> +++				<i>TuCl</i> ₃	—
	11700—13600	(12850)	(7780)	}	1,98
	13900—15500	14300	6990		
		14650	6825	}	3,18
		15185	6583		
	21000—21800	21535	4642	$\approx 0,45$	
	25000—29500	(28000)	(3570)	≈ 30	

TABEL II (3e vervolg).

Ion	Gebied in cm^{-1}	$\frac{\nu_{\max}}{c}$	λ_{\max} in \AA	$10^6 f$	
				YbCl_3	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$
Yb^{+++}	9700—11300	(10270)	(9735)	}	3,86
		(10575)	(9455)		
		(10670?)	(9370?)		

De golflengten en de daaruit berekende golfgetallen van de absorptiemaxima zijn de waarden van Prandtl en Scheiner⁴⁸). (Deze kloppen over het algemeen goed met onze waarden.) De getallen tusschen haakjes zijn uit onze metingen afgeleid en zijn niet zoo nauwkeurig.
F = langs fotografischen weg bepaalde waarden.

§ 12. *Vergelijking met andere onderzoekers.*

In deze § zullen wij onze resultaten vergelijken met die van onderzoekers, die niet in het Zeeman-laboratorium gewerkt hebben. Op het gebied van extinctiemetingen van de zeldzame aarden zijn de gegevens zeer schaarsch en onvolledig, en derhalve ontoereikend voor de quantitative berekening van de oscillatorsterkten. Wat betreft golflengtemetingen van de banden is er veel meer gepubliceerd, maar wij zullen ons hierbij beperken tot het overzichtelijke en zeer volledige artikel van Prandtl en Scheiner⁴⁸), dat wij reeds vele malen geciteerd hebben, en verder tot gegevens over de infrarode banden.

Prandtl en Scheiner⁴⁸) hebben zuivere preparaten van de zeldzame aarden bereid en vervolgens van de chloriden van *La* tot *Lu*, opgelost in water, de absorptiespectra fotografisch opgenomen. Het waargenomen spectrale gebied strekte zich uit van 7000—2200 \AA .

Zij zijn uitgegaan van 1 molaire oplossingen in een cuvet van 5 cm en hebben het golflengtegebied, waar absorptie op de plaat zichtbaar was, in een diagram geteekend. Daarna is de oplossing tot $\frac{1}{2}$ mol. verdund en de absorptiewaarneming herhaald. Het absorptiegebied is weer aangegeven in een strook boven de vorige. Hierboven teekenden

zij de absorptiegebieden voor $\frac{1}{4}$ mol., $\frac{1}{8}$ mol., in het algemeen $\frac{1}{2^n}$ mol. oplossing, in de $(n + 1)^{\text{ste}}$ strook. Zij gingen met de verdunning zoover, tot geen absorptie zichtbaar was. De figuur van de naar boven toe steeds kortere strooken geeft een indruk, hoe de sterkte van de absorptie in een band afhangt van de golflengte. De diagrammen voor alle zeldzame aarden zijn in één teekening zeer overzichtelijk samengevat.

Wij hebben ons de vraag gesteld, of uit de figuur eenigerlei conclusies zijn te trekken omtrent de waarde van den extinctiecoëfficient. Hoewel de waarneming van de zwarting visueel geschied is en geen zwartingsmerken zijn aangebracht, kunnen wij veronderstellen, dat een zwartingsverschil van b.v. 0,1 juist waargenomen wordt. Dit komt overeen met een doorlatingsvermogen van de plaat van 80%. Wij denken ons dan het absorptiespectrum, vergeleken met het spectrum van de zeer verdunde oplossing. Weliswaar zijn de fotografische platen onderling verschillend en is misschien de belichtingstijd en de helderheid van de lamp niet dezelfde geweest, zoodat zwakke, vlak verloopende banden of continua aan de aandacht zullen ontsnappen; voor de meestal scherpe lijnen der zeldzame aarden is de genoemde veronderstelling echter te gebruiken. Bij normale platen en juiste belichting is dan in het absorptiegebied van Prandtl en Scheiner: $kC \geq 0,04$. Omdat de concentratie exponentieel afneemt, verwachten wij een lineair verband tusschen de logaritme van den extinctiecoëfficient en het aantal strooken (n), waar de absorptie bij een bepaalde golflengte is geteekend, en wel:

$$(n + 1) \log 2 + (0,3 - 2) > \log k > n \log 2 + (0,3 - 2) . \quad (23)$$

In fig. 21 is voor de absorptiemaxima de hoogte n volgens P. en S. uitgezet tegen de $\log k_{\text{max}}$, berekend uit onze waarnemingen. De ongelijkheden (23) worden voorgesteld door het gearceerde gebied. Het valt direct op, dat de afwijkingen groot zijn; het grootste deel van de stippen ligt beneden de arceering en wel tot ruim 2 eenheden te laag. Dit laatste wil zeggen: $k \cdot C$ heeft een waarde 0,16, of ook: het doorlatingsvermogen van de oplossing is minder dan 37% geweest, vóór absorptie werd waargenomen.

De verklaring van de discrepanties hebben wij niet kunnen vinden. Er zit geen „lijn” in de stippen; de afwijkingen zijn verdeeld over alle

elementen en golflengten. Volgens onze waarnemingen sterkere banden zijn soms door P. en S. lager aangegeven. Hoogstens kunnen wij concluderen, dat ook scherpe banden, ondanks het geringere scheidingsvermogen van onze opstelling, waarschijnlijk door ons niet veel te laag zijn opgegeven.

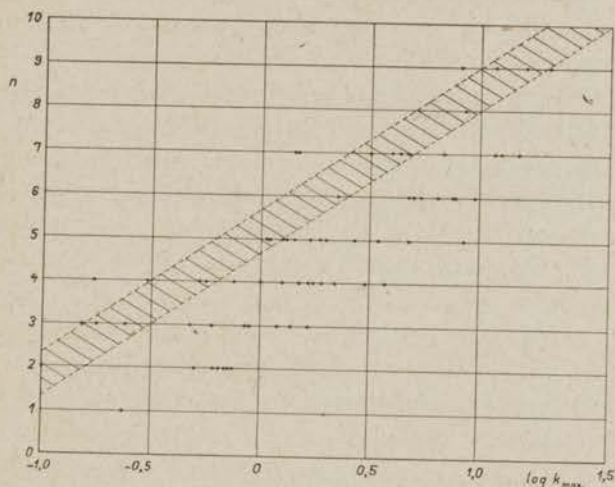


Fig. 21. Vergelijking van de hoogten van de maxima, opgegeven door Prandtl en Scheiner, met onze resultaten.

Het overgrote deel van de golflengten der maxima van P. en S. hebben wij kunnen bevestigen, maar de absorptiegebieden zijn volgens ons vaak meer uitgebreid en wij hebben meermalen een continue absorptie, welke de banden tot een geheel verbindt, waargenomen. (Met de veronderstellingen bij formule (23) zou een extinctiecoëfficiënt van 0,04 reeds in het diagram van P. en S. moeten zijn aangegeven!). Volgens onze metingen bestaat er zeer waarschijnlijk een sterke Tu^{+++} -band bij 28000 cm^{-1} (ook gevonden in kristalspectra¹⁾), deze ontbreekt bij genoemde auteurs.

Samenvattend kan men zeggen, dat Prandtl en Scheiner de plaats van de maxima goed weergeven en een ruw, kwalitatief beeld van de banden geven, maar dat uit de hoogten en breedten van hun banden geen conclusies over de ware hoogten en breedten (dus a fortiori over de oppervlakten) van de absorptiebanden kunnen worden getrokken.

Jones en Guy³⁵⁾ hebben absorptiemetingen aan oplossingen van *Pr*- en *Nd*-zouten in water verricht. Na spectrale ontleding door een prisma-monochromator is de intensiteit van het door de oplossingen doorgelaten licht bepaald met een gevoelige radiomicrometer. De door hen bereikte nauwkeurigheid is groter dan die met de fotografische methode. Het meetgebied liep van 7000—9500 Å. Uit eenige, daarvoor geschikte, doorlatingskrommen hebben wij de extinctiecoëfficiënten berekend en opnieuw uitgezet tegen het golfgetal. Bij vergelijking blijkt, dat de vorm van de banden wel overeenkomt, maar dat wegens het geringe scheidingsvermogen de scherpe *Nd*⁺⁺⁺-banden bij 12590 en 13660 cm⁻¹ niet gevonden zijn, en dat het *Nd*⁺⁺⁺-zijbandje 11250 cm⁻¹ niet voldoende tot zijn recht komt; de oppervlakten van de banden zullen daardoor weinig beïnvloed zijn. De golflengten der maxima van de *Nd*⁺⁺⁺-banden komen goed met onze waarden overeen, terwijl de *Pr*⁺⁺⁺-band 100 cm⁻¹ naar langere golflengten is verschoven. Voor verschillende banden zijn de oscillatorensterkten vergeleken met onze resultaten (zie tabel III); de overeenkomst is vrij bevredigend.

TABEL III.
Vergelijking met Jones en Guy.

Zout	Concentratie in mol/l	Lengte Cuvet in cm	Spectrale gebied	10 ⁶ f volgens Jones en Guy	10 ⁶ f volgens Hoogschagen (C = 0,17)
<i>PrCl</i> ₃	0,344	1,0	16.400—17.300	2,6	3,12
<i>Pr(NO</i> ₃ <i>)</i> ₃	0,320	1,0	16.400—17.300	2,6	3,12
<i>Nd(C</i> ₂ <i>H</i> ₃ <i>O</i> ₂ <i>)</i> ₂	0,154	1,0	10.900—11.900	3,2	3,02
			11.900—13.000	7,7	9,22
			13.000—14.250	9,4	8,88
<i>NdCl</i> ₃	0,133	1,0	10.900—11.900	3,3	3,02
	0,262	2,0	10.900—11.900	2,4	2,93

Jones en Guy vestigen de aandacht op het merkwaardige verschijnsel, dat in sommige golflengtegebieden de cuvet met de (vrij sterke) oplossing meer licht doorlaat dan de cuvet met de aquiva-

lente laag water, dit is een „negatieve” absorptie. Wij hebben met sterke *Pr*-oplossingen een dergelijk verschijnsel meenen waar te nemen (§ 11). De oorzaak ligt in het feit, dat het water in de betreffende spectrale gebieden eveneens sterk absorbeert. Men moet nu de absorptiebanden van het systeem (zout + water) beschouwen. Door de wisselwerking van de ionen en het water worden niet alleen de absorptielijnen van het vrije ion gewijzigd, maar ook worden de waterbanden verschoven (naar grotere golflengten). De wisselwerking is vrij sterk, daar de ionen der zeldzame aarden sterk gehydrateerd zijn. In overeenstemming met deze beschouwing deelen J o n e s en G u y mede, dat de „negatieve” absorptie voorkomt bij $CaCl_2$, $MgCl_2$ en $Al_2(SO_4)_3$ en niet gevonden is bij de weinig gehydrateerde zouten KCl , NH_4Cl en NH_4NO_3 .

Het absorptiespectrum van praseodymsulfaat is gefotografeerd door Seidel en Larinov⁵⁷). De opstelling bestond uit een roosterspectrograaf en de zwartingsmerken zijn aangebracht met een grijs trappenfilter. Na fotometreeren zijn de extinctiecoëfficiënten berekend en de oppervlakten bepaald van de drie blauwe banden. De extinctiekrommen worden echter in het aangehaalde artikel niet gegeven, zoodat een vergelijking van den vorm en de beantwoording van de vraag, of zij ook de absorptie tusschen de banden gevonden hebben, niet mogelijk is. De *f*-waarden van de banden (zie tabel IV) zijn weinig nauwkeurig opgegeven; ze zijn grooter dan onze waarden, doch de overeenstemming is bevredigend.

TABEL IV.
Vergelijking met Seidel en Larinov.

Zout	Concentratie in mol/l	Maximum van de band	$10^6 f$ volgens Seidel en Larinov	$10^6 f$ volgens Hoogschagen ($PrCl_3 C \approx 0,2$)
$Pr_2(SO_4)_3$	0,315	20775	4	2,52
		21325	6	6,66
		22515	20	14,6

Door Elias¹²) zijn de absorptiekrommen van nitraatoplossingen van eenige zeldzame aarden quantitatief gemeten, in verband

met zijn onderzoek over de magnetische rotatie in de nabijheid van absorptiebanden. In zijn opstelling werd het licht van een booglamp na spectrale ontleding gesplitst in twee stralen, waarvan de eene door een cuvet met de oplossing viel en de andere door nicols tot een willekeurige fractie verzwakt kon worden; de twee stralen werden in een prisma van L u m m e r en B r o d h u n vereenigd en visueel vergeleken. E l i a s gebruikte sterke oplossingen (ongeveer 2 mol.). Uit de gegeven krommen hebben wij de k berekend en uitgezet tegen het golfgetal; voorts hebben wij de oppervlakten van de banden bepaald (zie tabel V).

Bij *neodymium* zijn haast alle banden lager opgegeven dan onze krommen, en het verschil tusschen de maxima en minima is minder uitgesproken. De einden van de bandenvoeten, dus de grenzen der absorptie, komen goed met onze resultaten overeen; alleen zijn de blauwe banden ($20.000-22.000 \text{ cm}^{-1}$) over hun geheel 100 cm^{-1} naar het violet verschoven. De overeenkomst van de f -waarden is — gelet op de betrekkelijk onnauwkeurige visuele methode en op de hooge concentratie — bevredigend (zie tabel V).

De banden van *praseodymium* zijn o.i. te laag opgegeven. De hoogte van den gelen band is b.v. 1,7, dit is minder dan de helft van onze waarde; de vorm komt echter zeer goed overeen, en ook is de zijband aangegeven. De grenzen van de absorptie zijn dezelfde als die van W o u d e n b e r g⁶⁶) (volgens onze metingen strekt de absorptie zich 100 \AA verder naar den blauwen kant uit).

De twee banden met de grootste golflengte zijn relatief nog lager opgegeven. De k van de toppen is $\approx 2,5$ of een derde van onze waarden; de vorm van de banden gelijkt goed op onze kromme en laat zien, dat W o u d e n b e r g de voeten te sterk heeft afgesneden. In het bijzonder wijzen wij er op, dat de beide banden volgens E l i a s samenhangen.

De golflengten van de toppen (behalve de gele zijband) kloppen met de uitkomsten van P r a n d t l en S c h e i n e r⁴⁸) en met onze resultaten. Wegens de te lage banden hebben wij de oppervlakten van de Pr^{+++} -banden niet berekend. De oorzaak van de veel te lage waarden is niet duidelijk. De hooge concentratie $C \approx 2,2$ kan de discrepanties niet verklaren. Natuurlijk kan valsch licht storen, maar dit schijnt niet belangrijk te zijn, daar de kromme over zijn geheel (en niet slechts de toppen) te laag is geteekend. Ook de gele band is

te laag opgegeven, terwijl in dit gebied de invloed van het valsche licht gering is. (Bij het Nd^{+++} -spectrum komen deze groote afwijkingen niet voor.)

Sterke verontreiniging van het preparaat is niet waarschijnlijk, omdat *Pr*-preparaten meestal vrij zuiver zijn en dan in de eerste plaats *Nd* zou voorkomen; dat zich al spoedig in het spectrum veraadt. De aanwezigheid van b.v. *La* kan echter niet geheel uitgesloten worden.

TABEL V.
Vergelijking met Elias.

Zout	Concentratie in mol/l	Spectrale gebied	10^{6f} volgens Elias	10^{6f} volgens Hoogschagen ($C = 0,17$)
$Nd(NO_3)_3$	2,28	16.250—18.250	9,6	11,7
		18.250—20.250	6,0	6,8
		20.250—22.750	2,3	2,35

Rodden⁵²⁾ heeft de transmissiekrommen van verdunde nitraatoplossingen van alle zeldzame aarden gepubliceerd. Het meetgebied strekt zich uit van 10000 Å tot 3500 Å, dus iets minder ver dan onze metingen. De methode is eveneens foto-electrisch en het gebruik van een dubbel-monochromator sluit het valsche licht uit. Het scheidend vermogen is evenwel slechts 50 Å, en de meetpunten liggen 100 Å uiteen. Deze waarden zijn voor de zeldzame aarden met hun smalle absorptiebanden ten eenenmale onvoldoende, waardoor de structuur van de banden weinig tot uitdrukking komt. Het genoemde scheidend vermogen is ook voor het doel van de publicatie, n.l. de kwantitatieve spectrale fotometrische analyse van zeldzame-aarden-mengsels, te gering.

De afwijkingen van de plaats der maxima, vergeleken met onze metingen en die van Prandtl en Scheiner⁴⁸⁾ — wij noemen hier Pr^{+++} 4460 Å i.p.v. 4440 Å; Nd^{+++} 7980 Å i.p.v. 7940 Å; Yb^{+++} 9500 Å i.p.v. 9455 Å — zijn verklaarbaar. Het is jammer, dat men de nitraten gemeten heeft in plaats van de chloriden, welker absorptie veel minder van de concentratie afhangt. De opgegeven

transmissiekrommen leenen zich niet goed voor omrekening tot extinctiecurven, waarvan wij derhalve hebben afgezien.

Merkwaardig is de continue absorptie in het violet, bij Ho^{+++} en zelfs bij La^{+++} , Ce^{+++} en Gd^{+++} . Wij hebben dergelijke ervaringen opgedaan, maar wij zijn nog niet geheel overtuigd van de realiteit van deze absorptie, welke door vrij laag liggende aangeslagen toestanden zou worden veroorzaakt.

Op grond van de volkomen identieke $YbCl_3$ - en $Yb(NO_3)_3$ -banden bij de door ons gebezigde hoge concentratie vermoedden wij reeds de geldigheid van de wet van Beer in dit geval, hetwelk door de metingen van Rodden bevestigd wordt.

Nog één woord over de bereikte gevoeligheid. Rodden vermeldt een gevoeligheidsgrens voor Pr^{+++} ($\lambda = 4440 \text{ \AA}$) van $1 \text{ mg}/6 \text{ cm}^3$. In onze capillair-cuvetten van $0,5 \text{ cm}^3$ inhoud is de waarnemingsgrens (bij 5% absorptie, een behoorlijk hoge waarde) slechts $0,1 \text{ mg Pr}$.

De golflengten van onze maxima hebben wij steeds vergeleken met die van Prandtl en Scheiner⁴⁸). Daar deze auteurs niet verder dan 7000 \AA hebben gemeten, hebben wij de infrarode maxima met de waarden volgens andere onderzoekers vergeleken (tabel VI); de afwijkingen worden veroorzaakt door de veelal onnauwkeurige golflengte-meting in het infrarood en door den verschillenden chemischen verbindingsvorm. Metingen over den vorm van de infrarode extinctiekrommen troffen wij, behalve in het reeds genoemde artikel van Jones en Guy, nergens aan.

TABEL VI.
Vergelijking van de ultrarode maxima.

Ion	Auteur	Verbinding	λ_{\max}					
Pr+++	Frey mann en Takvorian (19) Gobrecht (21) Hoogschagen Hoogschagen	PrCl ₃ 4 à 8 mol.	10182					
		Pr ₂ (SO ₄) ₃ . 8 H ₂ O; — 180° C. PrCl ₃ en Pr(NO ₃) ₃ 0,169 mol. PrCl ₃ en Pr(NO ₃) ₃ 1,40 mol.	≈ 10300 10200 10170					
Nd+++	Frey mann en Takvorian (19) Jones en Guy (35) Radoitchitch (50) Lueg (41) Gobrecht (21) Hoogschagen	NdCl ₃ 2 à 0,5 mol.	—	—	—	—	8660	8891
		NdCl ₃ 0,133 mol. Nd(C ₂ H ₅ SO ₄) ₃ 0,667 mol. NdCl ₃ in C ₂ H ₅ OH Nd ₂ (SO ₄) ₃ . 8 H ₂ O; — 180° C. NdCl ₃ en Nd(NO ₃) ₃ 0,171 mol.	7360 — — 7353 7320	— — 7440 7414 7400	7930 — 7920 7939 7940	— — — 8033	— — — 8010	8700 8630 8625 8645 8665
Sm+++	Frey mann en Takvorian (19) Radoitchitch (50) Gobrecht (21) Rosenthal (54) Hoogschagen	SmCl ₃ 0,5 mol.	9508	10869				
		Sm(C ₂ H ₅ SO ₄) ₃ 0,667 mol. Sm ₂ (SO ₄) ₃ . 8 H ₂ O; — 180° C. Sm ₂ O ₃ in boraxparel SmCl ₃ en Sm(NO ₃) ₃ 0,283 mol.	9486 9450 9400 9490	10879 10800—10870 10750 10870				
Dy+++	Frey mann en Takvorian (19) Gobrecht (21) Rosa (53) Gobrecht (23) Rosenthal (54) Hoogschagen	DyCl ₃ 1/32 mol.	—	—	9090	11054		
		Dy ₂ (SO ₄) ₃ . 8 H ₂ O; — 180° C. Dy ₂ (SO ₄) ₃ . 8 H ₂ O; — 180° C. Dy ₂ O ₃ in boraxparel Dy ₂ O ₃ in boraxparel DyCl ₃ en Dy(NO ₃) ₃ 0,509 mol.	7580 7580 — 7850 7580	8080 8100 — 8800 8055	9100 9100 9800 9800 9090	10900—11200 — 10900 10700 11035		
Ho+++	Frey mann en Takvorian (19) Gobrecht (21) Gobrecht (23) Hoogschagen	HoCl ₃ 4 mol.	8930					
		Ho ₂ (SO ₄) ₃ . 8 H ₂ O; — 180° C. Ho ₂ O ₃ in boraxparel HoCl ₃ 0,22 mol.	8890—8940 8930 ≈ 8910					
Tu+++	Gobrecht (22) Rosenthal (54) Hoogschagen	Tu ₂ (SO ₄) ₃ . 8 H ₂ O; — 180° C. Tu ₂ O ₃ in boraxparel TuCl ₃ 0,034 mol.	7840 7850 7780					
Yb+++	Frey mann en Takvorian (19) Gobrecht (24) Gobrecht (23) Rosenthal (54) Hoogschagen	YbCl ₃ in H ₂ O	9400	9740				
		Yb ₂ (SO ₄) ₃ . 8 H ₂ O Yb ₂ O ₃ in boraxparel Yb ₂ O ₃ in boraxparel YbCl ₃ en Yb(NO ₃) ₃ 0,884 mol.	— — — 9455	9700 9700 9720 9735				

HOOFDSTUK III.

Theoretische beschouwingen.

§ 13. *De invloed van den brekingsindex op den extinctiecoëfficiënt en de formule voor de oscillatorensterkte.*

Alvorens de formules voor de theoretische intensiteit van de absorptiebanden op te geven, zullen wij den invloed van den brekingsindex van het milieu nagaan. De oscillatorensterkte wordt namelijk o.a. bepaald door de sterkte van het electromagnetische veld, en wel de sterkte in de oplossingen ter plaatse van het ion.

De vergelijkingen voor een vlakke lichtgolf in een medium kunnen geschreven worden als:

$$E_y = A \sqrt{\mu} \exp \left\{ i\omega \left(t - \frac{\sqrt{\varepsilon\mu}}{c} x \right) \right\}$$

$$H_z = A \sqrt{\varepsilon} \exp \left\{ i\omega \left(t - \frac{\sqrt{\varepsilon\mu}}{c} x \right) \right\},$$

waarin in het algemeene geval ε en μ complex zijn.

Niet dit veld werkt op het absorbeerende deeltje, maar het lokale veld:

$$E_l = \frac{\varepsilon + 2}{3} E_y$$

$$H_l = \frac{\mu + 2}{3} H_z.$$

Indien de absorbeerende deeltjes mogen worden beschouwd als elektrische dipolen, dan is de door de stof geabsorbeerde energie:

$$W = \beta \overline{E_l^2} = \beta \frac{(\varepsilon + 2)^2}{9} \cdot \frac{1}{2} \mu A^2 \dots \dots \dots (24)$$

voor $x = 0$. (β is onafhankelijk van ε en μ .)

De energiestroom S in de oplossing volgt de wet van Lambert:

$$S = S_0 e^{-kx}, \text{ dus: } W = - \left(\frac{dS}{dx} \right)_0 = S_0 k.$$

Nu is:

$$S_0 = \frac{c}{4\pi} \overline{E_y H_z} = \frac{c}{8\pi} \sqrt{\varepsilon \mu} A^2,$$

zoodat uit de twee vergelijkingen voor W volgt:

$$k = \frac{(\varepsilon + 2)^2}{9} \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \frac{4\pi}{c} \beta.$$

Om de door ons gemeten $\int kdv$ te corrigeren voor den brekingsindex van de middenstof, zouden wij voor het geval van elektrische-dipoolovergangen moeten deelen door den factor $(\varepsilon + 2)^2 \sqrt{\mu} : 9 \sqrt{\varepsilon} = 1,19$ (voor water is; $\sqrt{\varepsilon} = n = 1,33$).

Voor een magnetischen dipoolovergang vinden wij den factor door ε en μ te verwisselen, dus: $(\mu + 2)^2 \sqrt{\varepsilon} : 9 \sqrt{\mu} = 1,33$.

Electrische quadrupolen onderscheiden zich van electrische dipolen, doordat zij door den gradient van de veldsterkte worden aangeslagen i.p.v. door de veldsterkte. Derhalve komt er in (24) een extra factor $\left(\frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon \mu} \right)^2$ bij, dus wordt de factor: $(\varepsilon + 2)^2 \mu \sqrt{\varepsilon \mu} : 9 = 2,10$. Deze factor, welke het meest van 1 afwijkt, is voor ons van geen belang, omdat wij zullen zien, dat deze soort overgangen volgens theoretische overwegingen door te kleine intensiteit ver buiten ons meetbereik vallen.

Voor de ongecorrigeerde extinctiecoëfficiënten geldt volgens een opmerking van Prof. Dr. R. Kronig een somregel. Deze kan worden afgeleid uit de Kramers-Kronig-relatie³⁹):

$$\chi'(\omega_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \chi''(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega + C. \quad \dots \quad (25)$$

Kiezen wij voor de grootheid $\chi' - i\chi''$ de complexe brekingsindex $n - i\kappa$ van licht in een middenstof, dan wordt (25); wegens $\kappa = \frac{kc}{2\omega}$:

$$n(\omega_0) - n(\infty) = \frac{c}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{k(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad \dots \quad (26)$$

Nemen wij nu ω_0 zeer groot, grooter dan elke frequentie waarbij

absorptie plaats vindt, dan mag in den noemer van (26) ω tegenover ω_0 verwaarloosd worden en verkrijgen wij de relatie:

$$n(\omega_0) - 1 = -\frac{c}{\pi\omega_0^2} \int_0^{\infty} k(\omega) d\omega.$$

Voor deze hooge frequenties gedragen zich de electronen als vrij en wordt:

$$n(\omega_0) - 1 = -\frac{2\pi e^2}{m\omega_0^2} N_{\text{tot}},$$

de bekende formule voor den brekingsindex van röntgenstralen (N_{tot} = totale aantal electronen per volume-eenheid).

De somregel luidt dus:

$$\frac{mc}{2\pi^2 e^2} \int_0^{\infty} k(\omega) d\omega = N_{\text{tot}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

Omdat wij steeds de extinctie van onze oplossingen vergeleken hebben met die van zuiver water, is hier N_{tot} de concentratie van de electronen van de zeldzame-aarde-zouten (in een 1-molaire oplossing).

Voor de door ons gemeten k geldt dus een somregel, en dit is één van de redenen, dat wij onze experimenteele resultaten niet voor den brekingsindex gecorrigeerd hebben. Een andere reden is de onbekendheid van het karakter van den overgang. Hoewel, zooals later blijkt, de elektrische-dipool-overgangen sterk overwegen, zijn ook magnetische-dipool-overgangen, en overgangen met gemengd karakter waargenomen. Tenslotte zijn de formules voor het lokale veld onzeker (ϵ en μ gelden bij definitie voor de stof als geheel).

De sterkte van een absorptieband drukken wij uit in de oscillatorensterkte, het aantal klassieke dispersie-electronen per ion. Deze is (vergelijk (27)):

$$f = \frac{1000}{N} \cdot \frac{mc}{2\pi^2 e^2} \int_{\text{band}} k(\omega) d\omega = \frac{1000}{N} \cdot \frac{mc^2}{\pi e^2} \int_{\text{band}} k(\nu/c) d(\nu/c).$$

N = getal van Avogadro.

Vullen wij de volgende waarden van de natuurconstanten ²⁶⁾ in:

$$N = 6,023 \cdot 10^{23} / \text{g mol}; \quad e = 4,803 \cdot 10^{-10} \text{ e.s.e.};$$

$$m = 9,11 \cdot 10^{-28} \text{ g} \quad \text{en} \quad c = 2,998 \cdot 10^{10} \text{ cm/sec.}$$

dan verkrijgen wij de formule:

$$f = 1.88 \cdot 10^{-9} \int_{\text{band}} k(\nu/c) d(\nu/c), \quad (28)$$

die wij in § 11 voor de berekening van de oscillatorensterkten hebben gebruikt.

§ 14. *Het karakter van de overgangen.*

De volgende beschouwingen zijn gebaseerd op een fundamenteel artikel van Van Vleck⁶²⁾, die van de interpretatie van de spectra van de zeldzame aarden een algemeen overzicht heeft gegeven. Zijn beschouwingen zijn aangevuld door Broer^{*}), Gorter en Hoogschagen⁶⁾; in het bijzonder zijn de intensiteitsschattingen herzien.

Het grondniveau van het ion van een zeldzame aarde met $54 + x$ electronen behoort tot de configuratie $4f^x 5s^2 5p^6$ of korter $4f^x$. Het bewijs voor het bestaan van een onvoltooide binnenschil berust op de volgende punten:

1. chemisch: alle zeldzame aarden gelijken in chemische eigenschappen zeer sterk op elkaar, ze zijn alle driewaardig en vertoonen verder weinig verschillende eigenschappen, hetgeen ook de moeilijke onderlinge scheiding veroorzaakt. De buitenzijde van het ion zal dus steeds op dezelfde wijze opgebouwd zijn;
2. magnetisch: alle zeldzame aarden vertoonen een sterk paramagnetisme, hetgeen wijst op de onvoltooide electronenschil;
3. spectroscopisch: Lang⁴⁰⁾ heeft bewezen, dat de grondtoestand van het vrije Ce^{+++} een $4f$ -electron bevat. Voorts laat fig. 20 duidelijk een symmetrie zien in de absorptiespectra van ionen die even ver van het middenion Gd^{+++} staan. Deze symmetrie staat in verband met de geleidelijke bezetting van de $4f$ -schil.

Men neemt nu algemeen aan, dat de scherpe banden in en nabij het zichtbaar gebied, die deze ionen in absorptie en fluorescentie vertoonen, ontstaan door electronenovergangen binnen de $4f$ -schil,

^{*}) Wij zijn zeer erkentelijk voor de aangename discussies over deze theoretische kwesties, gevoerd met den Heer Dr. L. J. F. Broer.

dus zonder verandering van de configuratie. Als voornaamste argumenten voor deze hypothese noemen wij:

1. de banden zijn relatief smal, waaruit de afscherming van het betreffende electron, zoowel in het begin- als in het eindniveau, volgt. In het verre ultraviolet treden daarentegen breede banden op, die verklaard dienen te worden als overgangen naar meer naar buiten gelegen niveau's (b.v. $5d$), welke uiteraard sterk door de omgeving gestoord worden. In verband met latere beschouwingen vermelden wij hier nog, dat de afstand tusschen het grondniveau en het laagste, aangeslagen niveau ongeveer 50000 cm^{-1} bedraagt, in overeenstemming ook met de resultaten van L a n g⁴⁰⁾ voor het vrije *Ce IV*;

2. de golflengte is vrijwel constant voor een bepaald ion in verschillende oplosmiddelen of verschillende zouten; dit bewijst weer de sterke afscherming in den hoogereren toestand, zoowel als in den grondtoestand;

3. de kleine oscillatorensterkten (van de orde van 10^{-6}). De overgangen binnen één configuratie zijn verboden overgangen voor elektrische dipolen, waardoor de geringe intensiteit verklaard wordt;

4. de absorptiespectra van *Pr*⁵⁸⁾-, *Tu*¹⁾- en *Yb*²⁴⁾-zouten kunnen op grond van de genoemde hypothese bevredigend verklaard worden.

In de ionen van de zeldzame aarden ligt de $4f$ -schil tamelijk diep. De effectieve kernlading Z_{eff} is dus groot; dit heeft twee belangrijke gevolgen: 1. een kleine straal van de $4f$ -schil en 2. een sterke spinbaan-koppeling. De afschermingsconstanten zijn bepaald uit de multipletsplitsingen van de grondniveau's door G o b r e c h t²³⁾ en uit magnetische gegevens door V a n V l e c k⁶¹⁾ en F r a n k¹⁴⁾. Voor alle ionen van de groep heeft men een waarde van ongeveer 33 gevonden, dus de effectieve kernlading neemt toe van ong. 25 voor *Ce*⁺⁺⁺ tot 37 voor *Yb*⁺⁺⁺.

Aangezien voor waterstofachtige $4f$ -golffuncties geldt:

$$\bar{r}^2 = \frac{360 a^2}{Z_{\text{eff}}^2}$$

(a is de straal van de eerste bohrbaan in het waterstofatoom), berekenen wij voor *Ce*⁺⁺⁺: $\sqrt{\bar{r}^2} = 0,40 \text{ \AA}$ en voor *Yb*⁺⁺⁺: $0,27 \text{ \AA}$.

Van Vleck⁶²⁾ neemt de waarde $1,5 \text{ \AA}$ aan, welke zelfs belangrijk grooter is dan de straal van het geheele ion. Deze waarde is gebaseerd op de bindingsenergie van het $4f$ -electron in Ce^{+++} met behulp van een waterstofachtige golffunctie. Deze berekeningswijze verwerpen wij, daar ze te veel waarde hecht aan de buitenste gebieden van het ion. De bovengenoemde afschermingsconstanten zijn gebaseerd op de spin-baan-koppeling en zijn dus een maat voor de r^{-3} . Het kan zijn, dat hierbij op de binnenste gebieden te sterk den nadruk is gelegd; om hieraan tegemoet te komen hebben wij in onze berekeningen als gemiddelden straal van de $4f$ -schil $r_0 = 0,5 \text{ \AA}$ genomen. De waarde voor den straal zullen wij noodig hebben voor onze intensiteitsschattingen.

De oplossingen van een zeldzame aarde vertoonen absorptiebanden met een breedte van eenige honderden cm^{-1} . Op dezelfde plaats hebben de vaste zouten lijngroepen, eveneens met een onderlingen afstand binnen een groep van de orde van 100 cm^{-1} , waarbij het splitsingspatroon afhankelijk is van de soort van verbinding. De lijngroepen (of banden) dienen te worden verklaard door de overgangen tusschen twee niveau's van het ion, terwijl de splitsing in de groepen of de verbreeding van de banden een gevolg is van een inwendig Stark-effect, veroorzaakt door het kristalveld (hoewel voor oplossingen niet geheel correct, zullen wij deze uitdrukking in het vervolg blijven gebruiken). Als gevolg van de kleine afmetingen van de $4f$ -schil en de sterke afscherming door de buitenste schillen zijn de matrixelementen van de energie ten gevolge van het bestaan van de kristalpotentialaal betrekkelijk klein, niet meer dan omstreeks 200 cm^{-1} , hetgeen klopt met de genoemde breedten van de absorptiebanden (of lijngroepen).

Nu bedraagt de spin-baan-koppeling, die door G o b r e c h t voor de grondniveau's bepaald is en die berekend is door B e t h e en S p e d d i n g^{1) 58)} voor Pr^{+++} en Tu^{+++} , tot omstreeks duizend cm^{-1} , hetgeen groot is vergeleken met de splitsing door het kristalveld, en niet zeer klein is ten opzichte van den afstand tusschen de multipletten. Het quantumgetal J zal dus zijn beteekenis behouden, maar de quantumgetallen L en S zullen van weinig beteekenis zijn. Wij kunnen derhalve sterke intercombinatielijnen verwachten. De classificatie van de niveau's volgens de regels van H u n d heeft geen exacte beteekenis meer. Gelukkig is het bekend uit magnetische

gegevens, dat de J en g van het grondniveau in ieder geval waarden bezitten, die overeenkomen met berekeningen volgens de regels van Hund²⁵⁾ 61); zoodat wat deze betreft de Russell-Saunders-koppeling dicht benaderd wordt. Dit feit is natuurlijk zeer dienstig voor de interpretatie van de absorptiespectra. Volledigheidshalve vermelden wij deze grondniveau's:

Ce^{+++} : ${}^2F_{5/2}$; Pr^{+++} : 3H_4 ; Nd^{+++} : ${}^4I_{1/2}$; Sm^{+++} : ${}^6H_{5/2}$; Eu^{+++} : 7F_0 ; Gd^{+++} : ${}^8S_{7/2}$; Tb^{+++} : 7F_6 ; Dy^{+++} : ${}^6H_{5/2}$; Ho^{+++} : 5I_8 ; Er^{+++} : ${}^4I_{15/2}$; Tu^{+++} : 3H_6 ; Yb^{+++} : ${}^2F_{7/2}$.

Van de absorptiespectra zijn alleen die van Pr^{+++} , Tu^{+++} en Yb^{+++} geanalyseerd.

De genoemde $4f^x$ -configuraties hebben een oneven of even pariteit naar gelang x oneven of even is. Bij de door ons beschouwde overgangen blijft de configuratie, dus de pariteit, dezelfde; deze overgangen zijn derhalve voor elektrische dipolen verboden door den selectieregel van Laporte. Volgens Van Vleck⁶²⁾ zijn er drie mogelijkheden voor de verklaring van de absorptiebanden:

1. elektrische-quadrupool-absorptie,
2. magnetische-dipool-absorptie,
3. elektrische-dipool-absorptie als gevolg van storingen door het kristalveld.

Natuurlijk zijn ook overgangen met een gemengd karakter mogelijk.

In de volgende §§ zullen wij de waarschijnlijkheid van de drie alternatieven toetsen op grond van intensiteitsberekeningen. De intensiteiten van de banden hebben wij steeds uitgedrukt door middel van de oscillatorensterkten f . De uit onze waarnemingen berekende f is voor elektrische-quadrupool-absorptie:

$$f = \frac{4\pi^4 m}{5he^2 c^2} \nu^3 \frac{Q^2}{2J+1} \cdot \frac{n(n^2+2)^2}{9}; \dots \quad (29)$$

voor magnetische-dipool-absorptie:

$$f = \frac{8\pi^2 m}{3he^2} \nu \frac{M^2}{2J+1} \cdot n. \dots \quad (30)$$

en voor elektrische-dipool-absorptie:

$$f = \frac{8\pi^2 m}{3he^2} \nu \frac{P^2}{2J+1} \cdot \frac{(n^2+2)^2}{9n} \dots \quad (31)$$

Onder Q^2 , M^2 en P^2 verstaan wij de som van de matrixelementen voor de quadrupool- en dipool-overgangen tusschen begin- en eind-niveau. De sommatie dient uitgestrekt te worden over alle coördinaatrichtingen en over alle componenten van de beide niveau's, hoewel de overgang slechts tusschen één stel componenten plaats vindt. De factor $1/2J+1$ brengt het statistisch gewicht van het begin-niveau in rekening. Formule (29) heeft nog den in § 13 genoemden extrafactor $\left(\frac{\omega}{c}\right)^2$. De laatste factoren zijn de in dezelfde § afgeleide correctiefactoren voor den invloed van den brekingsindex op de gemeten oscillatorensterkte; deze factoren bedragen voor onze verdunde oplossingen in water, zooals gezegd, resp. 2,10; 1,33 en 1,19.

Teneinde de resultaten van Van Vleck met de onze te vergelijken merken wij nog op, dat Van Vleck de einsteincoëfficiënt van spontane-emissie-waarschijnlijkheid A geeft, die met de door ons beschouwde oscillatorensterkte f samenhangt volgens de formule:

$$A = \frac{8\pi^2 e^2}{mc^3} \nu^2 f,$$

dus bijv. voor $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ is $A = 270 \cdot 10^6 f \text{ sec}^{-1}$.

§ 15. *Electrische-quadrupool-absorptie.*

Rubino wicz⁵⁶⁾ heeft formules voor de matrixelementen van deze soort absorptie gegeven, welke alleen voor één-electronen-spectra min of meer gemakkelijk te overzien zijn. In het algemeen kan men wel schatten, dat (vergel. Van Vleck):

$$\frac{Q^2}{2J+1} \approx \frac{e^2 r_0^4}{100} \approx 10^{-54} \text{ c. g. s. eenheden.}$$

Als we weer als normale waarde $\nu = 6 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ stellen, dan wordt de oscillatorensterkte volgens (29): $f \approx 2 \cdot 10^{-11}$. Deze waarde ligt ver beneden de kleinste met onze methode gemeten oscillatorensterkte ($4 \cdot 10^{-9}$). Wij komen dus tot de conclusie, dat de electrische quadrupool-absorptie de door ons beschouwde absorptiebanden niet kan verklaren.

Van Vleck verwerpt deze verklaringsmogelijkheid niet. Hij vindt een hoogere waarde voor f , n.l. $1,5 \cdot 10^{-8}$, gedeeltelijk door zijn klaarblijkelijk te groote waarde voor r_0 (veroorzaakt een factor 100)

en verder door verwaarloozing van den factor voor het statistische gewicht (0,1). Aangezien hij niet over quantitative intensiteitsgegevens beschikte, achtte hij de quadrupool-absorptie van belang naast de andere mogelijkheden. Volgens onze resultaten liggen de f 's voor de meeste banden tusschen 10^{-5} en 10^{-7} , zoodat ook reeds met Van Vleck's schatting de quadrupool-absorptie slechts zwakke banden zou kunnen geven.

Een meer preciese berekening voor den infrarooden Yb^{+++} -band is in § 18 uitgevoerd; deze leidt tot een nog lagere intensiteit.

§ 16. *Magnetische-dipool-absorptie.*

Voor zuivere Russell-Saunders-koppeling luiden de selectieregels voor magnetische-dipool-absorptie:

$$\Delta S = 0; \quad \Delta L = 0; \quad |\Delta J| \leq 1.$$

De absorptie is dan beperkt tot overgangen binnen één multiplet, die in den regel te ver in het ultrarood liggen om waargenomen te kunnen worden, althans in onze oplossingen in water. Een uitzondering vormt de Yb^{+++} -band, dien wij in § 18 zullen bespreken.

Indien er spin-baan-koppeling optreedt, vermengen zich de niveau's van verschillende multipletten, maar met dezelfde J - (en M_J -) waarden, ongeacht de L en S (vergel. b.v. Condon en Shortley⁹), hfst. XI). De selectieregel voor J blijft alleen geldig. Wij kunnen nu twee gevallen onderscheiden: $\Delta J = 0$ en $\Delta J = \pm 1$. De matrixelementen voor $\Delta J = 0$ zijn bekend:

$$M^2 = 3 \sum M_z^2 = 3 g^2 \mu^2 \sum_{-J}^{+J} M_J^2 = g^2 \mu^2 J(J+1)(2J+1),$$

waarin g de landéfactor en μ het bohrmagneton is.

Voor de toepassing van deze formule moeten wij nog de complicatie beschouwen tengevolge van de onderlinge orthogonaliteit van de golffuncties. Indien de golffuncties van de niveau's A en B zijn:

$$\psi_{M_J, J}^A = (\psi_{M_J, J}^{0A} + a \psi_{M_J, J}^{0B}) (1 + a^2)^{-\frac{1}{2}}$$

$$\psi_{M_J, J}^B = (-a \psi_{M_J, J}^{0A} + \psi_{M_J, J}^{0B}) (1 + a^2)^{-\frac{1}{2}}$$

(de teekenwisseling wordt door de orthogonaliteit voorgeschreven; α is onafhankelijk van M_J), dan hebben wij de vergelijking:

$$M_z = \int \psi_{M_J, J}^A M_z \psi_{M_J, J}^B = \frac{\alpha}{1+\alpha^2} \left(- \int \psi_{M_J, J}^{0A} M_z \psi_{M_J, J}^{0A} + \int \psi_{M_J, J}^{0B} M_z \psi_{M_J, J}^{0B} \right) = \frac{\alpha}{1+\alpha^2} (g_B - g_A) \mu M_J.$$

Het effectieve moment is in dit geval:

$$\frac{M^2}{2J+1} = \frac{\alpha^2}{(1+\alpha^2)^2} (\Delta g)^2 J(J+1) \mu^2. \quad \dots (32)$$

Als gevolg van de orthogonaliteit treedt alleen het verschil tussen de g -factoren op.

Door substitutie van (32) in (30) vinden wij tenslotte:

$$f = 1,8 \cdot 10^{-21} \nu \alpha^2 (\Delta g)^2 J(J+1), \quad \dots (33)$$

indien wij den normeeringsfactor $(1 + \alpha^2)^2$ verwaarloozen.

Dus: de magnetische-dipool-absorptie voor het geval $\Delta J = 0$ hangt af van den factor $(\Delta g)^2 J(J+1)$. Deze factor is groot, indien J groot is en het verschil in L voor de beide niveau's groot is; dit laatste verhoogt Δg en vereischt een groote multipliciteit. Als een gemiddelde waarde van α kunnen wij $\alpha = \frac{1}{10}$ stellen, n.l. de verhouding van de breedte van de multipletten tot het interval tussen deze (vergel. Van Vleck). Nemen wij verder als gemiddelden: $\nu = 6 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$, $\Delta g = \frac{1}{4}$, $J = 4$, dan verkrijgen wij uit (33):

$$f \approx 1 \cdot 10^{-8}.$$

Van Vleck geeft dezelfde waarde, maar deze overeenstemming is eenigszins toevallig, daar hij den factor $(\Delta g)^2 J(J+1)$ niet in aanmerking neemt. De factor is in ons gemiddeld geval omstreeks 1, maar kan in bepaalde gevallen belangrijk grotere waarden⁶⁾ aannemen.

In het tweede geval: $\Delta J = \pm 1$, kan de uitdrukking M^2 afgeleid worden uit een formule, die Brinkman³⁾ gegeven heeft voor de intensiteit van de spontane emissie:

$$M_{SLJ, SL(J+1)}^2 = \frac{(L+S+J+2)(L+S-J)(J+L-S+1)(J+S-L+1)}{4(J+1)} \mu^2 = A_{SLJ, SL(J+1)} \mu^2.$$

Voor overgangen tusschen verschillende multipletten komt hierbij nog de storingsfactor a^2 . Het is gemakkelijk in te zien, dat de orthogonaliteit in dit geval geen verdere beperkingen met zich meebrengt. Substitutie in (30) geeft nu:

$$f = 1,8 \cdot 10^{-21} \nu a^2 \frac{A_{SLJ,SL(J+1)}}{2J+1} \dots \dots (34)$$

De afhankelijkheid van J , L en S is vrij ingewikkeld, maar deze kan in een eenvoudigen, geometrischen vorm gebracht worden. Heeft men een driehoek met de zijden $a = S + \frac{1}{2}$, $b = L + \frac{1}{2}$ en $c = J + 1$ (aangezien S , L en J een driehoek kunnen vormen, is dit met a , b , c a fortiori mogelijk), dan is:

$$A_{SLJ,SL(J+1)} = h_c^2 \cdot c \quad (h_c = \text{de hoogtelijn op de zijde } c).$$

(Deze betrekking is ook met het vectormodel eenvoudig af te leiden.)

Dus:

$$\frac{A_{SLJ,SL(J+1)}}{2J+1} = \frac{1}{2} h_c^2 \frac{J+1}{J+1/2}$$

$$\text{of: } f = 1,8 \cdot 10^{-21} \nu a^2 \cdot \frac{1}{2} h_c^2 \frac{J+1}{J+1/2} \dots \dots (35)$$

Groote waarden van den laatsten factor kunnen wij alleen verkrijgen, indien althans L en S groot zijn. Maar ook dan is $M^2 = 0$, als b.v. $J = L + S$. Ruwweg is de factor evenredig met J^2 ; wij vinden derhalve dezelfde orde van grootte voor (35) als voor (33), dus $\approx 10^{-8}$. Door het ontbreken van den kleinen factor $(\Delta g)^2$ in het geval $\Delta J = \pm 1$ zal de oscillatorensterkte grooter kunnen zijn dan voor $\Delta J = 0$.

In verband met de waargenomen intensiteiten moeten wij concluderen, dat alleen onder gunstige omstandigheden magnetische-dipoolbanden kunnen optreden en dat de kans voor het geval $\Delta J = \pm 1$ iets grooter zal zijn. In de volgende §§ zullen wij nog eenige numerieke voorbeelden geven. Daar de elektrische-dipool-absorptie veel sterker is (§ 17), maar deze bij intercombinatie-bandens verzwakt is, behoeven wij alleen bij de laatste naar magnetische-dipool-overgangen te zoeken.

Men zou zich kunnen afvragen, of verboden magnetische-dipoolbanden zichtbaar kunnen worden door den invloed van het storend kristalveld, evenals dit met de verboden elektrische-dipoolbanden

het geval is. Een schatting leert, dat de intensiteit in dit geval nogmaals met een factor van de orde van 10^{-2} verzwakt wordt, zoodat alleen in bijzondere gevallen deze banden waargenomen zullen kunnen worden.

§ 17. *Electrische-dipool-absorptie.*

De niveau's van de $4f^*$ -configuratie van het ion van een zeldzame aarde hebben alle dezelfde pariteit, n.l. even of oneven, naar gelang x even of oneven is. Electrische-dipool-overgangen in de vrije ionen zijn derhalve verboden door den selectieregel van L a p o r t e. Door het kristalveld worden de golffuncties gestoord en verliest de even-oneven classificatie haar absolute geldigheid, zoodat de overgangen mogelijk worden.

Veronderstellen wij eerst, dat de kern in rust is en leggen wij hierin het centrum van een coördinatenstelsel, dan kunnen wij de electrische kristalpotentiaal ontwikkelen:

$$V_{\text{kristal}} = V_{\text{hol}} + V_{\text{hem}}.$$

$$V_{\text{hol}} = (A_2 x^2 + B_2 xy + C_2 y^2 + \dots) + (A_4 x^4 + B_4 x^3 y + \dots) + \dots$$

$$V_{\text{hem}} = (A_3 x^3 + B_3 x^2 y + \dots) + (A_5 x^5 + \dots) + \dots$$

De lineaire termen vallen weg als de kern in rust verkeert (bij een octaëdrisch symmetrisch veld vallen ook de kwadratische en de kubische termen weg; deze velden zijn niet te verwachten in oplossingen). Het holoëdrische veld veroorzaakt door het S t a r k-effect een splitsing van de niveau's, dus tot lijnengroepen in een kristal, en tot banden in een oplossing, wegens het fluctueerend karakter van het veld. De matrixelementen van de kristalpotentiaal zullen wij met een accent aangeven. Nu volgt uit de spectroscopisch waargenomen breedten dat V_{hol} van de orde van 100 cm^{-1} is; tot dezelfde schatting komt men op grond van magnetische gegevens.

Het hemiëdrische veld kan geen splitsing geven, omdat de diagonaalelementen van de potentiaal om symmetrie-redenen wegvallen. V_{hem} veroorzaakt echter een koppeling tusschen even en oneven niveau's en verzacht daardoor den verbodsregel van L a p o r t e. Wegens het ontbreken van de splitsing is het moeilijk V'_{hem} te schatten. Het is plausibel dat dit veld zwakker is dan dat van V_{hol} en

Van Vleck schat derhalve $V'_{\text{hem}} = \frac{1}{10} V'_{\text{hol}} = 10 \text{ cm}^{-1}$ voor kristallen. Nu is in een oplossing V_{hem} ongetwijfeld sterker en wij zullen daarom in het volgende $V'_{\text{hem}} = 20 \text{ cm}^{-1}$ stellen.

Behalve deze „statische” overgangen van het rustend ion, kunnen ook de thermische trillingen van het ion ten opzichte van de naburige deeltjes — in de eerste plaats de watermoleculen van den hydratiemantel — overgangen teweeg brengen, aangezien door de trillingen het ion in een fluctueerend electricch veld komt. Evenals hierboven voor V_{hem} is vermeld, maakt dit veld verboden overgangen mogelijk. Wij zullen deze soort overgangen „vibratie”-overgangen noemen. Van Vleck bewijst, dat de orde van grootte van de lineaire termen is:

$$V_{\text{vib}} = \frac{R}{r_0} V_{\text{hol}},$$

waarin R de amplitude van de trilling is, welke hij schat op $0,05 \text{ \AA}$. Zoo komen wij op $V_{\text{vib}} = \frac{1}{10} V_{\text{hol}}$ en als wij voor de matrixelementen eenvoudigheidshalve hetzelfde aannemen, wordt $V'_{\text{vib}} = 10 \text{ cm}^{-1}$.

Door de kristalpotentiaal $V_{\text{hem}} + V_{\text{vib}}$ treedt dus een koppeling op tusschen niveau's van ongelijke pariteit. Laten p en q niveau's zijn van de $4f^x$ -configuratie en r een aangeslagen niveau van tegengestelde pariteit, dan kunnen wij schrijven:

$$\begin{aligned}\psi_p &= \psi_p^0 + a \psi_r^0 \\ \psi_q &= \psi_q^0 + b \psi_r^0,\end{aligned}$$

waarin de index 0 de golffuncties voor het vrije ion aangeeft. Volgens de storingstheorie is:

$$a = -\frac{\int \psi_r^0 V \psi_p^0 d\tau}{h\nu_{pr}} = -\frac{V'_{rp}}{h\nu_{pr}} \text{ en } b = -\frac{\int \psi_r^0 V \psi_q^0 d\tau}{h\nu_{qr}} = -\frac{V'_{rq}}{h\nu_{qr}},$$

waarbij $V = V_{\text{hem}} + V_{\text{vib}}$. Het matrixelement voor electriche-dipool-straling is:

$$P_{pq} = \int \psi_p e x \psi_q d\tau = b \int \psi_p^0 e x \psi_r^0 d\tau + a \int \psi_r^0 e x \psi_q^0 d\tau,$$

dus:

$$P_{pq} = -\sum_r \left(P_{pr} \frac{V'_{rq}}{h\nu_{qr}} + P_{qr} \frac{V'_{rp}}{h\nu_{pr}} \right), \dots (36)$$

waarbij moet worden gesommeerd over alle subniveau's r met tegengestelde pariteit van p en q . Tenslotte wordt de totale intensiteit gevonden uit:

$$P^2 = \sum_p \sum_q P_{pq}^2 = \sum_p \sum_q \sum_r \left(P_{pr} \frac{V'_{rq}}{h\nu_{qr}} + P_{qr} \frac{V'_{rp}}{h\nu_{pr}} \right)^2, \quad (37)$$

welke sommatie over alle subniveau's van het begin- en het eindniveau en over alle coördinaatrichtingen dient te worden uitgestrekt.

De numerieke uitwerking van vergel. (37) stuit op groote bezwaren van theoretischen en experimenteelen aard. Een eenvoudige schatting kunnen wij als volgt maken: In (37) komen na uitwerking zeer vele dubbele producten voor, die wij wegens de optredende teekenverschillen in totaal verwaarloozen mogen ten opzichte van de kwadratische termen. Het is duidelijk, dat de laagste aangeslagen toestanden verreweg de grootste bijdragen zullen leveren en wij zullen ons tot deze kunnen beperken; volgens de ultraviolette absorptie-spectra liggen de corresponderende banden bij 50.000 cm^{-1} , welke waarde wij voor alle noemers $h\nu_{pr}$ zullen gebruiken. Lastiger is de bepaling van de V' ; hoewel de genoemde grootten van V'_{hem} en V'_{vib} geenszins zeker zijn, zullen wij bij gebrek aan beter deze waarden aanhouden. De quotienten in (37) kunnen wij nu als gemeenschappelijke factor buiten het somteken brengen. Er rest nog de bepaling van de $\sum(P_{pr}^2 + P_{qr}^2)$. De bijbehorende overgangen zijn niet verboden, en de intensiteiten van de ultraviolette banden zijn derhalve relatief groot. Hoewel juiste experimenteële gegevens ontbreken, kunnen wij als benadering voor de orde van grootte van de oscillatorsterkte de waarde 1 aannemen. Wij krijgen zoo, als sterkte van de elektrische-dipool-bandens:

$$f = 2 \left\{ \left(\frac{V_{\text{hem}}}{h\nu} \right)^2 + \left(\frac{V_{\text{vib}}}{h\nu} \right)^2 \right\} = 2 \left\{ \left(\frac{20}{50000} \right)^2 + \left(\frac{10}{50000} \right)^2 \right\} = 0,4 \cdot 10^{-6}$$

(de vergrooting van den factor ν in (31), en het verschil van ν_{pr} en ν_{qr} blijken elkaar vrijwel te compenseren; voor een verfijning van onze globale berekening zie ⁵). De orde van grootte komt dus overeen met die van de waargenomen intensiteiten van de middelmatig sterke banden. Als verhouding van de statische tot de vibratie-overgangen vinden wij dus:

$$\frac{V_{\text{hem}}'^2}{V_{\text{vib}}'^2} = \frac{20^2}{10^2} = 4.$$

Nauwkeuriger beschouwd, zien wij dat in (37) verscheidene matrixelementen zullen wegvallen door de selectieregels. De matrixelementen van V_{hem} kunnen alleen voorkomen als: $|\Delta J| \leq 3$ en $|\Delta L| \leq 3$, terwijl die van V_{vib} zijn beperkt tot: $|\Delta J| \leq 1$ en $|\Delta L| \leq 1$. Voor de statische overgangen zijn er dus meer toegelaten tussen-toestanden r dan voor de vibratie-overgangen, zoodat de eerstgenoemde relatief nog sterker zijn en de laatste slechts een ondergeschikte rol zullen spelen, temeer daar deze altijd begeleid zullen zijn door de eerste (het omgekeerde is niet het geval). De selectieregels voor P_{pr} zijn dezelfde als voor V_{vib} , zoodat de sterkste elektrische-dipool-banden zijn beperkt tot de overgangen met:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S=0; |\Delta J| \leq 4; |\Delta L| \leq 4 \text{ voor statische overgangen en} \\ \Delta S=0; |\Delta J| \leq 2; |\Delta L| \leq 2 \text{ voor vibratie-overgangen.} \end{array} \right\} (38)$$

Met deze regels kan soms voor een bepaalden band de mogelijkheid van een vibratie-overgang uitgesloten worden (zie Pr^{+++}).

Er zijn voorts banden mogelijk met een grooteren sprong van J of L . In de eerste plaats kunnen de hogere termen in de reeksontwikkeling van de velden een rol spelen, in het bijzonder de termen van den 5en en 3en graad van resp. V_{hem} en V_{vib} . De intensiteit van deze banden is ong. $(r_0^2/d^2)^2 \approx 1/400$ van de sterkte van de gewone banden (d is de onderlinge afstand van de deeltjes). Verder kunnen tussen termen met verschillende J overgangen plaats vinden door het holoëdrische deel van het kristalveld; deze banden zullen verzwakt zijn in de verhouding $(V_{\text{hol}}/\xi J)^2$, d.w.z. omstreeks 10^{-2} à 10^{-4} (ξ is de spin-baan-koppelingsconstante, zie ⁵⁸).

De intercombinatiebanden $\Delta S \neq 0$ worden verzwakt door den factor α^2 , maar aangezien de spin-baan-koppeling vaak vrij sterk is, zullen deze niet zeer veel zwakker zijn dan de normale banden. Er bestaat voor de intercombinatie-overgangen geen eenvoudige beperkingsregel voor L en S , maar de selectieregels voor ΔJ blijven gelden, omdat de wisselwerking van de niveau's door de spin-baan-koppeling zich beperkt tot eenzelfde J .

De schattingen van Van Vleck zijn veel lager dan onze schattingen en de experimenteele resultaten. Zoo vindt hij voor de statische overgangen $f \approx 3 \cdot 10^{-9}$. Deze waarde is o.a. daarom te laag, omdat hij voor r een veel te hooge waarde aanneemt, en omdat hij kristallen

beschouwt, waarin V_{hem} kleiner is. Voor de vibratie-overgangen vindt Van Vleck de nog lagere waarde $f \approx 3 \cdot 10^{-10}$; het verschil met de statische overgangen wordt hier veroorzaakt door zijn te grooten straal r_0 , waardoor V_{vib} te klein wordt.

Na deze algemeene theoretische overwegingen zullen wij de spectra van de verschillende zeldzame aarden bespreken en trachten uit de intensiteiten het mogelijke karakter van de banden na te gaan.

§ 18. *De spectra van Yb^{+++} , Tu^{+++} en Pr^{+++} .*

Wij zullen deze spectra het eerst behandelen, daar ze de eenige zijn, die geanalyseerd zijn. De Tu^{+++} - en Pr^{+++} -spectra zijn analoog, daar ze resp. 12 en 2 electronen in de $4f$ -schil bevatten. Analoog met Yb^{+++} , met zijn 13 $4f$ -electronen is het Ce^{+++} , maar de absorptieband die analoog is met den eenigen scherp absorptieband van Yb^{+++} , zal door de kleinere effectieve kernlading te ver in het ultrarood liggen, om waargenomen te kunnen worden.

Yb^{+++} ; configuratie $4f^{13}$, grondniveau ${}^2F_{7/2}$.

Het absorptiespectrum bestaat uit slechts één band in het ultrarood (10000 cm^{-1}). Daar het eenige hoogere niveau van de configuratie het ${}^2F_{7/2}$ -niveau is, moet de band verklaard worden als een ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ -overgang (hierop heeft G o b r e c h t²⁴) het eerst gewezen); een merkwaardige overgang, waarbij alleen de spin van richting omkeert. Voor de oscillatorsterkte hebben wij de waarde $3,9 \cdot 10^{-6}$ gevonden.

In dit eenvoudig geval willen wij nog eens de intensiteit van den elektrische-quadrupool-overgang berekenen. Met een formule van C o n d o n en S h o r t l e y⁹⁾ vinden wij:

$$\frac{Q^2}{2J+1} = \frac{2}{105} e^2 \bar{r}^2.$$

Voor Yb^{+++} is \bar{r}^2 op $0,16 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ (zie § 14) te stellen, zoodat uit (29) volgt:

$$f = 4 \cdot 10^{-12}.$$

Dit bevestigt opnieuw, dat de elektrische quadrupolen voor de verklaring van de waargenomen spectra in het geheel niet van belang kunnen zijn.

Voor de berekening van de magnetische-dipool-absorptie hebben wij de uitdrukking $A_{\frac{1}{2}32\frac{1}{2}, \frac{1}{2}33\frac{1}{2}}$ nodig. Deze blijkt te zijn $\frac{2}{7}a$, dus geeft (34), daar $a = 1$:

$$f = 0,23 \cdot 10^{-6}.$$

Hieruit moeten wij besluiten, dat de band overwegend het karakter van een elektrische-dipool-overgang bezit.

Tu^{+++} ; configuratie $4f^{12}$, grondniveau 3H_6 .

De ligging van de niveau's van $4f^{12}$ is berekend door B e t h e en S p e d d i n g¹⁾ in behoorlijke overeenstemming met de experimentele gegevens. Deze analyse, tezamen met de door ons gemeten oscillatorensterkten, is in onderstaande tabel VII opgegeven.

TABEL VII.
Analyse van de absorptiebanden van Tu^{+++} .

Overgang	Golfgetal(in cm^{-1})	$10^6 f$
${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$	5600	—
3H_5	8300	—
3F_2	13000	2,0
3F_4	14500	3,2
3F_3		
1G_4	21500	0,5
1D_2		
1I_6	28000	≈ 30
3P_0	35000	—
3P_2	36000	—
3P_1	38000	—
1S_0	(57000)	—

Volgens de selectieregels moeten alle door ons gemeten banden bij elektrische-dipool-overgangen behooren, behalve de laatste. Deze band, ${}^3H_6 \rightarrow {}^1I_6$, heeft $\Delta J = 0$ en zou dus ook een magnetisch karakter kunnen hebben. Dit is na te gaan door de berekening van de f met behulp van (33). De landéfactor g voor 3H_6 is $7/6$ en voor 1I_6 is $g = 1$, dus $\Delta g = 1/6$, zoodat: $f = 1,8 \cdot 10^{-6} a^2$ of minstens een factor 10 te klein. De storingsfactor a , welke uit de seculaire vergelijkingen volgens S p e d d i n g⁵⁸⁾ berekend kan worden, blijkt daarbij te zijn 0,14, zoodat de oscillatorensterkte wordt: $f = 3,6 \cdot 10^{-8}$. De band moet dus eveneens een elektrische-dipool-band zijn.

De oscillatorensterkte $30 \cdot 10^{-6}$ is de grootste, die bij onze metingen is voorgekomen. Het verschil met normale banden valt nog sterker op, indien wij rekening houden met het intercombinatiekarakter. Volgens bovengenoemden storingsfactor $\alpha = 1/7$ heeft het 1I_6 slechts voor $\alpha^2 = 1/50^e$ deel een tripletkarakter, zoodat de intensiteit van ${}^3H_6 \rightarrow {}^1I_6$ eigenlijk correspondeert met een sterkte van ongeveer $750 \cdot 10^{-6}$ voor een overgang met $\Delta S = 0$, zooals wij gemakkelijk kunnen inzien. De laatste waarde nu, die wij de wezenlijke oscillatorensterkte zullen noemen, valt ver buiten het gewone gebied en buiten onze theoretische schatting in § 17.

De andere intercombinatieband verdient nauwelijks deze onderscheiding. Volgens de seculaire vergelijkingen zijn de niveau's 1G_4 en 1D_2 voor meer dan de helft triplet-niveau's door de sterke intercombinatie met 3H_4 en 3F_4 , resp. met 3F_2 en 3P_2 . De quantengetallen L en S hebben dus alleen een genetische beteekenis; de intensiteit van den band is als volkomen normaal te beschouwen.

Voor de intensiteitsverhouding van de overgangen naar de 3F -toestanden zie het einde van deze §.

Pr⁺⁺⁺; configuratie $4f^2$, grondniveau 3H_4 .

De ligging van de niveau's van de configuratie $4f^2$ is berekend door Spedding⁵⁸⁾ in bevredigende overeenstemming met de experimenteele gegevens. In tabel VIII geven wij deze analyse, tezamen met de intensiteiten.

TABEL VIII.

Analyse van de absorptiebanden van *Pr⁺⁺⁺*.

Overgang	Golfgetal (in cm^{-1})	$10^6 f$
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$	(2200)	—
3F_2	5200	—
3H_6		
3F_3	6800	—
3F_4		
1G_4	10000	0,34
1D_2		
1I_6	17000	3,1
3P_0	20500	2,5
3P_1	21500	6,7
3P_2	22500	14,6
1S_0	(36000)	—

Volgens de selectieregels kunnen de zichtbare banden geen magnetische-dipool-overgangen zijn. Inderdaad heeft H e l l w e g e ³⁰⁾ door polarisatiemetingen aan kristal-lijnen gevonden, dat al deze banden door elektrische-dipool-overgangen veroorzaakt worden. Wat den ultrarooden band ${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$ betreft, volgt door een berekening, analoog met die over den Tu^{+++} -band ${}^3H_6 \rightarrow {}^1I_6$, dat de magnetische intensiteit veel te gering is, dus moeten wij aannemen, dat deze band overwegend een elektrische-dipool-band is. Volgens onze metingen zou er een verschil van intensiteit bestaan tusschen den ultrarooden band van $PrCl_3$ en dien van $Pr(NO_3)_3$, hetgeen ook op het elektrische-dipool-karakter wijst.

De spin-baan-koppeling in Pr^{+++} is veel zwakker dan in Tu^{+++} ($\xi = 400 \text{ cm}^{-1}$ tegen resp. 1400 cm^{-1} volgens S p e d d i n g ⁵⁸⁾), zoodat ook de storingsfactor α veel lager is. Het blijkt, dat de wezenlijke oscillatorsterkte (zie Tu^{+++}) van den overgang ${}^3H_4 \rightarrow {}^1I_6$ van de orde van ongeveer $300 \cdot 10^{-6}$ is en die van 3H_4 naar 1G_4 en 1D_2 tezamen ongeveer $2 \cdot 10^{-6}$. Alleen de eerste band is dus abnormaal sterk.

Wij kunnen geen bevredigende verklaring geven van de sterke banden, die zoowel in Pr^{+++} als in Tu^{+++} het 1I_6 -niveau tot eindniveau hebben. De wezenlijke oscillatorsterkte ligt in beide gevallen ver boven onze theoretische schatting. Hoewel deze schatting zeer globaal is, is voor de afwijkingen met een factor 750 resp. 1800 geen redelijke verklaring te vinden, zonder dat de intensiteiten van de andere banden belangrijk verhoogd zouden moeten worden.

Terwijl de berekening van de absolute intensiteiten in § 17 een resultaat gaf, waarvan alleen de orde van grootte juist was, verwachten wij voor de relatieve intensiteiten bij een multiplet betere uikomsten. In het geval van de overgangen naar 3P_0 , 3P_1 en 3P_2 laten de selectieregels (38) in de genoemde volgorde steeds meer tusschenniveau's toe, in overeenstemming met de experimenteele volgorde van sterkte. Voor een quantitative uitwerking van (36) is in tabel IX een opsomming van de mogelijke quantengetallen van de niveau's p , q en r gegeven.

Veronderstellen wij, mede in verband met het groote aantal tusschenniveau's r , dat gemiddeld alle termen in (36) even groote bijdragen leveren, dan zullen de intensiteiten van de overgangen naar ${}^3P_{0, 1, 2}$ zich verhouden als de som van de aantallen tusschenniveau's,

TABEL IX.

Quantengetallen van de niveau's bij ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_{0,1,2}$, in Pr^{+++} .

Niveau	$P_{pr} V'_{rq}$				$P_{qr} V'_{rp}$			
	L	J			L	J		
$r-$	4	3	3, 4	3, 4, 5	2	1	1, 2	1, 2, 3
3P $q-$	1	0	1	2	1	0	1	2
3H_4 $p-$	5		4		5		4	

dus resp. 10, 24 en 42. Inderdaad blijkt dit goed uit te komen, want

$\frac{f}{\Sigma (2J+1)_r}$ is resp. $0,25 \cdot 10^{-6}$, $0,28 \cdot 10^{-6}$ en $0,35 \cdot 10^{-6}$, dus vrij-

wel constant. Het is gemakkelijk in te zien, dat eventueele systematische verschillen tusschen de beide groepen termen $\frac{P_{pr}V'_{rq}}{h\nu_{qr}}$ en $\frac{P_{qr}V'_{rp}}{h\nu_{pr}}$

op het resultaat weinig invloed kunnen hebben. De goede overeenstemming van theorie en experiment is een steun voor de juistheid van Van Vleck's theoretische verklaring der spectra.

Dezelfde redeneering, toegepast op de overgangen in Tu^{+++} naar 3F , geeft, dat de overgang naar ${}^3F_4 + {}^3F_3$ inderdaad sterker zal zijn dan de overgang naar 3F_2 . Het aantal toegelaten tusschenniveau's is

veel grooter, n.l. resp. 54 en 222, zoodat $\frac{f}{\Sigma (2J+1)_r}$ resp.

$0,037 \cdot 10^{-6}$ en $0,015 \cdot 10^{-6}$ is. De overeenstemming is hier minder goed; dit kan ten deele verklaard worden uit het feit, dat de tusschen-niveau's kunnen behooren bij multipletten met verschillende L , dus wellicht verschillende $(PV'/h\nu)$.

De laatste overgang (naar 1S_0) in tabel VIII is nooit experimenteel waargenomen (zie ⁴⁸); uit den grooten sprong van L , n.l. $\Delta L = 5$, is een zeer geringe intensiteit te verwachten.

§ 19. De spectra van de andere zeldzame aarden.

De meetresultaten van deze spectra zullen wij niet apart bespreken, aangezien de analyses niet bekend zijn. Door het grootte aantal mogelijke niveau's zijn de spectra gecompliceerd. Opvallend

zijn de kleine intensiteiten van de midden-elementen: Eu^{+++} , Tb^{+++} en (volgens Prandtl en Scheiner⁴⁸) van Gd^{+++} . Zoals Van Vleck opmerkt, vormen de grondmultipletten het eenige septet, resp. octet van de configuraties $4f^6$, $4f^8$ en resp. $4f^7$; alle banden moeten door intercombinatie ontstaan en zij worden dus door den factor a^2 verzwakt. Van Vleck schat a^2 op 0,01; welke waarde zeker niet te hoog is, daar de $L-S$ -koppeling bij de midden-elementen zwak is (zie Eu^{+++}). Omdat magnetische-dipool-overgangen steeds door a^2 verzwakt zijn, treft deze omstandigheid in het bijzonder de elektrische-dipool-lijnen. De kans om een relatief sterk magnetisch dipoolkarakter in overgangen aan te treffen is bij deze ionen verhoogd.

Experimenteel is het karakter van slechts eenige banden bepaald. Zoo vond Hellwege³⁰) uit polarisatiemetingen van gekristalliseerde Pr - en Nd -zouten alleen elektrische-dipool-banden. Dit betreft van Pr^{+++} de banden: 17000, 20800 en 21300 cm^{-1} en voor Nd^{+++} de banden: 17400 en 19200 cm^{-1} .

Rosa⁵³) onderzocht langs denzelfden weg de Dy^{+++} -banden: 11000, 12400, 13200, 21100, 22100 en 23400 cm^{-1} . In de lijngroep bij 22100 cm^{-1} komen enkele magnetische componenten voor. Hier bevindt zich volgens onze waarnemingen een band met een totale $f = 0,34 \cdot 10^{-6}$. Voor een magnetische bijdrage van b.v. $0,1 \cdot 10^{-6}$ is volgens (33) en (34) een factor $a^2(\Delta g)^2 J(J+1)$ resp. $a^2 \frac{A_{SLJ, SL(J+1)}}{2J+1}$ gelijk 0,08 noodig, welke bij niet te kleine a gemakkelijk bereikt kan worden. Waarschijnlijk betreft het hier een overgang $\Delta J = 0$, wegens de groote waarde van $J (= 15/2)$, terwijl als eindniveau $^4M_{15/2}$ in aanmerking kan komen⁶⁾, waarbij $(\Delta g)^2 J(J+1) = 16$.

Zeer interessant is het Eu^{+++} -spectrum. Het grondniveau is het 7F_0 -niveau. Door de lage J is de multiplet-splitsing zoo klein, dat bij kamertemperatuur 7F_1 en 7F_2 reeds merkbaar bezet zijn (dit is van belang voor de bekende anomale temperatuur-afhankelijkheid van de paramagnetische susceptibiliteit¹⁴⁾ 61). Omstreeks 20000 cm^{-1} hooger ligt een tweede multiplet met $J = 0$ als laagste niveau; de meest aannemelijke verklaring lijkt een 5D -multiplet. Gobrecht²¹) heeft verschillende overgangen tusschen 7F en 5D geïdentificeerd, zoowel in absorptie- als in fluorescentiespectra.

In fig. 22 zijn de belangrijkste banden *) weergegeven. De oscilla-

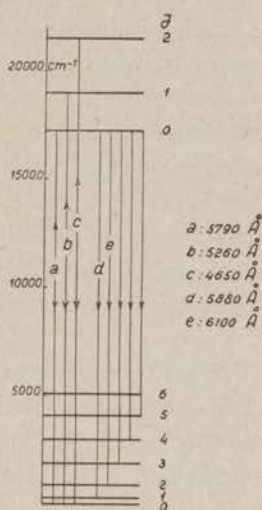


Fig. 22.
Energie-niveau's
van Eu^{+++} .

torensterkten van de absorptiebanden *a*, *b* en *c* in gekristalliseerd $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ zijn fotografisch bepaald door Joos en Hellwege³⁶⁾, en wel resp.: $f = 10^{-10}$, 10^{-8} en $3 \cdot 10^{-8}$. Wij vonden in $EuCl_3$ -oplossingen voor *b* en *c* resp. de sterkten $1,5 \cdot 10^{-9}$ en ong. $9 \cdot 10^{-9}$, dus dezelfde orde van grootte. De banden *b* en *c* zijn door Deutschbein¹⁰⁾ zoowel in absorptie als in emissie onderzocht; *b* bleek een magnetische- en *c* een elektrische-dipool-band te zijn. Freed en Weissmann¹⁸⁾ onderzochten het multipoolkarakter met de methode van Selényi. Een Eu -oplossing ter dikte van ongeveer $1/20$ golflengte, tusschen een halven glascylinder en een zeer dun micaplaatje, wordt door bestraling tot fluorescentie gebracht. Twee bundels van het uitgezonden licht, welke een grooten hoek met elkaar maken, kunnen nu interfereeren, n.l. 1° . het direct uitgezonden licht, en 2° . het licht dat aan de achterzijde van het micaplaatje wordt gereflecteerd. Uit den polarisatietoestand en de intensiteiten van de interferentiestrepen volgt het multipoolkarakter. Freed en Weissmann vonden, dat de band *d* een magnetische-

*) Freed (16) schrijft de absorptiebanden *b* en *c* toe aan overgangen naar niveau's met resp. $J = 2$ en $J = 3$. Het magnetische karakter van *b* is dan lastig te verklaren.

dipool-overgang is en de banden a en e elektrische-dipool-overgangen zijn.

Het karakter van alle banden is in overeenstemming met de verwachtingen, die de selectieregels geven. Dit is een treffende bevestiging van de juistheid van de interpretatie van het Eu^{+++} -spectrum. In het geval van den magnetischen band b is $\Delta J = 1$. De factor $A_{330, 331}$ is hier 12, zoodat uit (34) voor den storingsfactor a de aannemelijke waarde $1/30$ volgt. De invloed van het milieu op het multipoolkarakter komt tot uiting in de resultaten van F r e e d en W e i s s m a n n met oplossingen van organische Eu -zouten. Zij vonden n.l. dat de banden d en e een gemengd karakter kunnen verkrijgen.

De zeer zwakke band a is een $0 \rightarrow 0$ overgang. Deze is streng verboden, zoolang J een exact quantengetal is. De band zal verklaard moeten worden door vermenging met toestanden met grootere J , onder inwerking van het kristalveld V_{hol} (zie § 17). De waarde van den extra factor $(V_{hol}/\xi J)^2$ zal van de orde van grootte van $1/100$ zijn, zooals ook de experimenteele gegevens aanduiden.

Een derde experimenteele methode voor onderzoek naar het multipoolkarakter is in principe mogelijk met behulp van staande lichtgolven. Brengt men, evenals bij de methode van S e l é n y i een dun laagje van een zeldzame-aarde-oplossing tusschen twee glasplaten, waarvan de eene aan de buitenzijde verzilverd is, en laat men monochromatisch licht loodrecht invallen, dan ontstaan in de oplossing door de reflectie staande golven. Als het licht fluorescentie kan opwekken, dan hangt de intensiteit af van het karakter van den absorptie-overgang. Zoo wordt b.v. ter plaatse van de maximale magnetische veldsterkte een magnetische-dipool-overgang het sterkst aangeslagen, doch een elektrische-dipool-overgang in het geheel niet en omgekeerd. Is het verzilverde plaatje wigvormig, dan moeten wij fluorescentiestrepen in de oplossing verwachten, waarvan de plaats het karakter aangeeft. Het verschil van deze methode met die van S e l é n y i ligt in de mogelijkheid absorptiebanden (wij denken hier b.v. aan de violette Eu^{+++} -banden) te onderzoeken i.p.v. fluorescentiebanden; verder zal de experimenteele uitvoering eenvoudiger zijn, daar de interferentie en de polarisatie-bepaling van het zwakke fluorescentielicht vervalt. Als men de verhouding van de dipoolsterkten van gemengde banden wil bepalen, moet men rekening

houden met den invloed van den brekingsindex op het lokale veld (§ 13).

§ 20. *Vergelijking van oplossingen en kristallen.*

Wij zullen nog even ingaan op de belangrijke vraag, of verschillen in de oscillatorensterkten verwacht moeten worden tusschen de absorptiebanden in oplossingen en de overeenkomstige lijngroepen in kristallen. Op een natuurlijke wijze sluit hierbij aan de vraag naar de afhankelijkheid van den aard van het oplosmiddel, resp. de in het kristal gebonden moleculen, den invloed van het anion en van de temperatuur.

Theoretisch is het duidelijk, dat de intensiteiten van magnetische-dipool-overgangen niet beïnvloed zullen worden door de omgeving van het ion. De eenigszins grootere breedte van de banden in oplossingen, vergeleken met de lijngroepen in kristallen, wijst op een grootere waarde van V_{hol} . Tengevolge van de minder regelmatige verdeling van de deeltjes in oplossingen is dit a fortiori het geval met V_{hem} . Wij willen er hier op wijzen, dat volgens Van Vleck in sommige kristalwaterhoudende zouten een vrijwel octaëdrisch veld is te verwachten, waardoor de termen van den laagsten graad in V_{hem} zelfs kunnen ontbreken en derhalve een sterk verlaagde oscillatorensterkte zal optreden. De statische overgangen zullen dus in oplossingen sterker zijn, maar de vibratie-overgangen niet.

De experimenteele gegevens over dit onderwerp zijn zeer schaarsch. Merz⁴²⁾ mat de intensiteiten van de lijnen, welke correspondeeren met de vier zichtbare banden van Pr^{+++} (zie tabel VIII). Met kristallen van Pr -sulfaat, van Pr -aethylsulfaat en van Pr - Mg -nitraat vond hij voor de totale oscillatorensterkten resp. $16 \cdot 10^{-6}$, $19 \cdot 10^{-6}$ en $0,6 \cdot 10^{-6}$. Alle waarden zijn lager dan onze waarden voor een Pr -oplossing, n.l. $27 \cdot 10^{-6}$; de laatste is zelfs zeer veel lager. Ewald¹³⁾ mat de sterkte van zes banden van gekristalliseerd Nd - Zn -nitraat en vond voor de totale intensiteit ongeveer 10^{-7} , hetgeen weer zeer veel lager is dan onze waarden voor oplossingen, n.l. 10^{-5} . Joos en Hellwege³⁶⁾ vonden voor de banden b en c in $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ -kristallen de sterkten $f_{\text{ong.}} 10^{-8}$ resp. $3 \cdot 10^{-8}$, terwijl wij in oplossing resp. $1,5 \cdot 10^{-8}$ en $\approx 10^{-8}$ maten. De orde van grootte komt dus overeen; in het bijzonder voor den magnetische-

dipool-band b , waar een verschil niet verwacht kan worden, is de overeenstemming goed. Wij willen nog opmerken, dat o.i. de fotografische bepaling van de absolute intensiteiten van kristal-lijnen moeilijk is door de geringe breedte en de resultaten derhalve onzeker zullen zijn.

Den invloed van het anion op de sterkte hebben wij slechts in één geval met zekerheid kunnen aantonen. Van den Nd^{+++} -band 17400 cm^{-1} is de totale f in de nitraatoplossing ong. 20% groter dan in de chloride-oplossing ($C = 0,594\text{ mol/l}$). Deze band is volgens *Hellwege*³⁰⁾ een elektrische-dipool-band. Het verschil kan gemakkelijk verklaard worden door de grotere polariseerbaarheid van het nitraat-ion, waardoor een sterker V_{em} ontstaat. Opvallend is echter, dat slechts één van de vele Nd^{+++} -banden — welke alle elektrische-dipool-banden zijn — een aanzienlijk verschil geeft. Bij den ultrarooden Pr^{+++} -band treedt een dergelijk verschil op, dat evenwel uit theoretisch oogpunt van geen belang is door de gelijktijdige waterabsorptie.

Een wijd veld van onderzoek ligt op het genoemde gebied nog braak en vele experimenten dienen verricht te worden om de theorie aan te vullen en te bevestigen. In het bijzonder zijn absolute intensiteitsmetingen met kristallen bij lage temperaturen van groot belang als basis voor verdere theoretische beschouwingen.

HOOFDSTUK IV.

De verschillen tusschen het $Nd(NO_3)_3$ - en het $NdCl_3$ -spectrum.

§ 21. Experimenteele resultaten.

Reeds vóór 1900 was het verschijnsel bekend, dat de absorptiespectra van de opgeloste zouten van een metaal afhankelijk kunnen zijn van de zuurresten, ook indien deze op zichzelf in het beschouwde spectrale gebied geen absorptie vertoonen. De verschillen zijn vooral duidelijk bij de zeldzame aarden met hun smalle banden, waarvan het uiterlijk soms sterk gewijzigd wordt indien de concentratie toeneemt; de banden worden meestal diffuser (zie b.v. ⁴⁹) en nieuwe banden kunnen ontstaan. Toevoeging van vreemde electrolyten heeft vaak een dergelijk effect. In dit alles komt sterk de individueele invloed van de zuurrest tot uiting.

Wij hebben het beschreven verschijnsel quantitatief bestudeerd bij het $Nd(NO_3)_3$ en het $NdCl_3$, opgelost in water. Bij het Nd^{+++} -ion met zijn vele en sterke banden treden vele verschillen op tusschen de spectra van het nitraat en het chloride. De grootste verschillen komen voor in de banden bij 12500 cm^{-1} en bij 17400 cm^{-1} ; deze hebben wij in het bijzonder onderzocht. Zooals uit fig. 23 blijkt, verschillen de banden belangrijk. Voor vijf concentraties hebben wij de extinctiecoëfficiënten van even geconcentreerde oplossingen van beide zouten gemeten in onderling even lange cuvetten. Steeds was het product van concentratie en cuvetlengte voor elke serie vrijwel dezelfde, zoodat het doorlatingsvermogen van de oplossing van dezelfde orde van grootte bleef.

De meetseries zijn verricht met:

1. oplossingen van $0,002 \frac{\text{gramion}}{\text{liter}} Nd^{+++}$ en $0,010 \frac{\text{gramion}}{\text{liter}}$ zuurrest (Cl^- of NO_3^-) (dus een overmaat van $0,004$ mol zuur per liter voor het tegengaan van mogelijke hydrolyse);
2. oplossingen van $0,008$ gramion Nd^{+++} per l en $0,030$ gramion zuurrest per l (dus $0,006$ mol. vrij zuur);

3. oplossingen van 0,032 gramion Nd^{+++} per l en 0,120 gramion zuurrest per l (bevat 0,024 mol. vrij zuur);
4. oplossingen van 0,178 mol. $NdCl_3$ en $Nd(NO_3)_3$ en
5. oplossingen van 0,594 mol. $NdCl_3$ en $Nd(NO_3)_3$.

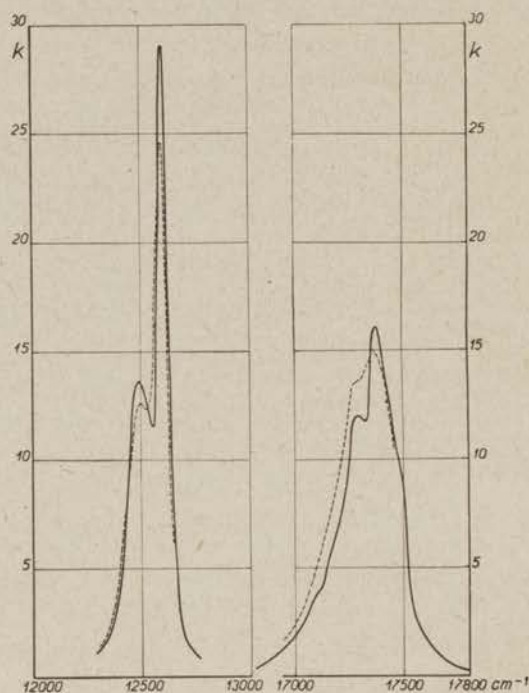


Fig. 23. Verschillen tusschen de extinctiekrommen van $NdCl_3$ en $Nd(NO_3)_3$ (— — — —). $C = 0,178$ mol.

De meetpunten liggen op onderlinge afstanden van 5 \AA golflengteverschil.

De verschillen tusschen het nitraat- en het chloride-spectrum zijn steeds toegenomen met de concentratie. Bij vervanging van $^{15}/_{16}$ e deel van het Nd^{+++} door het analoge La^{+++} in de oplossing van de 3e serie bleven de relatieve verschillen onveranderd, zooals wij ook verwacht hadden. De wijzigingen van het chloride-spectrum zijn lang zoo sterk niet (ong. $1/4$ à $1/5$) als die, welke het nitraatspectrum ondergaat: bij het laatste verdwijnt het secundaire maximum en het

minimum bij 12500 cm^{-1} , de top bij 12600 cm^{-1} wordt aanzienlijk lager; voorts verdwijnen de kuiltjes bij 17150 en 17300 cm^{-1} en wordt de top bij 17400 cm^{-1} sterk afgerond. Om een zoo nauwkeurig mogelijke maat voor het verschil te verkrijgen, hebben wij de verschiloppervlakte geplanimetreerd en wel over golfgebieden, waar dit relatief groot is, dat wil zeggen van 12520 — 12570 cm^{-1} en van 17100 — 173200 cm^{-1} . Deze oppervlakten, gedeeld door de oppervlakte van den NdCl_3 -band tusschen dezelfde grenzen, hebben wij als maat voor de afwijkingen aangenomen; wij zullen dit getal voortaan de afwijking Δs van het spectrum noemen. In fig. 24 is Δs

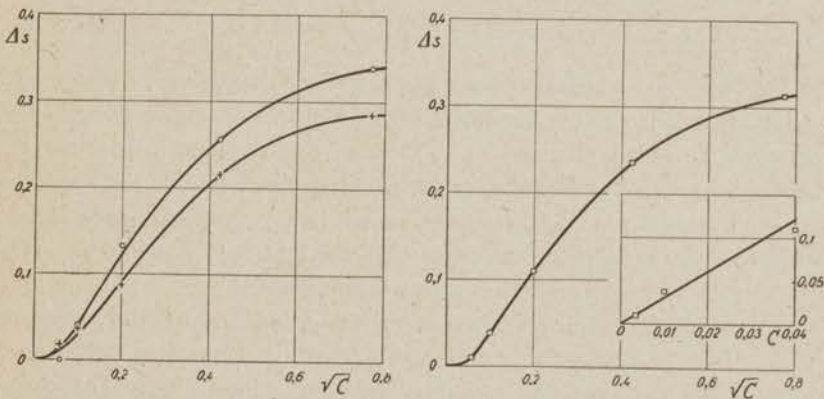


Fig. 24. Relatieve verschillen als functie van \sqrt{C} .

$$\Delta s = \frac{\int [k \{ \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \} - k \{ \text{NdCl}_3 \}] dv}{\int k \{ \text{NdCl}_3 \} dv}$$

+ = 12520 — 12570 cm^{-1} ; O = 17100 — 17320 cm^{-1} .

□ = gemiddelde van beide spectrale gebieden.

voor beide banden uitgezet als functie van den wortel uit de concentratie (met het oog op de afmetingen van de teekening). Bij de laagste concentraties met overmaat zuur hebben wij hier in verband met latere beschouwingen in plaats van de concentratie van het zout genomen $1/3$ van de concentratie van de zuurrest.

De nauwkeurigheid van de k is ongeveer op 3% te stellen (zie § 5), maar de nauwkeurigheid van de afwijking is door de integratie over een groot aantal meetpunten sterk verhoogd en kan op 1%

gesteld worden. Het valt nu direct op, dat beide puntreeksen in fig. 24 nauwkeurig evenredig zijn.

Nemen wij aan, dat deze evenredigheid geen toeval is — met andere woorden, dat Δs van één parameter afhangt die in verband staat met de concentratie — dan mogen wij de reeksen middelen en verkrijgen dan met verhoogde nauwkeurigheid een beeld, hoe de afwijking afhangt van de concentratie (zie fig. 24). Over een groot stuk lijkt de kromme recht te zijn, dus zou de afwijking evenredig met \sqrt{C} zijn. Bij lage C zien we echter duidelijk de evenredigheid met de concentratie.

§ 22. Theoretische beschouwingen.

De Nd -zouten gedragen zich als sterke electrolyten; in water opgelost zijn ze in ionen gesplitst, en bij voldoende verdunning beïnvloeden de ionen elkaar niet. Vandaar, dat de verschillen van de absorptiespectra bij zeer groote verdunning verdwijnen. Ook *F r e e d* en *J a c o b s o n*¹⁷⁾ hebben geen verschillen gevonden tusschen het chloride- en het nitraatspectrum van *Eu* bij zeer lage concentratie (0,0007 mol.) hetgeen weer wijst op totale dissociatie.

Afwijkingen van het spectrum bij oneindige verdunning worden door de beïnvloeding van de ionen onderling veroorzaakt. Nu kan het spectrum van een deeltje alleen gestoord worden door deeltjes in de onmiddellijke nabijheid (wellicht neemt de werking af met r^{-3} of sneller), dus door de tegengestelde ionen, die zich immers door de electrostatische aantrekking nabij het eerstgenoemde ion ophoopen. De positieve, absorbeerende ionen kunnen nu onderscheiden worden naar het aantal en den onderlingen stand van de naburige tegengestelde ionen, die een storenden invloed op het spectrum uitoefenen. Noemt men de concentratie van positieve ionen in een bepaalden toestand C_i , den spectralen extinctiecoëfficiënt voor dien toestand k_i , en zijn k en C resp. de waargenomen extinctiecoëfficiënt en de concentratie van de oplossing, dan is:

$$k = \frac{1}{C} \int k_i dC_i.$$

Het gaat nu om de verschillen, die vergeleken met den toestand van oneindige verdunning optreden. Als wij den extinctiecoëfficiënt

in het laatste geval = k_0 stellen, en als $k - k_0 = s$ en $k_i - k_0 = s_i$ gesteld worden, dan is het verschil in de totale k van de oplossing:

$$s = \frac{1}{C} \int s_i d C_i.$$

Hierin wordt alleen over de gestoorde toestanden van het ion gesommeerd, dus toestanden, waarin minstens één negatief ion zich nabij het absorbeerende ion bevindt.

Om experimenteele redenen hebben wij niet de afwijking van het spectrum van één bepaald zout als functie van de concentratie gemeten, maar de verschillen van even geconcentreerde chloride- en nitraat-oplossingen (dit geeft grootere nauwkeurigheid wegens gelijke cuvetlengte enz.).

Als Δ het verschil tusschen de nitraat- en de chloride-oplossing aangeeft, is:

$$\Delta s = \frac{1}{C} \int \Delta (s_i d C_i) (39)$$

Zoals meestal met electrolytoplossingen het geval is, is het ook hier alleen bij voldoende verdunning mogelijk, berekeningen over de eigenschappen te maken. Voor het volgende veronderstellen wij, dat de concentratie zóó laag is, dat twee of meer negatieve ionen zich vrijwel nooit tegelijk in de onmiddellijke nabijheid van het ion van de zeldzame aarde bevinden en elkaars storenden invloed zouden kunnen versterken. De ionenparen van vergelijking (39) kunnen onderscheiden worden naar den onderlingen afstand r en daardoor verkrijgen wij:

$$\Delta s = \frac{1}{C} \int \Delta \left(s_r \frac{dC}{dr} \right) dr,$$

of in ons geval:

$$\Delta s = \frac{1}{C} \int \left(\frac{dC}{dr} \right)_{NO_3^-} \Delta s_r dr - \frac{1}{C} \int (s_r)_{Cl^-} \Delta \frac{dC}{dr} dr. (40)$$

De concentraties van de nitraat-ionen en van de chloride-ionen in de beide vergeleken oplossingen en op denzelfden afstand r zullen maar weinig verschillen, daar ze in eerste instantie door dezelfde coulombkrachten worden bepaald. En verder is de storing van het

chloride-spectrum vele malen geringer dan $s_{NO_3^-}$, zoodat de laatste term in (40) om twee redenen klein is, en wij derhalve (40) kunnen vereenvoudigen door den genoemden term te verwaarloozen. Dus:

$$\Delta s = \frac{1}{C} \int \left(\frac{dC}{dr} \right)_{NO_3^-} \cdot \Delta s_r dr \dots \dots (41)$$

(De tweede term van (40) zou geheel wegvallen, indien wij het nitraat-spectrum hadden vergeleken met het spectrum bij oneindige verdunning.)

Om deze formule te kunnen gebruiken, is een nadere beschouwing van de afstandsverdeeling, vooral als functie van de concentratie, noodig. Een mogelijkheid om de ionenverdeeling te berekenen, is gelegen in de methode van Fuoss²⁰⁾, welke een samenvatting geeft van de verdeeling volgens Debye en Hückel voor groote afstanden en die volgens Bjerrum²⁾ voor kleine afstanden. Wij hebben, het voetspoor van Fuoss volgend, statistische berekeningen uitgevoerd, maar verkregen resultaten, welke in tweede benadering niet juist waren, zie⁴⁾. Dit moet worden toegeschreven aan de kans, dat twee negatieve ionen vlak bij het centrale ion voorkomen, welke kans niet op afdoende wijze kan worden uitgesloten. En terwijl het Fuoss gaat om de verdeeling naar den afstand van de tegengestelde ionen, welke waarschijnlijk behoorlijk wordt weergegeven, hebben wij de verandering van de ionenconcentratie in de onmiddellijke nabijheid van het centrale ion noodig als functie van de totale concentratie.

Vlakbij het centrale ion zullen, zooals Fuoss in zijn beschouwing over de „short range pairs” zelf zegt, belangrijke afwijkingen van zijn verdeelingsfunctie optreden. Door de eindige molecuulafmetingen en de sterke hydratatie van het positieve ion, zullen de anionen slechts op discreet verdeelde afstanden (in schillen) kunnen voorkomen, n.l. waarbij 1, 2, 3 enz. watermoleculen zich tusschen de tegengestelde ionen bevinden. M.a.w. de verdeelingsfunctie is in het begin een piekenfunctie. Nu is het niet gewaagd te veronderstellen, dat de afwijking in het spectrum voornamelijk door de anionen op 1 watermolecuul afstand wordt veroorzaakt, en dat de invloed van de ionen op grooteren afstand eenvoudigheidshalve verwaarloosd mag worden (de discontinue ionenverdeeling is zichtbaar in het $Eu(NO_3)_3$ -spectrum¹⁷⁾; bij groote verdunning treedt n.l. een superpositie van het

ongestoorde Eu^{+++} -spectrum op). Door den constanten afstand $r = a$ van het storende ion wordt nu (41):

$$\Delta s = (\Delta s)_{r=a} \frac{1}{C} \int_{\text{1e schil}} \frac{dC}{dr} dr.$$

Uit deze formule volgt meteen de verklaring voor het experimenteele feit, dat het verloop van de afwijking met de concentratie voor de verschillende absorptiebanden dezelfde is.

Beschouwen wij de ionen in de eerste schil als geassocieerd, dan kunnen we de massawerkingswet toepassen op dit associatie-evenwicht: $Nd^{+++} + NO_3^- \rightleftharpoons Nd(NO_3)^{++}$:

$$\begin{aligned} K &= \frac{a \{Nd(NO_3)^{++}\}}{a \{Nd^{+++}\} \cdot a \{NO_3^-\}} = \\ &= \frac{f \{Nd(NO_3)^{++}\} \gamma C}{f \{Nd^{+++}\} \cdot (1-\gamma) C \cdot f \{NO_3^-\} (1-\gamma) C} = \frac{1}{f^*} \frac{\gamma}{(1-\gamma)^2 C}. \end{aligned}$$

als γ = de geassocieerde fractie, dus voor kleine γ :

$$\gamma = K f^* C - 2 (K f^* C)^2$$

en tenslotte:

$$\Delta s = (\Delta s)_a \{K f^* C - 2 (K f^* C)^2\} \dots (42)$$

In deze formule is ook de activiteitsfactor f^* nog een functie van de concentratie. De moeilijkheid van de numerieke berekening schuilt in f^* , aangezien de activiteitscoëfficiënten — in het bijzonder die van het tweewaardige ion in de $Nd(NO_3)_3$ -oplossing — niet bekend zijn. Als een ruwe benadering hebben wij hiervoor den activiteitscoëfficiënt f_{\pm} voor een $Ca(NO_3)_2$ -oplossing³⁷⁾, welke een overeenkomstige NO_3^- -ionen-concentratie bezit, genomen. Verder hebben wij in den teller de activiteitscoëfficiënten van het zeer analoge $La(NO_3)_3$ ingezet, welke wij uit de vriespuntsdalingen²⁸⁾ berekenden.

De waarden van f^* zijn in tabel X opgegeven. (Voor de hoogste concentratie $C = 0,594$ zijn geen activiteitscoëfficiënten bekend.)

In fig. 25 is de afwijking tegen de gereduceerde concentratie $f^* C$ uitgezet. De meetpunten liggen binnen 0,01 op een rechte lijn door den oorsprong. Bij deze wijze van uitzetten vertoont de afwijking geen neiging tot verzadiging meer. De bezettingsdichtheid van de

TABEL X.

Geschatte activiteitsfactoren van $Nd(NO_3)_3$.

C	$f_{\pm} \{La (NO_3)_3\}$	$f_{\pm} \{Ca (NO_3)_2\}$ bij $C = 1,5 C$	$f^* = \frac{f_{\pm}^2 \{La (NO_3)_3\}}{f_{\pm} \{Ca (NO_3)_2\}}$
0,0033	0,718	0,74	0,70
0,010	0,588	0,662	0,52
0,040	0,427	0,528	0,35
0,178	0,238	0,405	0,14

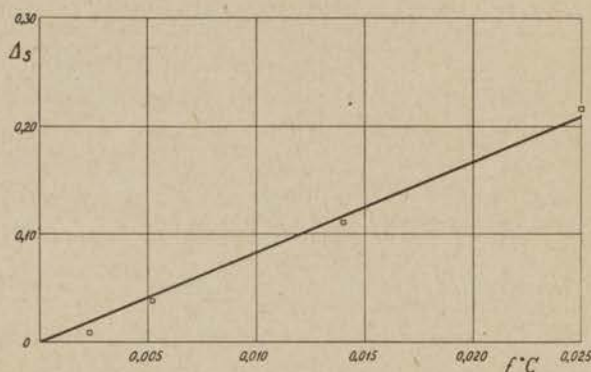


Fig. 25. Relatief verschil, uitgezet tegen de gereduceerde concentratie.

eerste schil, welke uit een kromming van de lijn zou volgen, is dus zelfs bij de hoogste concentraties gering. Uit (42) volgt nu een kleine waarde van K , en wel $K < 1$ per mol/l. De waarde van K geeft een aanwijzing voor de diepte van den potentiaalkuil in de eerste schil. Uit:

$$K = \frac{3N}{V} \int_{1e \text{ schil}} e^{-\frac{U(r)}{kT}} \cdot 4\pi r^2 dr \quad (\text{zie Fuoss }^{20})$$

volgt, als wij $K < 1$, $a = 5 \text{ \AA}$ en $dr = 1/10^e$ van den straal van een watermolecuul stellen: $-\frac{U}{kT} < 2$.

Het resultaat van deze schatting is kleiner dan de (hier niet meer geldige) wet van Coulomb doet verwachten, want $\frac{e^2}{\epsilon a k T} = 4$

onder de gegeven condities; de afwijkingen moeten uit het discontinue karakter van het oplosmiddel nabij het ion verklaard worden.

Samenvattend kunnen wij dus zeggen, dat de verschillen in de absorptiespectra de mogelijkheid bieden, de ionenverdeling in de onmiddellijke nabijheid van een ion te bestudeeren. Zelfs bij 3—1-waardige electrolyten is waarschijnlijk de bezettingsdichtheid van de eerste schil gering. Een bezwaar voor de kwantitatieve interpretatie is de niet nauwkeurig bekende activiteitsfactor f^* , voornamelijk een gevolg van den onbekenden activiteitscoefficient van een tweewaardig ion in de 3—1-waardige-electrolytoplossing. Bij 1—1-waardige electrolyten valt dit bezwaar weg. Het zou derhalve interessant zijn, de absorptiespectra van deze oplossingen (wij denken hierbij aan alkalinitraten en -jodiden in het ultraviolette gebied) als functies van de concentratie nauwkeurig te meten en de theoretisch afgeleide vergelijking voor de storing te toetsen.

HOOFDSTUK V.

Foto-electrische intensiteitsmetingen van smalle absorptie-banden.

§ 23. *Inleiding.*

Een eigenaardige moeilijkheid ontmoetten wij bij de intensiteitsmeting van het Eu^{+++} -triplet 4650 \AA (§ 11). Deze bandjes waren n.l. zóó smal, dat het scheidend vermogen van de foto-electrische opstelling (5 \AA in dit spectrale gebied) eigenlijk te gering was. Iets dergelijks deed zich bij den Nd^{+++} -band 4272 \AA voor. En in zeer sterke mate zouden wij dit bezwaar gevoelen, indien wij langs foto-electrischen weg de intensiteit van de nog veel smallere absorptie-banden van zeldzame aarden in gekristalliseerden toestand wilden meten. Wij zouden dan de fotografische methode moeten gebruiken, met zijn begrensde — veel geringere — nauwkeurigheid, waarbij voor smalle banden de breedte slecht weergegeven wordt als gevolg van plaatfouten. Deze laatste kunnen natuurlijk door opvoeren van het scheidend vermogen (de belichtingstijd kan willekeurig lang zijn) vermeden worden. Zooals wij reeds gezien hebben, kan echter vooral de meting van de voeten van de banden uit de fotometerkromme aanleiding tot groote fouten geven.

Als de absorptiebanden in het beeldvlak van onze spectrografische opstelling van dezelfde grootte of kleiner zijn dan de spleet voor de fotocel, dan verkrijgen wij met de gebruikelijke meet- en berekeningsmethode een schijnbare extinctiekromme, met afgevlakte maxima en minima. Het is een onoplosbaar wiskundig vraagstuk om uit deze kromme de ware extinctiekromme te berekenen, beter kunnen wij een indruk hiervan verkrijgen uit een fotografische opname. Worden echter alleen de oscillatorensterkten, dus de oppervlakten van de banden, gevraagd, dan is het probleem veel eenvoudiger en blijkt het langs foto-electrischen weg toch mogelijk, betrouwbare resultaten te verkrijgen. De voorwaarden, die hiervoor nodig zijn, zullen wij in § 24 en § 25 bespreken.

Om intensiteitsredenen moeten wij een onderscheid maken tusschen

banden, waarvan de breedte ongeveer correspondeert met de spleetbreedte en waar wij met een geringe maximale absorptie kunnen meten en banden, die aanzienlijk smaller zijn, en dus in hun maximum een behoorlijke absorptie moeten geven om meetbaar te kunnen zijn.

In ieder geval dienen wij zoo nauwkeurig mogelijk de doorlatingskromme te meten, dus voor een groot aantal meetpunten waarbij de fotocel steeds over een onderdeel van de spleetbreedte wordt verschoven.

§ 24. Banden aan den grens van het scheidingsvermogen.

Berekenen wij uit de doorlatingskromme de schijnbare oppervlakte O_s van den band, dan benadert O_s des te meer de ware oppervlakte O_w , naarmate de absorptie, dus het product van concentratie en cuvetlengte: $Cx = b$, tot nul nadert.

Deze stelling kunnen wij door berekening bewijzen: Bij juiste instelling van de spectrograaf (= monochromator), dus als de uittreespleet het beeld is van de intreespleet, heeft de intensiteitsverdeling van het doorgelaten licht zonder absorptie den vorm van een gelijkbeenigen driehoek. Stel de spleetbreedte in frequentie-eenheden omgerekend = ν_0 , en de frequentie van de spectrograafinstelling = ν_1 , dan is de doorlating van de oplossing:

$$u(\nu_1) = \int_{\nu_1 - \nu_0}^{\nu_1 + \nu_0} e^{-bk(\nu)} \left(1 - \frac{|\nu - \nu_1|}{\nu_0}\right) \frac{d\nu}{\nu_0} \dots \dots (43)$$

Het is ook deze waarde, die wij uit de foto-electrische meting vinden. (Hierbij hebben wij natuurlijk mogen veronderstellen, dat de intensiteit van de lichtbron en de gevoeligheid van de fotocel in het kleine frequentiegebied $(\nu_1 - \nu_0) \rightarrow (\nu_1 + \nu_0)$ niet noemenswaardig verandert.) De schijnbare extinctiecoëfficiënt, die hieruit berekend wordt, is:

$$k_s(\nu_1) = -\frac{1}{b} \ln u(\nu_1),$$

zoodat de schijnbare oppervlakte wordt:

$$O_s = \int k_s(\nu_1) d\nu_1 = -\frac{1}{b} \int \left[\ln \int_{\nu_1 - \nu_0}^{\nu_1 + \nu_0} e^{-bk(\nu)} \left(1 - \frac{|\nu - \nu_1|}{\nu_0}\right) \frac{d\nu}{\nu_0} \right] d\nu_1. (44)$$

Voor $b \rightarrow 0$, dus $bk(\nu) \ll 1$ zijn de e -macht en de logarithme volgens een MacLaurin-reeks te ontwikkelen en door omkeering van de integratie-volgorde vinden wij dat: $O_s \rightarrow \int k(\nu) d\nu = O_w$.

Omdat bij een willekeurig kleine waarde van b de experimenteele fout een steeds grootere rol gaat spelen, willen wij nog nagaan hoe O_s tot O_w nadert. Wij nemen als voorbeeld voor den absorptieband een band in den vorm van een rechthoekig blokje aan, dus een constanten extinctiecoëfficiënt k_0 in een spectraal gebied ter breedte van $\Delta\nu = 2\nu_0 \cdot \varepsilon$, en overigens geen absorptie. In dit eenvoudige geval leidt de berekening van den dubbelen integraal in (44) tot een gesloten vorm en wij krijgen daarbij de waarlijk niet eenvoudige uitdrukking, als $\varepsilon \leq 1$:

$$O_s = \frac{2\nu_0}{b} \left\{ (4\varepsilon + 1) - \frac{m + 2\varepsilon^2}{2\varepsilon} \ln(m - 2\varepsilon^2) + \frac{m - 2\varepsilon}{2\varepsilon} \ln(m - 2\varepsilon + 2\varepsilon^2) - \right. \\ \left. - 2\sqrt{m - 2\varepsilon + 2\varepsilon^2} \operatorname{arc\,tg} \frac{\varepsilon}{\sqrt{m - 2\varepsilon + \varepsilon^2}} + \right. \\ \left. + \sqrt{2m} \ln \frac{\sqrt{2m} - 2\varepsilon}{\sqrt{2m} + 2\varepsilon} + (1 + \varepsilon) \ln m \right\}$$

waarin: $m = (1 - e^{-bk_0})^{-1}$.

Als benadering voor $bk_0 < 1$, dus $m > 1$ geldt:

$$O_s = k_0 \nu_0 \left(2\varepsilon - \frac{15\varepsilon - 20\varepsilon^2 + 26\varepsilon^4 - 24\varepsilon^5}{15\varepsilon} \cdot bk_0 + \dots \right). \quad (45)$$

en aangezien $k_0 \cdot 2\nu_0 \varepsilon = O_w$, zien wij, dat:

- 1°. O_w van den kleinen kant benaderd wordt door O_s ,
- 2°. de afwijking: $O_w - O_s$ in eerste benadering evenredig met b is,
- 3°. naarmate de band breder is, de relatieve afwijking geringer wordt.

Bij onze Eu^{+++} -metingen (band 4650 Å) was de maximale fotografisch gemeten absorptie 10 0/0, dus $m = 10$, zoodat het berekende oppervlak volgens (45) hoogstens 5 0/0 te laag is geweest, n.l. in het grensgeval $\varepsilon \rightarrow 0$. Daar de banden aanmerkelijk breder zijn volgens onze fotometerkrommen, zal de fout tengevolge van het te gering scheidend vermogen van de orde van 2 0/0 zijn geweest, dus te verwaarloozen bij de betreffende kleine absorptie.

In het algemeen, als men niet beperkt is door de beschikbare hoeveelheid van het preparaat, zal men liefst, met het oog op de te bereiken nauwkeurigheid, willen werken bij een grootere maximale absorptie, en vooral ook als het eenige smalle, geïsoleerde banden betreft. In de eerste plaats kan men dan uit een fotografische opname de maximale absorptie (bij benadering) bepalen, en uit een foto-electrische meetserie de onderste grens van O_w en daaruit met (45) de bovenste grens van O_w berekenen. Veel nauwkeuriger resultaat krijgt men evenwel als volgt: Men meet het schijnbare oppervlak voor twee meetseries met verschillende waarden van b en extrapoleert naar $b = 0$. Aangezien de kromme $O_s = O_s(b)$ slechts zwak gekromd is (zie (45) of (44)), wordt de ware oppervlakte zeer behoorlijk benaderd. Hiermede is aangetoond, dat in dit geval het beperkt scheidingsvermogen van de foto-electrische meetmethode geen beletsel is voor de meting van oscillatorsterkten.

§ 25. *Smalle absorptiebanden.*

Hoewel banden, welke aanzienlijk smaller zijn dan de spleetbreedte, bij onze metingen met oplossingen niet zijn voorgekomen, willen wij deze mogelijkheid even bespreken in verband met metingen van de absorptiebanden van kristallen van zeldzame aarden. Deze metingen zijn bijzonder interessant uit theoretisch oogpunt, daar de regelmatige rangschikking in een kristal zich meer leent voor theoretische berekeningen. Belangwekkend is ook de mogelijkheid om de overgangen tengevolge van roostertrillingen te scheiden van de overgangen door het statisch kristalveld, door middel van intensiteitsmetingen bij lage temperaturen.

Op het gebied van intensiteiten van kristalbanden is nog weinig bereikt. O.a. heeft *Ewald*¹³⁾ op grond van intensiteitsveranderingen van lijnen van *Nd-Zn-nitraat* getracht, den bezettingsgraad van de componenten van het grondniveau te berekenen en de verdeelingswet van *Boltzmann* te toetsen. Hij kwam tot tegenstrijdige resultaten, echter is de gebruikte fotografische methode waarschijnlijk ongeschikt voor het meten van zulke smalle banden, door lijnverbreding, enz.

Foto-electrisch kunnen wij van het kristal een doorlatingskromme meten; deze zal tengevolge van een smallen band een indeuking

bezitten in den vorm van een gelijkbeenigen driehoek, waarvan de basis = $2\nu_0$ is (zie (43)) en welks top bij de betreffende golflengte ligt. Ook al zijn nu de absorpties gering, dan kunnen wij uit vele dichtbijeeliggende meetpunten nauwkeurig de hoogte a van den driehoek, dus de maximale absorptie, grafisch bepalen. De berekening van de schijnbare extinctiecoëfficiënten is nu overbodig. Wij kunnen n.l. (zie (44)) de schijnbare oppervlakte schrijven in den vorm:

$$O_s = -\frac{1}{b} \int \left[\ln \left\{ \int_{\nu_1-\nu_0}^{\nu_1+\nu_0} \left(1 - \frac{|\nu-\nu_1|}{\nu_0} \right) \frac{d\nu}{\nu_0} - \int_{\nu_1-\nu_0}^{\nu_1+\nu_0} (1 - e^{-bk(\nu)}) \left(1 - \frac{|\nu-\nu_1|}{\nu_0} \right) \frac{d\nu}{\nu_0} \right\} \right] d\nu_1$$

waaruit volgt:

$$O_s = \frac{2}{b} \left\{ 1 + \frac{(1-a) \ln(1-a)}{a} \right\} = \frac{1}{b} \left(a + \frac{2}{2 \cdot 3} a^2 + \frac{2}{3 \cdot 4} a^3 + \dots \right)$$

want ν is vrijwel constant. Hierin is:

$$a = \int (1 - e^{-bk(\nu)}) \frac{d\nu}{\nu_0} \dots \dots \dots (46)$$

Om verder te komen dan deze onderste grens voor O_w , moeten wij weer langs fotografischen weg informaties verkrijgen over de structuur van den band. Hebben wij zoo bk_{\max} gevonden, dan is tevens de bovenste grens voor O_w vastgelegd, immers deze wordt verkregen als wij den correctiefactor voor het geval van een zeer smal rechthoekig bandje van gelijke absorptie toepassen. Een meer waarschijnlijke intensiteitsverdeling is een verdeling, analoog met de natuurlijke lijnverbreding, of een verdeling volgens een gauss-kromme. Met deze veronderstellingen bereiken wij reeds zeer goede benaderingen van de oppervlakte O_w . Als getallenvoorbeeld geven wij het geval van een bandje met maximaal 50% absorptie. De correctiefactor voor een zeer smal rechthoekig bandje zou zijn: $2 \ln 2 = 1,39$ en voor de meer waarschijnlijke gaussverdeling: 1,25; de factor is dus niet veel grooter dan 1.

Nog nauwkeuriger uitkomsten kunnen wij verkrijgen, als de fotografische opname van het bandje een — zij het onnauwkeurige — berekening van de intensiteitsverdeling toelaat. Wegens (46) kunnen wij schrijven:

$$O_w = \frac{1}{b} \left(a + \frac{b^2}{2!} \int k^2 dv - \frac{b^3}{3!} \int k^3 dv + \dots \right) \dots \quad (47)$$

De integralen in het rechterlid zijn dan te berekenen en uit a volgt dan de ware oppervlakte. Voor niet te groote absorpties ($bk_{\max} < 1$) zijn de correcties, zooals boven gezegd, klein. In het bijzonder hebben wij hiermede het voordeel, dat de uitloopers van de bandjes, welke aan de fotografische waarneming ontsnappen, op de integralen in (47) geen invloed hebben, zoodat deze geen moeilijkheden veroorzaken en foto-electrisch hun juiste waarde in rekening wordt gebracht.

Als meest nauwkeurige methode van de intensiteitsmeting bevelen wij dus een foto-electrische meting van de schijnbare oppervlakte, aangevuld met een fotografische schatting van den vormfactor, aan.

Tenslotte willen wij hier onzen dank uitspreken aan de N.V. Comrimo te Amsterdam voor de welwillende medewerking betoond bij de bewerking van dit proefschrift.

ZEEMAN-LABORATORIUM, AMSTERDAM.

SUMMARY.

In Chapter I the experimental method of measuring extinction curves is described. As a light source a super high pressure mercury lamp is used, giving an intense continuous spectrum. The light is concentrated in a container with the solution of the rare earth salt. A grating in the Runge-Paschen mounting analyses the light transmitted. Nearly all extinction measurements have been carried out with a photoelectric cell. The lamp, being fed by the mains, gives intermittent light, and the photocurrents are amplified by a three stage amplifier. The first of the three stages is built together with the photocell in a carefully shielded box which is movable along the Rowland circle. The amplified current is read on a galvanometer, whose electromagnet is fed by an alternating current of twice the mains frequency. A phase rotator adjusts the proper phase relations. Along two independent ways the linearity of the galvanometer deflection and the transmitted intensity is established within 1%, and before each series of measurements the linearity is checked. Blank readings at the same wavelength and with an equal water container, eliminate intensity variations. Point by point the spectrum is surveyed and extinction coefficients are calculated. A correction is applied for the stray light. The highest resolving power obtained by our photoelectric mounting is about 2 Å. In some measurements the light source has been an incandescent ribbon lamp, the light of which is made intermittent by a rotating sector.

A few spectra are examined by the photographic method. In the usual way the absorption spectra and the blackening marks are registered by means of a microphotometer. The accuracy is far inferior to that obtained by the photoelectric method.

A general relation for the light transmission of a monochromator is deduced (formula (14)) and its application on the prism and the grating monochromator reveals that, in contrast with emission spectroscopy, the grating is not inferior at the same resolving power, for the observation of absorption spectra.

In Chapter II the experimental results on the diluted aqueous solutions of all the rare earths are plotted in fig. 9 to 20. The spectral range lies between 8600 and 32000 cm^{-1} or shorter. Of most rare earths the absorption spectra both of the chlorides and of the nitrates are investigated, in the figures the dotted lines indicate the deviations of the nitrate spectrum. For several rare earths were contaminated by accompanying elements, correction methods are used: 1. from the strange bands the contamination is calculated, for the absorption spectra offer a good means for quantitative analysis of rare earth mixtures; 2. by measuring the paramagnetic susceptibility and comparing this with data from the literature. On the whole the place of the visible and ultraviolet maxima agree well with those reported by Prandtl and Scheiner⁴⁸). Table VI contains the infrared maxima together with the values of other investigators. From the areas of the absorption bands the intensities are calculated in terms of classical oscillators. The oscillator strengths are given in table II. In the last section of this chapter a comparison is made of the extinction curves with the scarce quantitative data of other authors.

Theoretical considerations are held in chapter III. They are based on the lines given by Van Vleck⁶²), but his estimates are revised by Broer⁶). The observed bands must be ascribed to transitions occurring within the incomplete, shielded $4f$ -shell. In free ions the transitions are forbidden for electric dipoles by the Laporte selection rule. Three alternatives for the multipole character of the bands have been summed up: 1. electric dipole transitions due to the disturbing internal fields in the condensed phases; 2. magnetic dipole transitions; 3. electric quadrupole transitions. Van Vleck held because of lack of quantitative experimental data, all the three causes for possible. It is shown, however, that the electric quadrupole absorption is far too weak to account for the observed intensities. The observed magnetic dipole bands are always intercombination bands. They are rather weak (10^{-8} to 10^{-7} oscillator) and can occur only in a few cases, especially circumstances are favourable at the middle elements of the group. From the perturbation theory it follows that electric dipole transitions are introduced by the high lying intermediate levels of

excited states under the action of the internal electrostatic field. Besides "statical" transitions, caused by the equilibrium field, also "vibrational" transitions due to the fluctuating field of the thermal vibrations are possible, the latter, however, must be expected to be somewhat weaker. Also other possibilities giving much weaker bands are mentioned. Electric dipole bands are estimated to give an oscillator strength of the order of 10^{-6} . Calculation is troubled by lack of reliable data about: the excited levels, the internal fields and the matrix elements, and for most ions: the analysis of the spectrum.

The spectra of Pr^{+++} , Tm^{+++} and Yb^{+++} are the simplest and the only ones that are satisfactorily analysed. According to intensity estimates all observed bands must be electric dipole bands. More accurate calculations about relative intensities for transitions to the levels of the same multiplets are possible, giving a good agreement for Pr^{+++} and Tm^{+++} bands. Two intercombination bands which have in Pr^{+++} as well as in Tm^{+++} 1I_6 as a final state appear to be abnormally strong. On the basis of the discussed mechanism they are difficult to explain.

The spectra of the other ions are discussed shortly. From other evidence it appears that only two Eu^{+++} bands and partly one Dy^{+++} band are recognized with certainty to be magnetic dipole transitions. In all spectra the selection rules are always obeyed. At the end of this chapter a comparison is made between the intensities in solutions and in crystals. Theoretically the intensities in crystals must be weaker. The rather meagre experimental data from the literature agree with this statement.

In chapter IV the differences between the absorption spectra of equal concentrated aqueous solutions of neodymium nitrate and neodymium chloride are studied (see fig. 23). Two absorption bands are examined and the differences as a function of the concentration are plotted in fig. 24. At very low concentrations the differences disappear. Striking is the proportionality of the two bands. According to Fuoss²⁰⁾ the negative ions in the vicinity of the neodymium ion are arranged in shells, with mutual distances of one water molecule. Chiefly an ion in the nearest shell will disturb the absorption spectrum. So the proportionality mentioned is easy

to understand. When an ion in the inner shell is supposed to be associated, the law of mass action applied to the association equilibrium, can give the dependence upon concentration. When the concentration is reduced by the estimated activity factor, it appears that the occupation of the inner shell is low, even when the solution contains about 0,2 mol. per liter. So the variation in the absorption spectrum offers a useful means to get information about the ionic distribution in electrolytes, especially in the proximity of an ion.

Finally chapter V deals with the interesting question about the applicability of the photoelectric measuring method on narrow absorption bands. Because of intensity reasons the resolving power of the monochromator is limited and so no good extinction curves from too narrow a band can be obtained. Nevertheless the correct areas and oscillator strengths of such bands can be computed from the wrong curves. Therefore two cases have to be distinguished: 1. bands with a width comparable with the resolving power. It is recommended to set up two series with different and low maximum extinction and to extrapolate to zero extinction; 2. very narrow bands like some Eu^{+++} bands or the lines in crystals. Then a reasonable good result can be deduced from an ordinary photoelectric measurement together with a rough photographic estimate of the intensity distribution over the band.

LITERATUUR.

1. H. Bethe en F. H. Spedding, *Phys. Rev.*, 52, 454, 1937.
2. Bjerrum, *Medd. Kgl. Danske Vidensk. Selskab*, 7, No. 9, 1926.
3. H. Brinkman, *Diss. Utrecht* 1932.
4. L. J. F. Broer, *Physica*, 11, Note on the Ionic Association (in bewerking).
5. ———, *Physica*, 12, in bewerking.
6. ———, C. J. Gorter en J. Hoogschagen, *Physica*, 11, 231, 1945.
7. B. Cabrera en A. Duperier, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 188, 1640, 1929.
8. P. H. van Cittert, *Z. Instrum.-kde*, 46, 557, 1926.
9. E. U. Condon en G. H. Shortley, *Theory of Atomic Spectra*, Cambridge, 1935.
10. O. Deutschbein, *Ann. Physik*, 36, 183, 1939.
11. A. Duperier, *An. Soc. Esp. Fis. Y. Quim.*, 28, 47, 1930.
12. G. J. Elias, *Ann. Physik*, 35, 299, 1911.
13. H. Ewald, *Z. Phys.*, 110, 428, 1938.
14. A. Frank, *Phys. Rev.*, 48, 765, 1935.
15. P. Franzen, J. P. M. Woudenberg en C. J. Gorter, *Physica*, 10, 365, 1943.
16. S. Freed, *Rev. mod. Phys.*, 14, 105, 1942.
17. ——— en H. F. Jacobson, *J. chem. Phys.*, 6, 654, 1938.
18. ——— en S. I. Weissmann, *Phys. Rev.*, 60, 440, 1941.
19. R. Freymann en S. Takvorian, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 194, 963, 1932.
20. R. M. Fuoss, *Trans. Faraday Soc.*, 30, 967, 1934.
21. H. Gobrecht, *Ann. Physik*, 28, 673, 1937.
22. ———, *Ann. Physik*, 31, 600, 1938.
23. ———, *Ann. Physik*, 31, 755, 1938.
24. ———, *Z. ges. Naturwiss.*, 9, 351, 1937.
25. C. J. Gorter, *Arch. Mus. Teyler III*, vol. VII, 183, 1932.
26. W. de Groot, *Ned. T. Natuurk.*, 9, 497, 1942.
27. H. von Halban en L. Ebert, *Z. phys. Chem.*, 112, 321, 1924.
28. R. E. Hall en W. D. Harkins, *J. Am. chem. Soc.*, 38, 2658, 1916.
29. A. C. S. van Heel, *Inleiding in de Optica*, I, p. 119. Nijhoff, 's-Gravenhage, 1942.
30. K. H. Hellwege, *Z. Phys.*, 117, 198, 1941.
31. J. Hoogschagen, *Physica*, 11, 513, 1946.
32. ———, Th. G. Scholte en S. Kruyer, *Physica*, 11, 504, 1946.
33. ———, A. P. Snoek en C. J. Gorter, *Physica*, 10, 693, 1943.
34. ———, ——— en ———, *Physica*, 11, 518, 1946.
35. H. C. Jones en J. S. Guy, *Ann. Physik*, 43, 555, 1914.
36. G. Joos en K. H. Hellwege, *Ann. Physik*, 39, 25, 1941.

37. G. Kortüm, Elektrolytlösungen, p. 107.
38. G. Kortüm en H. von Halban, Z. phys. Chem. (A), 170, 212, 1934.
39. R. Kronig, Ned. T. Natuurk., 9, 402, 1942.
40. R. J. Lang, Phys. Rev., 49, 552, 1936.
41. P. Lueg, Z. Phys., 39, 391, 1926.
42. A. Merz, Ann. Physik, 28, 569, 1937.
43. J. M. W. Milatz, Diss. Utrecht, 1937.
44. P. C. Mukherji, Indian J. Phys., 10, 319, 1936.
45. Onbekend, Electronics, Mei 1940.
46. L. S. Ornstein, W. J. H. Moll en H. C. Burger, Objektive Spektralphotometrie, Vieweg, Braunschweig, 1932.
47. G. M. Pool, Z. Phys., 29, 311, 1924.
48. W. Prandtl en K. Scheiner, Z. anorg. allg. Chemie, 220, 107, 1934.
49. L. L. Quill, P. W. Selwood en B. S. Hopkins, J. Am. chem. Soc., 50, 2929, 1928.
50. M. Radoitchitch, C. R. Acad. Sci. Paris, 206, 335, 1938.
51. J. A. Rajchman en R. L. Snijder, Electronics, p. 20, Dec. 1940.
52. C. J. Rodden, Bur. Stand. J. Res., 26, 557, 1941 en 28, 265, 1942.
53. A. Rosa, Ann. Physik, 43, 161, 1943.
54. G. Rosenthal, Phys. Z., 40, 508, 1939.
55. P. B. Rottier, Diss. Delft, 1942.
56. A. Rubinowicz, Z. Phys., 65, 662, 1930.
57. A. N. Seidel en J. I. Larinov, C. R. Acad. Sci. U.R.S.S., 19, 683, 1938.
58. F. H. Spedding, Phys. Rev., 58, 255, 1940.
59. M. J. O. Strutt en A. van der Ziel, Physica, 8, 576, 1941.
60. W. Uytterhoeven, Elektrische Gasentladungslampen, Springer, Berlijn, 1938.
61. J. H. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932.
62. ———, J. phys. Chem., 41, 67, 1937.
63. J. Volger, Diss. Leiden, 1946.
64. R. W. Wood, Physical Optics, p. 180, Mc. Millan, New-York, 1905.
65. J. P. M. Woudenbergh, Diss. Utrecht, 1940.
66. ———, Physica, 9, 217 en 936, 1942.

