

OVER OPTISCHE DISSOCIATIE VAN EENIGE
TWEE-ATOMIGE MOLECULEN

OVER OPTISCHE DISSOCIATIE VAN EENIGE TWEE-ATOMIGE MOLECULEN

PROEFSCHRIFT, TER VERKRIJGING
VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN
DE TECHNISCHE WETENSCHAP AAN
DE TECHNISCHE HOOGESCHOOL TE
DELFT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR
MAGNIFICUS Ir. H. TER MEULEN,
HOOGLEERAAR IN DE AFDEELING
DER SCHEIKUNDIGE TECHNOLOGIE,
VOOR EEN COMMISSIE UIT DEN SE-
NAAT TE VERDEDIGEN OP MAANDAG
21 MAART 1932, DES NAMIDDAGS TE
4 UUR, DOOR

GERARDUS HENDRICUS VISSER

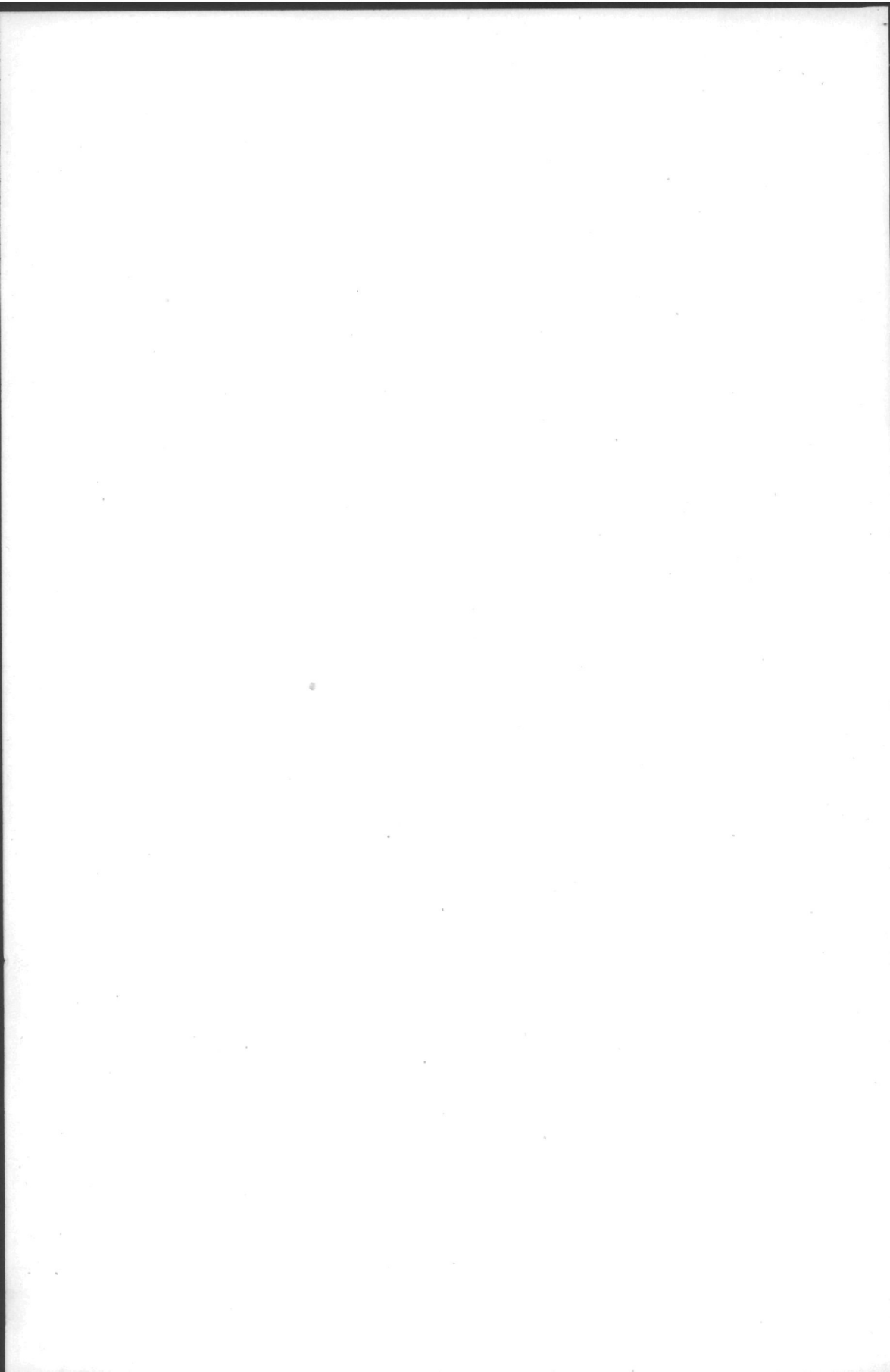
SCHEIKUNDIG INGENIEUR

GEBOREN TE ENKHUIZEN

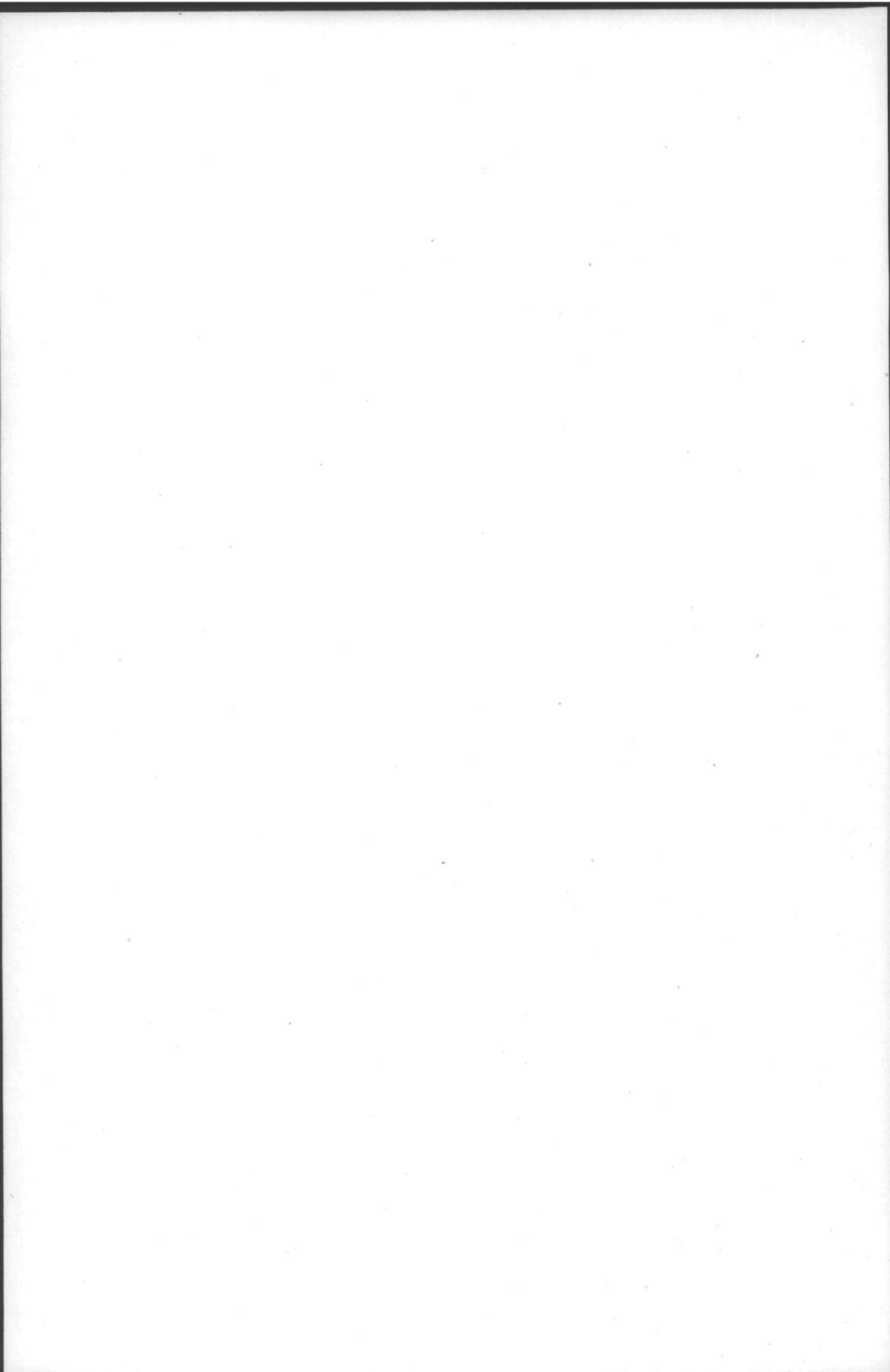


NAAMLooZE VENNOOTSCHAP W. D. MEINEMA, HIPPOLYTUSBUURT 6
DELFT

1021 D 51



AAN MIJN VADER
EN DE NAGEDACHTENIS VAN MIJN MOEDER



Gaarne zeg ik op deze plaats dank aan allen, die tot mijn wetenschappelijke ontwikkeling hebben bijgedragen.

In de eerste plaats richt ik mij daarbij tot U Hooggeleerde DORGELO, hooggeachte promotor. Niet slechts voor de bereidwilligheid, waarmede Gij mij hebt toegestaan tijdens mijn assistentschap dit proefschrift te bewerken, ben ik U erkentelijk; Uw krachtige steun in elk opzicht, Uw belangstelling voor mijn werk en voor mijn persoon zijn voor mij redenen tot groote dankbaarheid. In hoe ruime mate hebt Gij steeds weer Uw tijd tot mijn beschikking willen stellen om mij over moeilijkheden heen te helpen; zonder Uw geduld met mij en Uw aanmoediging op tijden, dat het onderzoek minder goed vlotte, zou dit proefschrift zeker niet tot stand zijn gekomen. Uw critische geest, die mijn onderzoek in verstandige banen wist te leiden zonder ooit als een domper te werken, zal mij evenals Uw toewijding tot het werk en Uw energie steeds ten voorbeeld blijven.

Sehr Geehrter Herr Professor FRANCK, Sie sind derjenige neben Herrn Professor DORGELO, der am meisten das Zustande kommen meiner Arbeit gefördert hat. Nicht nur für den gastfreien Empfang in Ihrem Institut sondern auch für manche anregende Diskussionen bin ich Ihnen sehr verpflichtet; für das freundliche Interesse, dass Sie meine Arbeiten entgegen brachten, danke ich Ihnen sehr.

U, Hooggeleerden in de Afdeelingen der Algemeene Wetenschappen en der Scheikundige Technologie, ben ik veel verplicht voor alles, wat ik op Uw colleges en practica mocht leeren.

In het bijzonder U, Hooggeleerde BÖESEKEN ben ik zeer erkentelijk. Hoe Gij mij tijdens het laatste jaar van mijn ingenieursstudie eenerzijds hebt geleid en anderzijds wel hebt willen vrij laten bij het onderzoek, zal ik niet licht vergeten. Uw hartelijke belangstelling, ook voor mijn latere werk, stel ik zeer op prijs.

Hooggeleerde SCHEFFER, TER MEULEN en REINDERS, de welwillendheid, die Gij mij zoowel tijdens als na mijn ingenieursstudie hebt willen betoonen, zou ik niet gaarne onvermeld laten. Ik dank U zeer.

Hooggeleerde W. J. DE HAAS, de maanden, die ik als gast in Uw

laboratorium mocht doorbrengen, zullen bij mij steeds in de aangenaamste herinnering blijven.

Heeren Hoogleeraren in de Laboratoria voor Technische Physica en voor Electrotechniek, voor de vriendelijke wijze, waarop Gij mij tegemoet zijt getreden en mij hebt willen helpen, wanneer ik met een verzoek tot U kwam, ben ik U zeer erkentelijk.

Dames en Heeren Collega's in het Laboratorium voor Technische Physica, ik dank U voor de bereidwilligheid, waarmede Gij mij dikwijls terzijde hebt gestaan.

Waarde Dr. A. C. S. VAN HEEL, in het bijzonder U ben ik voor den krachtigen steun, dien Gij mij bij het onderzoek hebt gegeven, zeer veel verplicht. Met genoegen denk ik aan de perioden van ons samenwerken terug.

Waarde ir. H. W. NICOLAI, beste vriend, wanneer ik van den kring van studie-vrienden, die zooveel tot mijn belangstelling in wetenschappelijke problemen heeft bijgedragen, U in het bijzonder noem, is het om U te danken voor Uw belangstelling, voor Uw critiek en voor Uw hulp, die ik in zoo ruime mate heb mogen ontvangen.

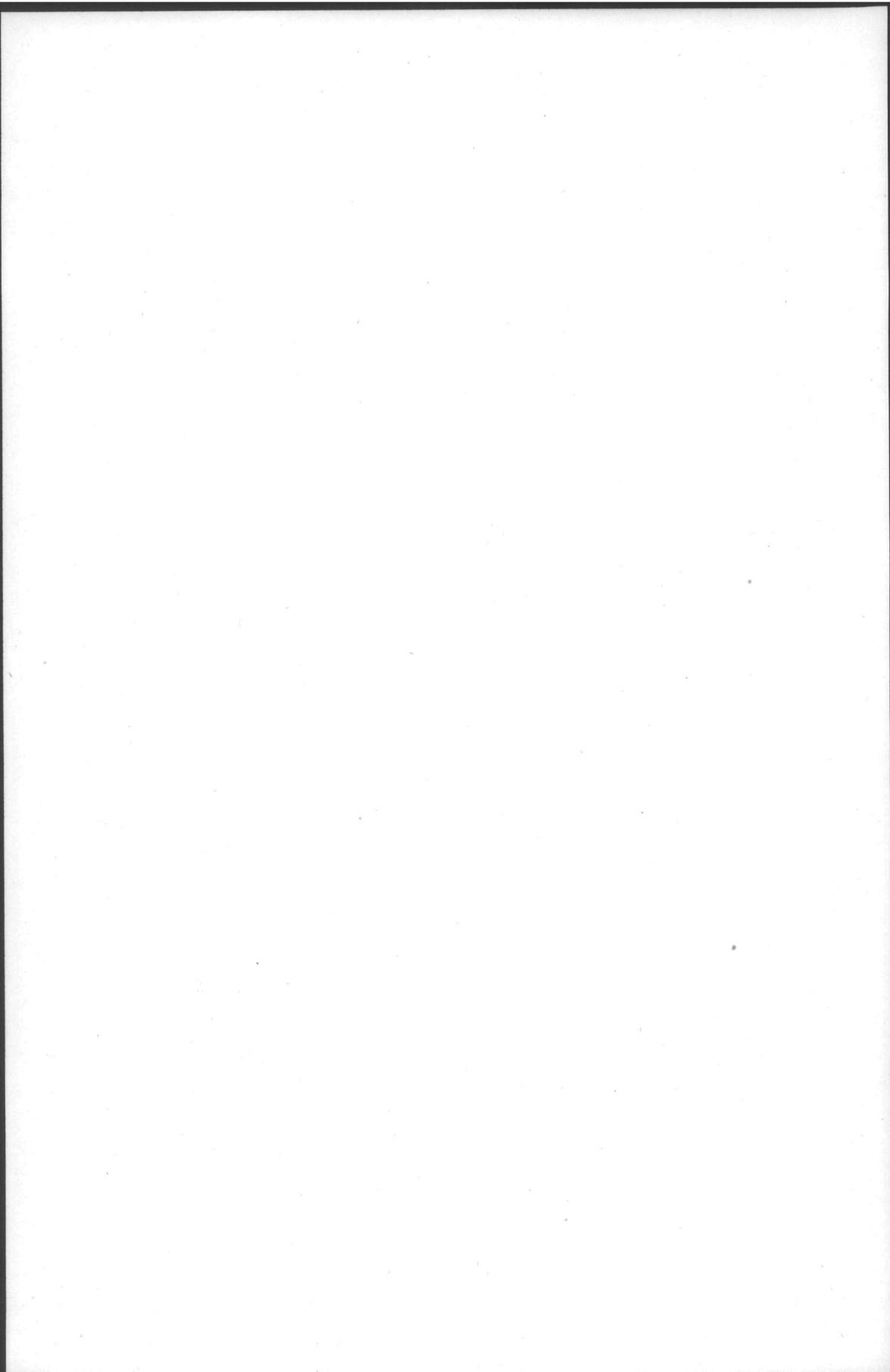
Een woord van dank aan het technische personeel van de laboratoria, waar ik werkte, zou ik niet gaarne achterwege laten.

Waarde TIELKEMEYER, de wijze, waarop Gij altijd weer voor mij hebt klaargestaan terwijl ik juist vaak Uw fraaiste werkstukken bij mijn proeven moest vernietigen, zal ik niet licht vergeten.

Ook den Heer P. VAN DEN AKKER en het personeel uit de werkplaats en de Heeren VAN DEN BOS en VAN DER WEES dank ik hartelijk voor hun hulp.

INHOUD.

INLEIDING	11
HOOFDSTUK I.	
Optische dissociatieprocessen bij alkali-halogeenv verbindingen in dampvorm	15
§ 1. Inleiding	15
§ 2. Experimenteele methodiek; apparatuur	17
§ 3. Waarnemingen aan NaBr, LiJ, LiBr, CsJ en RbJ	20
§ 4. Nieuwere onderzoekingen over de absorptiespectra van alkali-halogeenvverbindingen	24
HOOFDSTUK II.	
Optische dissociatie van thallojodide	31
§ 1. Het werk van TERENCE, BUTKOW en KUHN	31
§ 2. Fluorescentiewaarnemingen aan thallojodide	38
§ 3. Opmerkingen over het absorptiespectrum van thallojodide	42
HOOFDSTUK III.	
De dissociatiewarmten van de alkalichloriden -bromiden en -jodiden	46
§ 1. Methode van berekenen; resultaten	46
§ 2. Discussie van de gebruikte methoden	49
HOOFDSTUK IV.	
Absorptie-waarnemingen	58
§ 1. Onderzoek naar een fijnere structuur in de fluctua ties van de alkalijodiden	58
§ 2. Het structuurspectrum van natriumjodide	63
§ 3. Het absorptiespectrum van lithiumjodide	64
§ 4. Het grondtrillingsquantum van lithiumjodide	71
LITTERATUURLIJST.	77



INLEIDING.

De eerste op hechte grondslagen gebaseerde beschouwing over optische dissociatie van een twee-atomig molecule werd door FRANCK¹⁻²⁾ gegeven. Hij ging daarbij uit van de analogie, die er bestaat tusschen zekere atoom-absorptiespectra (reeks van absorptielijnen + continue absorptie) en bepaalde absorptie-bandenspectra (reeks van convergeerende kanten + continue absorptie). Waar nu voor het atoom-continuüm bekend was, dat het correspondeerde met het elementair-proces, waarbij een atoom zich splitst in een electron en een positief ion, welke meer of minder kinetische energie hebben, nam FRANCK aan, dat een soortgelijke verklaring voor de molecuul-absorptiecontinua mogelijk moest zijn en formuleerde deze als volgt:

Door absorptie van straling met een golflengte, vallend in het gebied van de continue molecuul-absorptie, wordt het molecule gedissocieerd in twee (al dan niet aangeslagen) atomen. Deze atomen zullen, al naar licht van een kleinere of een grootere golflengte in het continue gebied geabsorbeerd wordt, meer of minder kinetische energie bezitten.

Op het eerste gezicht kon deze aanname wonderlijk lijken, daarom, om tot een dissociatie van het molecule te kunnen komen, moest aannemen, dat de beweging van de atoomkernen door de absorptie van het licht zeer sterk beïnvloed werd, terwijl bekend was, dat niet-polaire moleculen geen enkel quantum vibratie- of rotatie-energie kunnen opnemen en polaire moleculen slechts weinige quanta vibratie-energie en één rotatie-quantum.

FRANCK maakt echter duidelijk, dat wanneer een electronensprong in een molecule wordt teweeg gebracht, de mogelijkheid bestaat, dat de vibratie-energie sterk verandert.

In fig. 1 is voor een drietal denkbeeldige, twee-atomige moleculen de potentieele energie van de kernen (U) als functie van den kernafstand (r) geteekend, waarbij telkens curve 1 voor den normaal-

toestand, curve 2 voor een electronen-aangeslagen toestand van het molecule geldt.

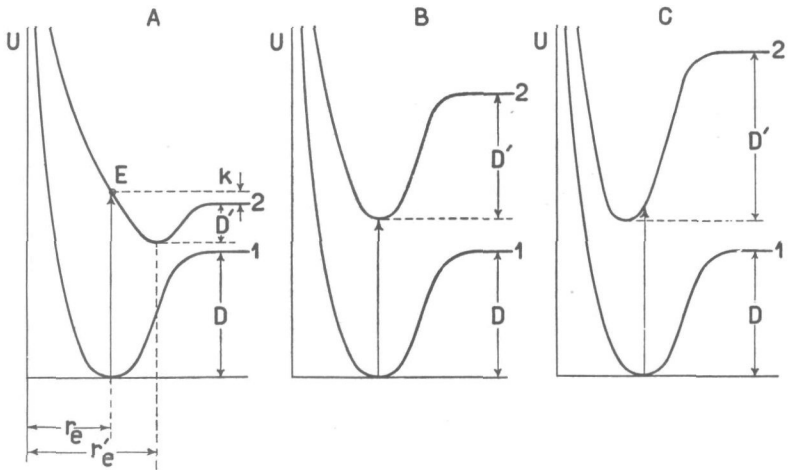


Fig. 1.

Uit een dergelijke potentiaalcurve blijkt het volgende:

Daar de energie van het molecule het kleinste is, wanneer de kernen ten opzichte van elkaar in rust zijn, geeft de waarde van den kernafstand, behoorend bij het minimum den „evenwichtsstand” van de atomen in het molecule aan (r_e). Verandert men den afstand van de kernen, uitgaande van dit punt, dan stijgt de potentieele energie; bij het vergrooten van den kernafstand kan deze echter niet willekeurig hoog stijgen, daar op een bepaald moment de atomen buiten elkaars werkings-sfeer komen en het molecule dissocieert. De afstanden D en D' geven de dissociatiewarmten van normaal-toestand en aangeslagen toestand aan.

Een electronensprong, die in het niet vibreerend molecule wordt teweeggebracht, moet nu volgens FRANCK in de figuur worden voorgesteld door een lijn, uitgaand van het minimum van de onderste curve en evenwijdig aan de U -as. Dit wil dus zeggen: Tijdens den electronensprong veranderen de kernen niet merkbaar van plaats ten opzichte van elkaar en men krijgt een aangeslagen molecule, waarin de kernen zich op een afstand bevinden, die in het algemeen

niet met dien van het minimum van de potentiaalcurve voor dien toestand overeenkomt.

Dat de hoeveelheid vibratie-energie, die op deze wijze aan het aangeslagen molecule wordt gegeven, zoo groot kan zijn, dat het molecule dissocieert, is direct uit het meest linksche deel van fig. 1 af te lezen. Men krijgt daar een aangeslagen molecule, waarin de kernen veel dichter bijeen zijn dan in den evenwichtsstand; de kernen zullen dus een vibratie-beweging gaan uitvoeren en daar rechts van het minimum geen punt op de curve voorkomt met evengroote U als het punt E , zal dissociatie het gevolg wezen. De atomen zullen daarbij een kinetische energie, gegeven door den afstand k , hebben.

Voor het in fig. 1A geteekend stel potentiaalcurven is karakteristiek, dat de aangeslagen toestand minder vast gebonden is dan de normaal toestand ($D > D'$ en als regel $r_e' > r_e$). In fig. 1B is echter aangenomen, dat de beide electronen-toestanden ongeveer even sterk gebonden zijn; hier ziet men, dat dan bij een electronensprong in het algemeen slechts kleine veranderingen in den vibratie-toestand zullen plaats hebben. In geval 1c tenslotte (aangeslagen toestand vaster gebonden dan normaal toestand) zal wel weer verandering in de vibratie-energie kunnen optreden.

Moleculen van alle drie typen komen in de natuur voor; optische dissociatieprocessen treden echter vrijwel uitsluitend op bij het eerst besproken type en alle in dit proefschrift te bespreken moleculen vertoonen dan ook potentiaalcurven, die in hoofdzaak analoog zijn aan de in fig. 1A gegevene.

De aard van de dissociatieproducten van het aangeslagen molecule is, gelijk men direct uit fig. 1 kan aflezen, verschillend van die van het normale molecule: Er is een verschil in electronen-energie. Het kan zodoende voorkomen, dat men door een normaal molecule te bestralen een dissociatie teweegbrengt, waarbij een van de dissociatieproducten aangeslagen is.

Een dergelijk optisch dissociatieproces werd door TERENIN³⁻⁴⁻⁵) bij natriumjodide geconstateerd: Bij bestralen van den damp van dit zout met licht van een golflengte $\leq 2450 \text{ \AA}$ worden de D-lijnen van natrium geëmitteerd. Op grond van het gegeven, dat bestraling met 2450 \AA nog juist deze emissie teweeg brengt en dus nog juist in staat is het molecule te doen dissociëren, kan

men de dissociatiewarmte berekenen, mits de golflengte van de uitgezonden spectraallijn bekend is. Het verschil tusschen het quantum energie, behoorend bij de straling, welke in den damp gezonden werd en het quantum behoorend bij de geëmitteerde lijn, geeft in eerste benadering de energie, welke gebruikt werd om het molecule te doen dissociëren.

In zeer korte trekken is in het bovenstaande dat deel van onze kennis van optische dissociatieprocessen, dat van direct belang is voor het volgende onderzoek en hetwelk dateert van vóór 1927, weergegeven *). Litteratuur van lateren datum wordt, waar deze van belang is voor het onderzoek, in verband met het eigen werk besproken.

De opzet van het onderzoek bestond in het volgende:

1. met de methode van TERENIN te trachten meerdere dissociatiewarmten te bepalen (Hst. I),
2. een indruk te krijgen van de nauwkeurigheid van deze methode (Hst. II en III),
3. zooveel mogelijk parallel aan fluorescentie-waarnemingen de absorptiespectra van de onderzochte stoffen te bestudeeren en met behulp daarvan de fluorescentie-proeven te bevestigen en te completeeren. (Hst. I, II, III en in het bijzonder IV).

*) Een overzicht van de geheele litteratuur vindt men o.a. in:
H. SPONER, *Ergebn. d. Ex. Naturwiss.* **6**, 75 (1927).
G. H. VISSER, *Chem. Weekblad* **27**, 237, 380, 390 (1930).

HOOFDSTUK I.

OPTISCHE DISSOCIATIEPROCESSEN BIJ ALKALI-HALOGEEN VERBINDINGEN IN DAMPVORM.

§ 1. INLEIDING.

FRANCK⁶⁻⁷⁻⁸) verdeelt de twee-atomige moleculen in atoommoleculen en ionenmoleculen. Hij past daarbij het volgende criterium toe:

Bij een ionenmolecule vibreeren in den normaaltoestand twee ionen ten opzichte van elkaar; versterkt men de kern-oscillatiebeweging adiabatisch, dan dissocieert een dergelijk molecule in twee ionen. Brengt men een electronensprong teweeg, dan kan deze daarin bestaan, dat een electron van het negatieve ion overgaat naar het positieve en dat men een aangeslagen molecule krijgt, dat gedissocieerd kan worden in twee normale atomen.

Bij een atoommolecule daarentegen vibreeren, volgens de oorspronkelijke opvatting van FRANCK, twee normale atomen ten opzichte van elkaar in den grondtoestand van het molecule. Een electronensprong voert daar tot een aangeslagen molecule, dat zich kan splitsen in een aangeslagen plus een normaal atoom.

Later bleek echter (HEITLER en HERZBERG⁹⁻¹⁰), dat er ook atoommoleculen voorkomen, waarbij de eerst mogelijke electronensprong tot een aangeslagen molecule voert, dat in twee normale atomen kan dissocieeren en het criterium van FRANCK voor ionenmoleculen is dus niet volkomen scherp. Toch kunnen wij er zeker van zijn, dat de tot dusverre optisch onderzochte alkali-halogen verbindingen ionenmoleculen vormen¹¹). (Verg. ook § 4 van dit hoofdstuk).

Onderzoekingen over het absorptiespectrum van deze verbindingen in dampvorm⁶⁻¹²⁻¹³) leerden, dat er meerdere gebieden van continue absorptie optreden, welke min of meer duidelijk gescheiden zijn. Het bleek nu, dat de frequentie-verschillen voor

de maxima van deze gebieden overeenkwamen met de frequenties van spectraallijnen van de atomen, waaruit de verbinding was samengesteld en voorts, dat het quantum behoorend bij de straling met de grootste golflengte, die nog geabsorbeerd werd, ongeveer even groot was als de dissociatiewarmte van het onderzochte molecule.

De interpretatie van een dergelijk absorptiespectrum werd door FRANCK, KUHN en ROLLEFSON als volgt gegeven:

Absorptie van straling met een golflengte, vallend in het continue absorptiegebied met de grootste golflengte, veroorzaakt een dissociatie van het molecule in twee normale atomen. Absorptie van licht met een golflengte, welke in een van de andere continue gebieden ligt, brengt een dissociatie teweeg, waarbij een van de scheidende atomen of wel beide aangeslagen zijn. Hoe groot deze aanslagenergie is, laat zich uit het frequentie-verschil tusschen het maximum van het absorptiegebied in kwestie en dat met de grootste golflengte berekenen.

Een bevestiging van deze interpretatie levert het experiment van TERENCE, dat reeds in de inleiding genoemd werd.

Wat de kinetische energie betreft, die bij het optisch dissociatieproces aan de atomen wordt meegegeven zij het volgende opgemerkt:

Wanneer men volgens TERENCE, uit de grensgolflengte (d. i. de grootste golflengte, welke nog emissie van de atoomlijn teweegbrengt) en de golflengte van de uitgezonden lijn, de dissociatiewarmte berekent, verwaarloost men de kinetische energie, welke de dissociatieproducten kunnen bezitten¹⁴⁾. FRANCK en HOGNESS¹⁵⁾ toonden verder aan, dat bij bestralen van natriumjodide-damp met licht van kleiner golflengte dan de grensgolflengte, de scheidende atomen met grooter snelheid uiteenvliegen naarmate men zich verder van de grensgolflengte verwijderd; de uitgezonden atoomlijn vertoont namelijk meer en meer Doppler-verbreding. Een methode om de absolute waarde van de kinetische energie van de splitsingsproducten bij instralen met de grensgolflengte te bepalen, levert deze werkwijze inmiddels niet: Men kan geen norm aangeven voor de breedte van de atoomlijn onder de condities, welke in den uitteraard hoog verhitten zoutdamp heerschen.

§ 2. EXPERIMENTEELE METHODIEK: APPARATUUR.

Experimenteel is onze bepaling van de dissociatiewarmte volgens de lijnfluorescentie-methode als volgt uitgevoerd:

Een kleine hoeveelheid in hoogvacuum gedestilleerd zout bevindt zich in een kwartsballonnetje met aangezette buis, dat via een kwartsventiel, dat magnetisch geopend en gesloten kan worden, met een hoogvacuum-pompinstallatie in verbinding staat. Het geheel is in een elektrischen oven geplaatst en wordt op een temperatuur van ongeveer 700° gebracht, waarbij ervoor gezorgd wordt, dat de temperatuur van de aangezette buis iets lager is dan die van het ballonnetje, zoodat het vaste of vloeibare zout zich in deze buis verzamelt. (Vgl. Fig. 2). Door een opening, welke in den zijwand van den oven is aangebracht, kan de damp in het kwartsvatje met ultraviolet licht bestraald worden, terwijl loodrecht op de richting van het ingestraalde licht de fluorescentie wordt waargenomen.

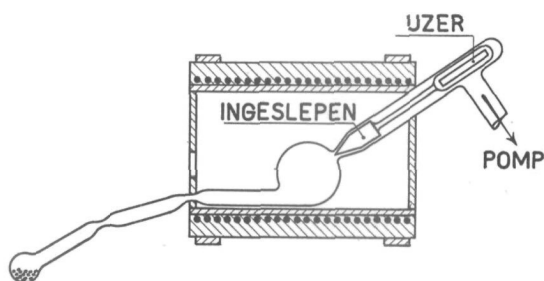


Fig. 2.

Als bron van ultraviolet licht wordt bij onze proeven een gecondenseerde vonkontlading gebruikt. Deze wordt verkregen met behulp van een 3 kVA 10000 volt transformator, waarvan de secundaire klemmen verbonden zijn aan een capaciteit van 0,1 microfarad. Om boogvorming aan de vonkenbaan tegen te gaan, wordt voortdurend lucht in de vonk geblazen. De constructie van de gebruikte vonkenbaan maakte het mogelijk snel op elektroden van ander materiaal over te gaan. De kleine bol- of kegelvormige vonkpolen uit verschillende metalen zijn namelijk aan

den omtrek van twee cilindrische schijven aangebracht, die om hun horizontaal geplaatste assen draaibaar zijn, terwijl tevens een van beide schijven verplaatst kan worden ten opzichte van de andere om de vonklengthe te regelen.

Men begint nu met achtereenvolgens het licht van vonken tusschen electroden uit verschillende metalen door den zoutdamp te werpen en daarbij hetzij visueel, hetzij met behulp van een spectrograaf, het fluorescentie-verschijnsel waar te nemen. Uit een dergelijke proef kan men gewoonlijk al een conclusie trekken over het golflengte-gebied, dat om een bepaald dissociatieproces teweeg te brengen, moet worden ingestraald. Verscheidene metalen vertoonen namelijk in hun vonken-spectrum een groep van zeer sterke lijnen en wanneer een dergelijke vonk krachtige fluorescentie teweegbrengt, weet men, dat zeer waarschijnlijk het in te stralen golflengtegebied in de buurt van deze sterke lijnen van het metaal ligt.

Om daarna de grensgolflengte te bepalen, ontleedt men het licht van de vonk met een lichtsterk spectraalapparaat en zorgt, dat de groep sterke ultraviolette lijnen, die nu onderling gescheiden zijn, juist in het kwartsballonnetje vallen en daar ter plaatse scherp zijn afgebeeld. Heeft men nu tevoren (b.v. met behulp van een fluoresceerend stukje glas) de plaats van elk van de lijnen ten opzichte van het ballonnetje vastgelegd, dan kan men nagaan, welke golflengte juist nog fluorescentie teweegbrengt. Een beeld zoals wij bij monochromatisch instralen op deze wijze verkregen, vindt men op figuur 12.

De lichtsterke monochromator, die bij onze proeven gebruikt wordt is als volgt ingericht: Een hol prisma, met een brekenden hoek van 70° werd uit twee kwartsglazen platen van $12 \times 6,5 \times 0,3$ cm en drie glazen platen door aaneenkitten met witte zegellak gemaakt en met gedestilleerd water gevuld. Op ongeveer 70 cm afstand van dit prisma werd de vonk opgesteld. De eenigszins spleetvormige opening tusschen de electroden van de vonk diende als spleet; een collimator-objectief werd niet gebruikt. Door een kwartslens ($d=7$ cm, $f=15$ cm), die zich aan den anderen kant van het prisma bevindt, wordt de vonk afgebeeld in het fluorescentie-vaatje. De orde van grootte van de dispersie bij ongeveer 2000 \AA is uit figuur 12, daar de figuren op ware grootte zijn, direct te zien.

De zoo juist beschreven methode om de grensgolflengte te bepalen, kan niet zonder meer worden toegepast, wanneer de golflengte van de geëmitteerde atoomlijn in het rood of het infra-rood valt. De vrij krachtige roode en infra-roode straling van den oven maken in dat geval zelfs het constateeren van een emissie, door fotografeeren van het vaatje met een plaat, die voor de uitgezonden golflengte gevoelig is, onmogelijk. Door met een spectraal-apparaat met goedgekozen spleetwijdte op te nemen, kan men in dit geval toch zijn doel bereiken: De continue straling van den oven wordt dan in het spectrum ten opzichte van de lijnmissie verzwakt. Bij eenige zouten werd deze methode toegepast. Bij het werk met lithiumjodide en -bromide en rubidiumjodide werd voor het opnemen van de fluorescentie-spectra gebruik gemaakt van een zeer lichtsterken spectograaf ($f/2$), ontworpen door Dr. A. C. S. VAN HEEL¹⁶⁻¹⁷). In dit toestel wordt een fotografisch objectief met relatieve opening $f/2$ als cameralens gebruikt, terwijl een gewone achromatische lens met opening $f/10$ als collimator objectief fungeert. De diameter van de lenzen is 6.5 cm en de brandpuntsafstand van de cameralens is dus 13 cm. Om onder deze omstandigheden nog een redelijke dispersie te krijgen, wordt als prisma een hol prisma gevuld met aethylcinnamaat gebruikt. De brekende hoek werd zoo gekozen (65°), dat de reflectie-verliezen dezelfde waren als die voor een flintglazen prisma met een hoek van 60° . De dispersie is dan bij gebruik van het vloeistofprisma belangrijk grooter. Bij gebruik van een flintglazen prisma van 60° was de afstand van de Hg-lijnen 4047 en 5790 Å op de plaat 7,5 mm, met het vloeistofprisma werd die afstand 14,8 mm. Uit den temperatuur coefficient voor den brekingsindex van de vloeistof kan men afleiden, dat variaties in temperatuur tot $0,3^\circ$ C nog geen aanleiding geven tot verschuiving of vaag worden van de lijnen. Ten deele hangt dit samen met het feit, dat ten gevolge van restaberraties van de cameralens en van de korrel der snelle platen, die wij gebruikten, de breedte van de lijnen reeds $\pm 0,1$ mm is.

Aangezien uit metingen met een thermoelement bleek, dat de temperatuurvariaties in de vloeistof niet grooter dan $0,3^\circ$ C per uur waren, ook wanneer de kamertemperatuur in dien tijd $1,0^\circ$ C wisselde, behoeften wij geen bijzondere voorzorgen te nemen om

den spectograaf thermisch te isoleren; al onze opnamen werden binnen een tijd van 25 minuten gemaakt.

Voor details aangaande dit instrument vergelijkte men de sub 16 en 17 geciteerde litteratuur.

§ 3. WAARNEMINGEN AAN NaBr, LiJ, LiBr, CsJ EN RbJ.

a). De damp van natriumbromide emitteert de D-lijnen van natrium bij bestraling met het licht van een zink- of cadmiumvonk. Monochromatisch instralen leerde ons, dat de grensgolf-lengte ligt tusschen 2144 ÅE (Cd) en 2194 ÅE (Zn).

b). Lithiumjodide kan door bestralen met $\lambda \leq 2350 \pm 50$ ÅE gedissocieerd worden onder emissie van de roode Li resonnantie-lijn 6706 ÅE. De grensgolf-lengte werd bepaald door monochromatisch instralen met een cadmiumvonk. Daarbij werd door een rood-filter de fluorescentie tegen de richting van het ingestraalde ultraviolet in waargenomen. Men vermijdt zodoende het storende rood van den oven en verzwakt door het rood-filter het valsche licht van den monochromator zoodanig, dat de fluorescentie-bundels (die men nu „end on” beziet) als lichtende puntjes op een donker fond waarneembaar zijn.

c). Bij lithiumbromide constateerden wij bij instralen met $\lambda \leq 2040 \pm 20$ ÅE ook de emissie van de lithiumlijn 6706 ÅE. Hier was de fluorescentie echter te zwak om de grensgolf-lengte op de boven aangegeven wijze te kunnen bepalen. Het bleek echter, dat bij bestralen van den damp met het licht van een vonk tusschen lood-electroden geen waarneembare fluorescentie optrad, bij bestralen met een nikkel-vonk evenmin, met een zink-vonk was het lichten echter te constateeren. Een aluminium-vonk gaf zeer duidelijke fluorescentie en de ijzer-vonk het best van allen.

Uit deze waarnemingen volgt (in verband met de ligging van de sterke lijnen in de verschillende spectra) dat de grens moet liggen tusschen de zinklijnen 2064 en 2024 ÅE.

d). Caesiumjodide was door KONDRATJEW ⁵⁾ en door TERENIN ⁴⁾ onderzocht. Zij konden constateeren, dat de damp van deze stof

bij bestralen met licht van $\lambda \leq 2100 \text{ \AA}$ het blauwe caesium-doublet 4593, 4555 \AA emitteerde, hetgeen dus overeenkwam met een optische dissociatie, waarbij het Cs-atoom in de 3^2P toestanden optreedt. Men kon echter verwachten, dat ook een

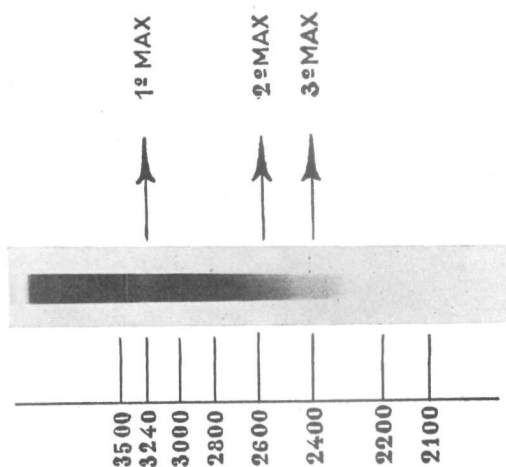


Fig. 3.
Absorptiespectrum van CsJ.

dissociatieproces mogelijk moest wezen, waarbij het Cs-atoom in de 2^2P toestanden zou optreden en het eerste doublet van de hoofdsérie (8943—8521 \AA) geëmitteerd zou moeten worden. Waarnemingen aan het absorptiespectrum (FRANCK, KUHN en ROLLEFSON ⁶⁾ SCHMIDT-OTT ¹⁸⁾ en eigen opnamen *) bevestigden dit vermoeden: Tusschen ± 2600 en $\pm 2350 \text{ \AA}$ treedt absorptie op. Aan den anderen kant kan men berekenen uit de dissociatiewarmte van CsJ (74 kcal/mol) en de aanslagenergie van de 2^2P -niveau's van Cs (34 kcal/g.at.), dat de grensgolflengte voor het dissociatieproces bij rond 2600 \AA komt te liggen. Experimenteel werd het optreden van de dissociatie in Cs-atomen in den $2^2P_{1/2,3/2}$ -toestand en in J-atomen in den $2^2P_{3/2}$ -toestand als volgt aangetoond:

Bij bestralen van den damp met het licht van een ijzer-vonk, welke juist beneden 2600 \AA een groep sterke lijnen heeft, bleek het ons, dat behalve het blauwe Cs-doublet ook de lijn 8521 \AA geëmitteerd werd. Op zichzelf was dit nog geen bewijs voor het

*) Zie figuur 3.

optreden van het gezochte dissociatieproces, daar men zich zou kunnen indenken, dat het primaire proces een dissociatie was, waarbij Cs in de 3^2P -toestanden optrad. De infra-roode lijn zou dan kunnen worden uitgezonden tengevolge van trapsgewijs terugvallen naar den grondtoestand of tengevolge van stooten van de tweede soort. Wilde men deze mogelijkheid uitschakelen, dan diende men aan te toonen, dat het mogelijk was de infra-roode emissie waar te nemen in afwezigheid van de blauwe lijnen. Door in den bundel ingestraald licht een filter te plaatsen, dat alleen straling met $\lambda > 2100 \text{ \AA}$ doorliet (glycerine + water in een kwarts-cuvette) gelukte het ons inderdaad in het fluorescentielicht de infra-roode lijn te fotografeeren bij afwezigheid van het blauwe doublet.

Een poging om een nauwkeuriger grensgolflengte voor de infra-roode emissie te bepalen door monochromatisch instralen, mislukte; het fluorescentielicht was daartoe te zwak ten opzichte van de sterke continue straling uit den oven.

Opgemerkt dient nog te worden, dat het feit, dat alleen de lijn 8521 \AA en niet ook de 8943 \AA lijn op onze opnamen voorkwamen niet te verwonderen is; de tweede lijn is zwakker dan de eerste en ligt daarenboven vrij ver buiten het gebied waarvoor een neocyanine-plaat (waarop de spectra werden opgenomen) zijn grootste gevoeligheid heeft.

De infra-rood platen voor deze proeven werden gemaakt door sensibiliseeren van Ilford-Empress (100 H. en D.) platen met neocyanine. De gevolgde werkwijze wijkt iets af van de in de litteratuur gegevene¹⁹⁾, waar in het algemeen eerst gesensibiliseerd en gedroogd, daarna eventueel met ammonia gehypersensibiliseerd wordt. In ons geval werd eerst gedurende een minuut gebaad in:

- 75 cm³ water
- 25 cm³ aethylalcohol
- 2 cm³ neocyanine opl. 1 : 2000 in aethylalcohol.

Na afdruipen gedurende 5 seconden werd 40 seconden gebaad in

- 50 cm³ aethylalcohol
- 2 cm³ ammonia s.g. 0,92

en daarna met behulp van een koude luchtstroom snel gedroogd.

Het voordeel van deze methode bestaat hierin, dat men eenerzijds sneller platen krijgt dan die, welke langs den gebruikelijken weg zonder hypersensibiliseeren gemaakt worden, terwijl anderzijds de helderheid van onze platen grooter is dan die van apart geheypersensibiliseerde, al is de snelheid wellicht iets kleiner.

e). Bij rubidiumjodide kon men op grond van absorptie-waarnemingen van MÜLLER¹³), geïnterpreteerd door FRANCK, KUHN en ROLLEFSON⁶), van SOMMERMEYER¹¹) en van SCHMIDT-OTT¹⁸) dissociatie in $\text{Rb}(1^2\text{S}_{1/2}) + \text{J}(2^2\text{P}_{3/2})$, $\text{Rb}(1^2\text{S}_{1/2}) + \text{J}(2^2\text{P}_{1/2})$ en $\text{Rb}(2^2\text{P}_{1/2}^{3/2}) + \text{J}(2^2\text{P}_{3/2})$ verwachten.

Lijnfluorescentie-waarnemingen leerden ons, dat de dissociatie-processen in $\text{Rb}(2^2\text{P}_{1/2}^{3/2}) + \text{J}(2^2\text{P}_{3/2})$ en $\text{Rb}(3^2\text{P}_{1/2}^{3/2}) + \text{J}(2^2\text{P}_{3/2})$ direct aan te toonen waren, en dat de grensgolflengten ervoor respectievelijk 2650 ÅE en 2080 ± 20 ÅE zijn.

Voor het laatstgenoemde proces, waarbij het Rb-doublet 4202, 4216 ÅE geëmitteerd wordt, bepaalden wij de grensgolflengte door monochromatisch instralen met de lijnen 2025, 2064 en 2100 ÅE van zink en fotografeeren van het kwartsballonnetje met een plaatsoort (Hauff Ultra-rapid), die voor het blauw-violet zeer snel is, doch voor rood vrijwel ongevoelig (oven-straling.). Het bleek nu, dat terwijl de lijn 2064 ÅE een fluorescentiebundel opwekte, 2100 ÅE dit niet meer deed. De grensgolflengte is dus 2080 ± 20 ÅE.

Wil men voor het proces, waarbij Rb in de 2^2P toestanden optreedt, de grens op een dergelijke wijze bepalen, dan stuit men op een moeilijkheid, die wij reeds eerder noemden: De uitgezonden lijnen liggen bij 7800 en 7948 ÅE dus in het fotografische infra-rood en de oven werkt in hooge mate storend. Om toch een grens te bepalen werden nu de infra-roode fluorescentie-bundels afgebeeld op de spleet van een lichtsterken spectrograaf. Het beeld, dat men op deze wijze krijgt moet dus zijn:

Een aantal donkere puntjes in de continue zwarting, welke door het infra-rood van den oven teweeg gebracht wordt. Uit het aantal en de plaats van deze puntjes in het spectrum kan men dan, mits bekend was met welke lijnen ingestraald werd en waar de lijnen op het instraal-vaatje vielen, de grensgolflengte afleiden.

In ons geval verliep de proef nu als volgt: Er werd ingestraald

met een ijzer-vonk, waarvan het gebied tusschen 2300 en 2800 ÅE in het ballonnetje werd geworpen. In dit gebied liggen twee groepen van sterke opeengehoopte lijnen: 2350—2630 en 2670—2750 ÅE. Deze groepen werden door den monochromator duidelijk gescheiden. In het fluorescentiespectrum waren echter slechts twee korte *ononderbroken* lijntjes te zien, wat dus wil zeggen, dat het licht met λ 2670—2750 geen fluorescentie teweeg bracht. Dat aan den anderen kant het overgrootste deel van de andere groep wel fluorescentie opwekte volgde uit de lengte van het lijntje in het spectrum. De grens werd daarom op rond 2650 ÅE aangenomen.

Daar bij al deze laatste proeven steeds het infra-roode doublet optrad, zonder dat ook het violette aanwezig was, is hiermee het voorkomen van de dissociatieprocessen waarbij rubidium in de 2^2P en in de 3^2P toestanden optreedt, bewezen.

f). Uit de sub a) tot e) beschreven waarnemingen kan men dissociatie-warmten berekenen. In hoofdstuk III worden deze gegeven en vergeleken met waarden, die langs anderen weg verkregen werden. Tevens wordt daar een discussie van de nauwkeurigheid gegeven.

§ 4. NIEUWERE ONDERZOEKINGEN OVER DE ABSORPTIESPECTRA VAN ALKALI-HALOGEEN VERBINDINGEN.

a). ONDERZOEKINGEN VAN SCHMIDT-OTT¹⁸⁾.

Door SCHMIDT-OTT werden de continue absorptiegebieden van eenige zouten in het ultraviolet van kleinere golflengte onderzocht. Van caesiumjodide en -chloride werden absorptiespectra tot in het beginnende vacuum-ultraviolet opgenomen. Om vast te stellen welk dissociatieproces door absorptie van licht in een bepaald continu absorptiegebied teweeg gebracht wordt, werden de afstanden van de verschillende absorptiemaxima ten opzichte van het eerste maximum in frequentie-eenheden bepaald. Daar van het eerste maximum bekend is, dat het correspondeert met een dissociatie in normale atomen, zullen de gemeten frequentieverschillen overeen moeten komen met frequentieverschillen

tusschen de energieniveau's van een van de beide atomen of met combinaties daarvan.

Voor het halogeenatoom komen daartoe alleen in aanmerking de beide componenten van het doublet P grondniveau ²⁴). Bij het alkaliatoom komen zowel S als P als D-termen in aanmerking, daar niet is in te zien waarom een of meer van deze niveau's verboden zou zijn.

Inderdaad kon SCHMIDT-OTT bij caesiumjodide aantonen, dat aan de opeenvolgende continue gebieden dissociatieprocessen in $Cs(1^2S_{1/2}) + J(^2P_{3/2})$, $Cs(1^2S_{1/2}) + J(^2P_{1/2})$, $Cs(2^2P_{1/2,3/2}) + J(^2P_{3/2})$, $Cs(3^2D_{3/2,5/2}) + J(^2P_{3/2})$, $Cs(2^2S_{1/2}) + J(^2P_{3/2})$ en $Cs(3^2P_{1/2,3/2}) + J(^2P_{3/2})$ kunnen worden toegeschreven. De bovengenoemde verschillen van de diverse maxima met het eerste maximum kwamen zeer goed overeen met de verschillen in de atoomschemata.

Anderzijds kan men uit dit feit weer concluderen, dat de hogere potentiaalcurven voor een zout als caesiumjodide nagenoeg evenwijdig moeten verlopen: De frequentieverschillen hadden anders grooter afwijkingen moeten vertoonen.

b). POGINGEN OM SCHMIDT-OTT'S INTERPRETATIE TE BEVESTIGEN DOOR FLUORESCENTIE-WAARNEMINGEN.

Zoals wij bij a) zagen, bestaat volgens SCHMIDT-OTT de mogelijkheid, dat bij optische dissociatie het alkalimetaal in een S, P of D-toestand optreedt. Bij de reeds beschreven fluorescentieproeven werd echter nooit anders dan emissie van hoofdserie-lijnen van de alkaliën geconstateerd, terwijl het optreden van hogere S en van D-niveau's tot emissie van nevenserie-lijnen aanleiding zou geven. Nu liggen echter, behalve bij lithium en natrium die nevenserie-lijnen, welke men zou verwachten, in het infra-rood en zij kunnen niet gefotografeerd worden. Wil men dus emissie van een dergelijke lijn fotografisch constateeren, dan dient men een lithium- of een natriumzout als object te kiezen.

Een andere omstandigheid, waarmee men rekening moet houden, is, dat men bij het instralen niet beneden een golflengte van 1850 ÅE kan gaan vanwege de lucht-absorptie, tenzij men de geheele methodiek verandert. Dit brengt mee, dat alleen de jodiden van lithium en natrium in aanmerking komen.

Tenslotte moet men er nog zeker van zijn, dat het S of D-niveau werkelijk bij het elementairproces van de dissociatie bereikt wordt en niet via een hoger gelegen P-niveau. Dit laatste maakt, dat lithiumjodide boven het natriumzout te verkiezen is.

De opgave wordt dus de lijn 8126,5 Å bij afwezigheid van 3232,6 Å in de fluorescentie aan te toonen (verg. fig. 4). Uit de dissociatiewarmte van LiJ en de respectievelijke aanslag-energieën van de $2^2S_{1/2}$ en $3^2P_{1/2,3/2}$ -niveau's, kan men verder afleiden, dat $3^2P_{1/2,3/2}$ met ultraviolet van $\lambda > 1850$ Å niet bij een dissociatie bereikt kan worden, terwijl $2^2S_{1/2}$ met golflengten ≤ 1900 Å te bereiken moet zijn.

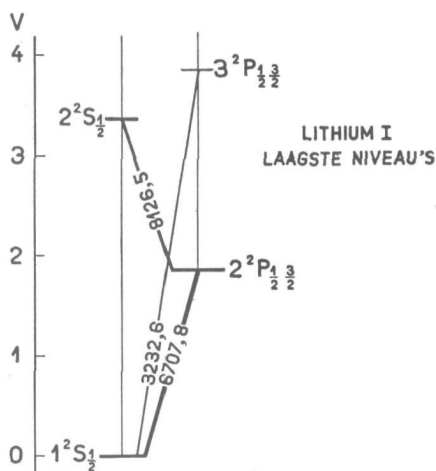


Fig. 4.

Daar nu bij werken in lucht straling met $\lambda < 1850$ Å door de luchtabsorptie vanzelf is uitgesloten, werd bij een eerste proef het volle licht van een vonk tusschen aluminium elektroden door den damp geworpen en een fluorescentiespectrum opgenomen op een neocyanine plaat. Van de 8126,5 Å lijn was echter geen spoor te vinden; zelfs bij een belichtingstijd, welke 12 maal grooter was dan die, noodig om de roode Li-lijn te photografeeren onder de (voor dit laatste ongunstige) omstandigheden van de proef.

Er zijn echter twee oorzaken, welke ongunstig werken voor het verkrijgen van de infrarode lijn:

1e. Absorptie van het werkzame licht van de vonk door de lucht, de afbeeldende kwartslens of den wand van het vaatje.

2e. Zoo sterke absorptie van de werkzame straling door den damp, dat de fluorescentie geheel aan den wand gedrukt is. (Vgl. b.v. fig. 15, waar het fluorescentie-licht zich bij stijgenden druk van den damp naar den wand terugtrekt).

Om beide bezwaren te ontgaan, werd daarna gewerkt met een apparaat, als in fig. 5 aangegeven. Er werd ingestraald met het

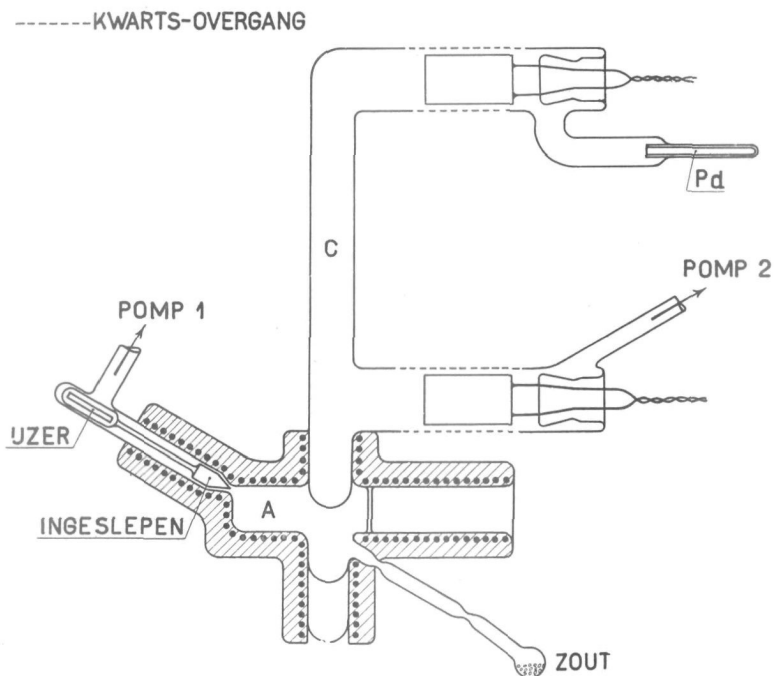


Fig. 5.

licht van een gasontladingsbuis C, die het waterstof-continuum geeft en met een zeer dun, bolvormig venster uitsteekt in het instraalvaatje A. Aan het vaatje zijn verder een magnetisch ventiel en een aanzetbuis met het zout aangebracht, terwijl er een nichroomdraad-oven op gewikkeld is. Het verzonken venster van de waterstofbuis werd met een achromatisch lensje op de spleet van den spectrograaf afgebeeld; daar zoowel de spleet als de buis C verticaal

waren opgesteld, vervalt dan het bezwaar, dat wij sub 2 noemden.

Ook met deze opstelling lukte het echter niet, de gezochte infrarode lijn te constateeren. Vermoedelijk ligt de oorzaak van het negatieve resultaat van deze zoowel als van de vorige proef in het feit, dat de lithiumzouten, bij hooge temperatuur, kwarts zeer snel en hevig aantasten en ondoorzichtig maken en dat daarbij in het bijzonder de doorlaatbaarheid voor ultraviolet van kleiner golflengten snel achteruit gaat.

Daar bij de beschreven opstellingen reeds alles in het werk gesteld was om dit aantasten te voorkomen door goed gekozen temperatuur van het venster en door de voorbehandeling van het zout, zag het er niet naar uit, dat verder experimenteren in deze richting veel zin zou hebben en daarvan werd dan ook afgezien.

b). ONDERZOEKINGEN VAN SOMMERMEYER ¹¹⁾.

Bij hooge temperatuur en druk van den zoutdamp vindt men bij een aantal alkali-halogeën verbindingen aan de lange golflengte-zijde van het eerste continue absorptie-gebied een reeks van diffuse banden. De frequentie-verschillen van de middens van deze intensiteits-fluctuaties van de continue absorptie bleken ongeveer de grootte van het oscillatiequantum van den grondtoestand te bedragen. SOMMERMEYER gaf de interpretatie van dit spectrum aan de hand van het principe van FRANCK-CONDON als volgt:

Het optreden van continue absorptiegebieden wijst erop, dat de hogere electronen-toestanden van de alkali-halogeën verbindingen veel minder sterk gebonden zijn dan de grondtoestand; d.w.z. de potentiaalcurven voor die toestanden zullen nauwelijks een minimum hebben. O. a. kan men een verloop van de curven, als in fig. 6 is aangegeven, verwachten. In de curve voor den grondtoestand zijn eenige vibratie-niveaus aangegeven. Het principe van FRANCK in de formulering van CONDON ²⁰⁻²¹⁾ zegt nu, dat overgangen vanaf de snijpunten der vibratie-

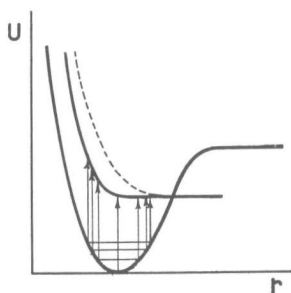


Fig. 6.

niveau's met curve 1 met de grootste waarschijnlijkheid zullen plaats hebben. Volgens de „klassieke" opvatting wil dit zeggen, dat men vanuit die toestanden, waar de vibratie-beweging van richting omkeert, een grooter aantal overgangen kan verwachten dan vanuit andere, tusschengelegen toestanden, waarin het individuele molecule relatief korter verkeert. Volgens de moderne opvatting kan men hetzelfde zoo beschrijven: Overgangen vinden voornamelijk plaats vanuit toestanden met een zoodanigen kernafstand, dat de oscillator-eigenfunctie bij dien kernafstand een maximum vertoont. De buitenste en grootste maxima van de oscillator-eigenfuncties vallen (vooral voor de hogere vibratie-niveau's) ongeveer bij die kernafstanden, waar „klassiek" het omkeerpunt van de beweging zou liggen. En in groote trekken is dus het spectrum, dat men volgens de eene en de andere opvatting verwacht, hetzelfde. De invloed, die men volgens de moderne opvatting van de nevenmaxima van de oscillator-eigenfuncties zou kunnen verwachten, is voor het oogenblik nog niet met zekerheid experimenteel geconstateerd ²⁶).

Wij houden ons voor het oogenblik aan de meer aanschouwelijke (en voor ons doel voldoende nauwkeurige) klassieke beschouwingswijze. Het absorptiespectrum zal dan moeten bestaan uit een min of meer breed continu gebied en een reeks van intensiteits-fluctuaties, respectievelijk ontstaan tengevolge van de linker- en de rechter overgangen, welke in fig. 6 zijn geteekend. Essentieel voor het optreden van de fluctuaties is, dat de bovencurve een vlak verloop heeft. Uit de figuur volgt verder direct, dat de frequentieverschillen tusschen de middens van de banden gelijk aan de grondtrillings-quanta zullen zijn, mits de bovencurve vlak verloopt en dat uit de golflengte van de fluctuatie met de kleinste λ een benaderde waarde voor de dissociatiewarmte moet zijn af te leiden. (Vgl. hst. III).

Vermeld dient nog te worden, dat niet alle zouten de fluctuaties vertoonden; bij die, welke samengesteld zijn uit lichte alkali- en halogeen-atomen, ontbreken de banden vaak geheel. De oorzaak daarvoor moet volgens SOMMERMEYER gezocht worden in het feit, dat in den aangeslagen toestand van het molecule de chemische binding voor het grootste deel een gevolg van de polarisatie van de atomen is. Terwijl dan bij zware atomen deze polarisatiekrachten nog sterk genoeg zijn om een zekere chemische binding

(en dientengevolge een vlak verloop van de boven-curve) teweeg te brengen, is dat bij de lichtere atomen niet meer het geval. Men kan dan een verloop van de boven-curve krijgen als in fig. 6 gestippeld is aangegeven. Daarbij kan zich het geval voordoen, dat men weliswaar het vlakke deel van de boven-curve kan bereiken, doch alleen uitgaande van de rechter omkeerpunten van de beweging van sterk vibreerende moleculen. Onder deze omstandigheden zullen zowel het grondtrillings-quantum, berekend uit het frequentie-verschil van de beide fluctuaties met kleinste λ , als de dissociatiewarmte, berekend uit de golflengte van de eerste diffuse band, te klein zijn.

Een dergelijk geval doet zich volgens SOMMERMEYER b.v. bij RbCl inderdaad voor.

Uit het feit, dat de grootten van de langs optischen weg bepaalde grondtrillings-quanta behoorlijk overeenstemmen met de waarden, die men daarvoor theoretisch kan berekenen, uitgaande van de veronderstelling, dat twee ionen ten opzichte van elkaar vibreeren in den grondtoestand²²⁻²³), volgt tenslotte, dat de alkali-halogeenvormingen zeker ionen-moleculen vormen.

HOOFDSTUK II.

OPTISCHE DISSOCIATIE VAN THALLOJODIDE.

§ 1. HET WERK VAN TERENIN ⁴⁾ BUTKOW ²⁵⁾ EN KUHN ²⁶⁾.

Bij thallojodide constateerde TERENIN, dat door bestralen van den damp met licht van een golflengte $\leq 2080 \pm 20 \text{ \AA}$ een optisch dissociatieproces optrad, waarbij de lijnen 3776 en 5351 \AA van thallium geëmitteerd werden. Daar deze beide lijnen tengevolge van de overgangen $2^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2}$ en $2^2S_{1/2} - 2^2P_{3/2}$ in het thallium-atoom worden uitgezonden (verg. fig. 7) bleek, dat het thallium-jodide molecule bij deze dissociatie gesplitst wordt in twee deelen,

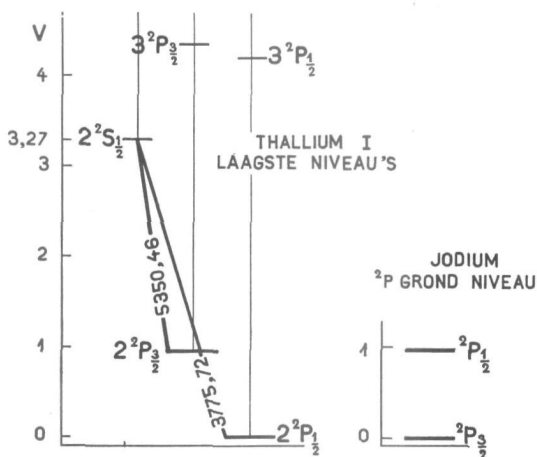


Fig. 7.

waarvan het eene een Tl-atoom in den $2^2S_{1/2}$ -toestand is en het andere waarschijnlijk een J-atoom in den $2^2P_{3/2}$ -toestand. Dat het jodium hier niet aangeslagen wordt, volgde met groote waarschijnlijkheid uit het feit, dat het verschil tusschen ingestraald en geëmitteerd quantum zeer goed klopte met de thermochemisch berekende dissociatiewarmte.

Naast de fluorescentie onderzocht TERENIN ook de absorptie van den zoutdamp en vond, dat continue absorptie optrad, die zich van 1850 ÅE (de kleinste golflengte, welke hij kon waarnemen met den kwartsspectrograaf) naar grooter golflengten uitstrekte; de lange golflengtengrens van het gebied bleek echter sterk te varieren met den druk van den damp. Voor een damplaag van 2,5 cm dikte lag de grens bij 2 mm druk bij 1900 ÅE, bij 6 mm druk bij 2080 ÅE en bij 10 mm druk bij 2300 ÅE.

Een afhankelijkheid van de grensgolflengte voor de lijnfluorescentie van den dampdruk kon TERENIN bij varieren van deze laatste tusschen 0,001 en 15 mm echter niet constateeren en hij kwam zodoende tot de conclusie, dat de continue absorptie geen verband hield met het gevonden dissociatieproces.

Deze conclusie was echter wel zeer weinig bevredigend en wij gingen ertoe over de experimenten van TERENIN aan thalloydide te herhalen in de hoop, dat het mogelijk zou blijken, de schijnbare tegenstrijdigheid in den aard van het absorptie- en het emissieproces te doen verdwijnen (zie § 2).

Het absorptiespectrum van TIJ werd nader door BUTKOW onderzocht, terwijl KUHN uit deze metingen verdere conclusies trok.

BUTKOW²⁵⁾ onderzocht n.l. de absorptiespectra van thalloychloride, -bromide en -jodide in dampvorm. Van het laatste spectrum zegt hij het volgende: Het absorptiespectrum werd opgenomen van een kwartsbuis (lengte 30 cm) voorzien van vlakke vensters, die in een oven van 50 cm lengte was opgesteld en waarin zich een kleine hoeveelheid zout bevond. Er werden verschillende spectraalapparaten met kwarts- en glas-optiek gebruikt, welke sterk uiteenlopende dispersie leverden.

Bij ongeveer 0,05 mm dampdruk in de buis ziet men in het gebied bij 3800 ÅE absorptiebanden verschijnen; bij hogere drukken breidt het aantal banden zich naar grooter golflengten uit. Bij kleine dispersie geeft dit deel van het spectrum den indruk van een continu gebied met een reeks maxima van absorptie. De golflengte van de maxima (op 2 a 3 ÅE nauwkeurig) is in de tabel hieronder opgegeven met de bijbehorende frequentie's en frequentie-verschillen.

Absorptie-maxima van TIJ.

λ ÅE	ν cm ⁻¹	$\Delta\nu$ cm ⁻¹
3808	26250	320
3836	25930	270
3896	25660	240
3933	25420	220
3967	25200	210
4000	24990	180
4030	24810	200
4062	24610	180
4092	24430	170
4120	24260	180
4152	24080	170
4181	23910	170
4211	23740	170

De frequentie-afstanden van de banden nemen snel af van 320 cm⁻¹ tot 170 cm⁻¹. Het lag voor de hand te veronderstellen, dat men hier te doen had met een reeks fluctuaties, zooals SOMMERMEYER die bij de alkalihalogeniden vond, echter met dit verschil, dat de frequentie-verschillen van de banden niet gelijk zijn aan de grondtrillingsquanta en na eerst een veel hogere waarde te hebben vertoond, snel convergeeren. Het grondtrillingsquantum is n.l. uit resonantie-fluorescentieproeven²⁷⁾ bekend en heeft een grootte van ca. 150 cm⁻¹.

Bij groter dispersie (29 ÅE/mm) blijken de absorptiemaxima te zijn samengesteld uit smalle bandjes zonder uitgesproken kanten, welke ongeveer 31 a 24 cm⁻¹ uit elkaar liggen. Deze laatste afstanden kloppen volgens BUTKOW binnen de nauwkeurigheid van de metingen met het oscillatiequantum van den boventoestand, dat uit de resonantie-fluorescentie proeven volgde, nl. 30 cm⁻¹²⁷⁾.

Bij nog groter dispersie (4 ÅE/mm) ziet men, dat de fijne bandjes ten deele in een uiterst fijne bandenstructuur opgelost worden. (Men vergelijkte figuur 8 waarin een van onze opnamen met een rooster-spectrograaf (11 ÅE/mm) vergroot is weergegeven). De lijnen liggen echter dermate over elkaar heen, dat men zonder

van spectraal-apparaten met enorme dispersie gebruik te maken, geen kans heeft een analyse van dit spectrum te geven. Het smalle bandje met de kortste golflengte ligt bij 3786 ÅE.

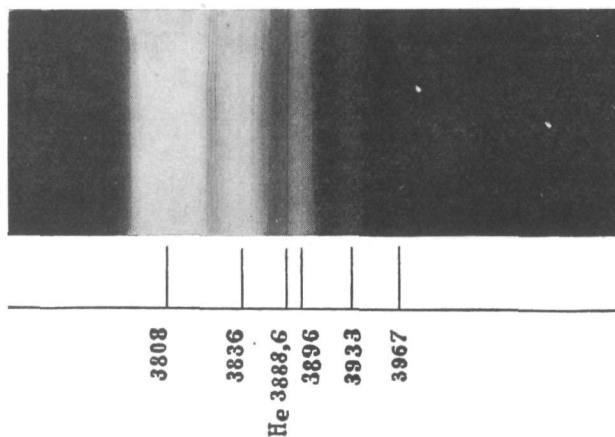


Fig. 8.
Absorptiebanden van TIJ.

Behalve dit bandspectrum vindt men een continue absorptiegebied tusschen 3200 en 2800 ÅE met een maximum bij 3025 ÅE (94 kcal/mol). Bij grotere dampdrukken wordt het gebied breder en bij 550° C ligt de grens aan de groote golflengtenzijde bij 3500 ÅE (81 kcal/mol). Voor dit continue gebied neemt Butkow aan (naar analogie van de spectra van TlCl en TlBr), dat het behoort bij de eerstgenoemde banden. Uit de grens aan de lange golflengtenzijde berekent hij een bovenste grenswaarde voor de dissociatiewarmte van TIJ. De aanslag-energieën van thallium in den $2^2P_{3/2}$ -toestand (22,2 kcal/g.at.) en van jodium in den $2^2P_{1/2}$ -toestand van den dubbelen grondtoestand (21,6 kcal/g.at.) liggen zoo dicht bijeen, dat men niet kan uitmaken, welk van beide atomen bij de dissociatie in aangeslagen toestand zou optreden. Door de gemiddelde waarde op 22 kcal/g.at. te nemen, krijgt Butkow:

$$D_{TIJ} = 81 - 22 = 59 \text{ kcal/mol,}$$

hetgeen behoorlijk met de thermochemische waarde 58 ± 4 kcal/mol klopt.

De continue absorptie in het verdere ultraviolet, waarover wij in de tweede alinea van deze paragraaf spraken, constateert BUTKOW ook, maar hij geeft er geen verdere discussie van.

Een van de belangrijkste punten van BUTKOW's werk is verder, dat hij heeft aangetoond, dat bij $TiCl$ en $TiBr$ evenals bij TiJ de eerst mogelijke electronensprong voert tot een toestand van het molecule, die zich in een normaal plus een aangeslagen atoom kan splitsen. In de nomenclatuur van FRANCK zouden deze moleculen dus atoommoleculen genoemd moeten worden.

KUHN ²⁶⁾ slaagde erin de bovengenoemde diffuse banden van TiJ nader te interpreteren. Hij ging daartoe uit van de verklaring, die SOMMERMEYER van de fluctuaties bij de alkali-halogeenvbindingen gegeven had. Het essentieele punt was daar, dat bij overgangen vanaf de omgeving van het minimum van een normale benedencurve naar een ter plaatse practisch horizontale bovencurve, men in verband met het principe van FRANCK-CONDON een reeks diffuse banden krijgt, waarvan de frequentieverschillen nagenoeg gelijk zijn aan de oscillatie-quantum van den benedentoestand. In het algemeen zal echter de curve voor den aangeslagen toestand niet horizontaal verlopen boven het minimum van de benedencurve (ook al is de aangeslagen toestand los gebonden) maar zwak hellend (fig. 9), daar in het algemeen de kernafstand voor het minimum zich bij lossere binding naar grootere kernafstanden verplaatst.

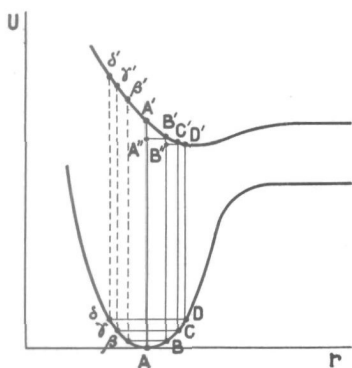


Fig. 9 (naar KUHN).

Uit de figuur is direct te zien, dat nu de frequentie-afstanden van de diffuse banden niet langer de grootte van het grondtrillingsquantum zullen opleveren, maar afwijkende waarden kunnen vertoonen. In deze afwijkingen vindt KUHN juist een middel om, mits men het verloop van de potentiaalcurve van den grondtoestand en de grootte van het grondtrillingsquantum kent, een deel van de bovencurve te construeren. De stukken $A'A''$, $B'B''$ etc. immers geven de afwijkingen van

de gemeten frequentie-verschillen met de oscillatiequanta.

De overgangen $\beta\beta'$, $\gamma\gamma'$... etc. geven aanleiding tot een absorptie, die aansluitend aan den band AA' moet verschijnen. Bij TIJ is dit een zeer smal gebied, dat bij hooger temperatuur als een verbreding van dezen band gevonden wordt. Dat wil zeggen, dat bij dit molecule de helling van de stukken A , β , γ ... en A' , β' , γ' ... van boven- en benedencurve practisch dezelfde zijn.

De constructie van KUHN verloopt nu verder als volgt: Om de omgeving van het minimum van de benedencurve te construeeren, worden (fig. 10) als abscissen de buitenste maxima van de oscillator-eigenfuncties uitgezet. (Voor hogere trillingsquanta vallen deze ten naastebij met de „klassiek” berekende omkeerpunten van de beweging samen). Als ordinaten zet men de bekende grond-

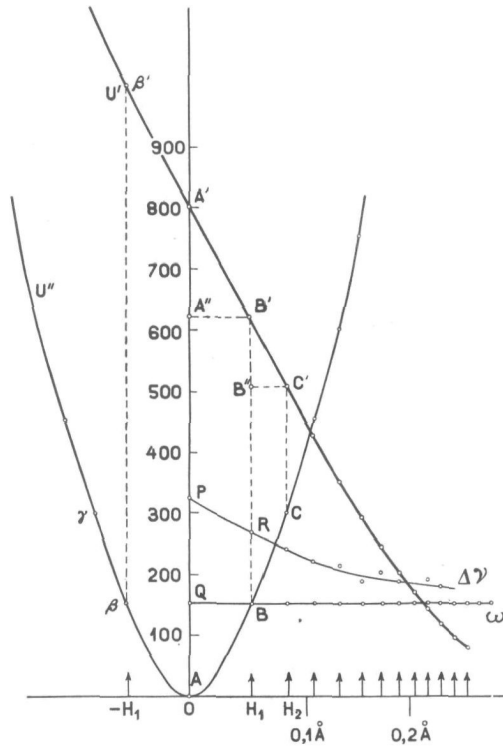


Fig. 10 (naar KUHN).

trillingsquanten uit ($\pm 150 \text{ cm}^{-1}$) en krijgt zoo de punten A, B, C, β , γ . . . waardoorheen men de benedencurve kan trekken.

Daar nu bij TIJ de band uitgaand van A zeker de 3808 \AA band is ($\nu = 26250 \text{ cm}^{-1}$), aangezien deze bij de laagste temperatuur en druk optreedt en zich daarbij het smalle continue gebied aansluit, zet men van A de frequentie van het midden van dezen band als ordinaat uit en vindt zoo het punt A' van de bovenscurve. (In de figuur is dit punt om de afmetingen niet te groot te maken, willekeurig bij 800 cm^{-1} gelegd en men moet dus om absolute waarden voor de bovenscurve te krijgen 25450 cm^{-1} bij de schaalaflezing optellen).

In de hulpfiguur rechts beneden worden op abscis-afstanden, die door de punten A, B, C . . . gegeven zijn, de grondtrillingsquanten (curve ω) en de frequentie-verschillen van de banden (curve $\Delta\nu$) uitgezet. Door in de hoofdfiguur het verschil PQ als A'A'' aan te brengen, vindt men punt B', evenzoo met behulp van B'B'' = RB het punt C' etc. etc.

Uit de afwijkingen van de grondtrillingsquanta, die de frequentieverschillen vertoonen, kan men dus het verloop van een deel van de bovenscurve voor TIJ op deze wijze afleiden. Uit de figuur is verder direct te zien, waarom de afwijkingen bij de banden van grooter golflengte snel kleiner worden: In de eerste plaats doordat de bovenscurve in het rechter deel van de figuur vlakker verloopt en ten tweede doordat de abscissen van hogere omkeerpunten op de benedencurve dichter opeen vallen.

Tenslotte geeft KUHNS een discussie van de breedte van de absorptiemaxima, die samenhangt met de golfmechanische onscherpte in de definitie van de plaats van het omkeerpunt op de benedencurve en de helling van de bovenscurve. Wij zullen deze uiteenzetting hier niet geven, maar willen nog wel kort ingaan op een ander punt, dat KUHNS bespreekt. Het is dit, dat voor het optreden van dergelijke intensiteits-fluctuaties als de TIJ-banden essentieel is de combinatie van een toestand met sterke chemische binding met een, waar de binding betrekkelijk los is („vlak verlopende potentiaalcurve”). Onverschillig of deze laatste curve een minimum heeft of niet zullen de banden optreden; in het eerste geval over een kantenstructuur heen, in het tweede geval in een werkelijk continuum. KUHNS vermoedt, dat het eerste geval

bij TIJ optreedt in verband met de fijne kanten-structuur, die Butkow in de banden vond.

Het continue absorptiegebied bij 3025 ÅE, dat Butkow beschreef als het continuum, behoorend bij de banden, kent hij toe aan een overgang naar een andere potentiaalcurve zonder minimum en wel een zoodanige, waarvan het horizontale rechteruiteinde moet liggen vlak bij dat van de curve, die tot het optreden van de banden aanleiding geeft.

§ 2. FLUORESCENTIE-WAARNEMINGEN AAN THALLOJODIDE.

Zooals wij in § 1 van dit hoofdstuk zagen (blz. 32), kwam Terenin tot de conclusie, dat de continue absorptie van thalloyodidedamp in het gebied omstreeks 2100 ÅE geen verband hield met de fluorescentie, welke door absorptie van licht in dit gebied wordt teweeggebracht. Hij kwam daartoe op grond van het verschillend gedrag van absorptie en fluorescentie bij varieren van temperatuur en druk van den zoutdamp.

Omdat deze gevolgtrekking wel zeer weinig waarschijnlijk aandeed, gingen wij er toe over het lijnfluorescentie-verschijnsel bij thalloyodide nogmaals te onderzoeken bij verschillende temperaturen en drukken van den zoutdamp.

a). APPARATUUR EN METHODE.

Aangezien het bij deze proeven gewenscht was temperatuur en druk van den zoutdamp te kunnen varieren, werd met een instraalvatje gewerkt van een vorm, als in fig. 11 is aangegeven. De zout-

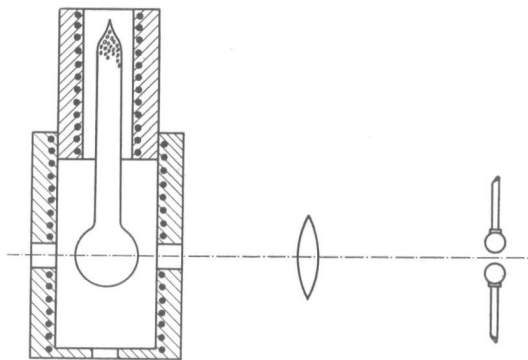


Fig. 11.

damp bevond zich in een kwartsballonnetje met een steel, het vaste zout uitsluitend in den steel; daar het verder mogelijk was de temperatuur van ballon en steel afzonderlijk te regelen met behulp van de beide electriche oventjes, konden wij de temperatuur en den druk van den damp elk voor zich varieeren (door namelijk óf de temperatuur van het ballonnetje óf die van den steel te veranderen). Om op de absolute grootte van den druk eenigszins staat te kunnen maken, werd een ballonnetje gebruikt, dat na zorgvuldig evacueeren en ontgassen van de hoogvacuum-pompinstallatie was afgesmolten.

Het optisch deel van onze opstelling bestond ten eerste uit den reeds vroeger (pag. 18) genoemden monochromator; als lichtbron diende een vonk tusschen een zink- en een cadmiumelectrode. Voor het fotografeeren van de fluorescentie-bundels werd een camera met een Rodenstock $f/6,3$ anastigmaat en dubbel uittrekbaren balg gebruikt, waardoor het mogelijk was het beeld op ware grootte vast te leggen. De gebruikte plaatsoort (Hauff-Ulcroma) was groengevoelig.

Bij iedere opname werd 4 minuten belicht; gedurende dezen tijd werd de temperatuur van vast zout en damp op 5 à 10 graden constant gehouden.

b). RESULTATEN EN DISCUSSIE.

Het resultaat, dat verkregen werd is in de figuren 12, 13, 14 en 15 vastgelegd. De getallen, behoorend bij deze opnamen volgen hieronder nogmaals in tabelvorm.

Opname No.	Temp. v. h. zout °C	Temp. v.d. damp °C	λ -grens ÅE
1	385	401	2100
2	385	595	2144
3	385	720	2144
4	465	620	2313

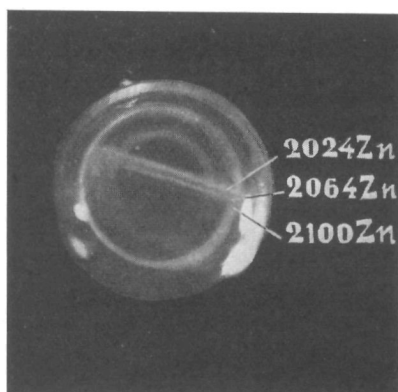


Fig. 12.

Temperatuur v. h. vaste zout: 385° C.
 Temperatuur v. d. damp: 401° C.
 Grens bij: 2100 ÅE¹⁾

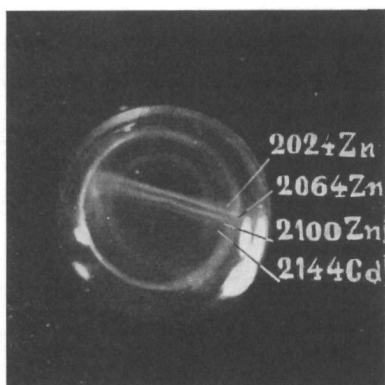


Fig. 13.

Temperatuur v. h. vaste zout: 385° C.
 Temperatuur v. d. damp: 595° C.
 Grens bij: 2144 ÅE.

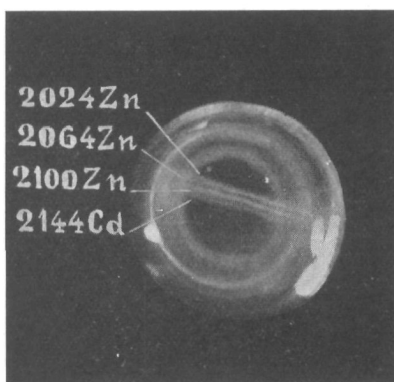


Fig. 14.

Temperatuur v. h. vaste zout: 385° C.
 Temperatuur v. d. damp: 720° C.
 Grens bij: 2144 ÅE.

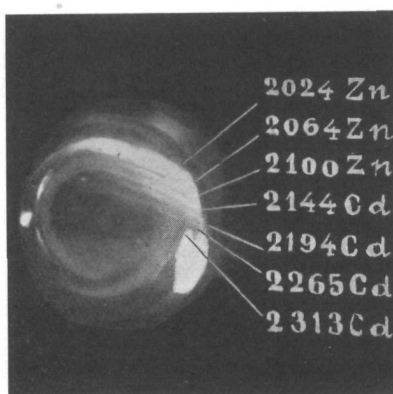


Fig. 15.

Temperatuur v. h. vaste zout: 465° C.
 Temperatuur v. d. damp: 620° C.
 Grens bij: 2313 ÅE.

¹⁾ In verband met de mogelijkheid, dat de zwakkere bundels op de reproductie niet geheel tot hun recht komen, is de grens bij elk geval opgegeven. — De figuren zijn op ware grootte.

Uit de opnamen en de getallen van de tabel concludeeren wij:

- 1). De grensgolflengte voor het fluorescentieverschijnsel hangt af van de temperatuur van den zoutdamp (opn. 1 en 3).
- 2). De waarneembare grensgolflengte hangt af van den druk van den zoutdamp (opn. 3 en 4).
- 3). Opvoeren van temperatuur of druk verschuift de grensgolflengte naar grooter golflengten.
- 4). Het effect tengevolge van drukverandering is grooter dan dat tengevolge van temperatuurverandering.

In eerste instantie kunnen wij zeggen, dat wij hier met het fluorescentie-analoon van de verschuiving der absorptie-grensgolflengte, welke TERENIN vond, te maken hebben. De interpretatie van beide verschuivingen zou deze zijn, dat men uitgaande van een molecule, dat reeds een zekere hoeveelheid vibratie-energie bezit, minder stralings-energie hoeft toe te voegen om een optische dissociatie teweeg te brengen. In verband hiermee is duidelijk, waarom zowel temperatuur- als drukverhoging verschuiving teweegbrengen; in het eerste geval wordt de bezetting van hogere vibratie-niveau's relatief grooter, in het tweede krijgt men een absoluut grooter aantal sterk vibreerende moleculen.

Een vraag blijft echter nog of het verschuiven van de absorptiegrens uitsluitend een gevolg van het zoo juist genoemde verschijnsel is. Een absorptiespectrum, dat door het instraalvaatje

bij de temperatuur en den druk van opname 4 werd genomen, is in figuur 16 gereproduceerd. Men ziet, dat de absorptiegrens veel verder naar groote golflengten verschoven is, dan men uit de grens voor de lijnfluorescentie zou verwachten. In § 3 van dit hoofdstuk zullen wij op de mogelijke interpretatie van dit verschijnsel nader ingaan.

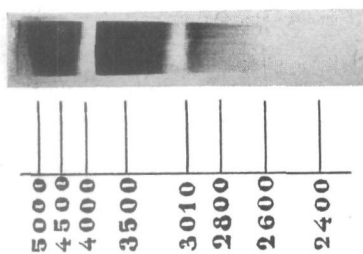


Fig. 16.

Absorptiespectrum van TIJ.

§ 3. OPMERKINGEN OVER HET ABSORPTIE-SPECTRUM VAN THALLO-JODIDE.

Voor het werk van BUTKOW verscheen, waren wij zelf ook reeds met onderzoekingen over de absorptie van TIJ bezig en hadden de continue absorptie-maxima zoowel als de diffuse banden met hun discrete kantenstructuur geconstateerd. Aangezien onze metingen binnen de foutengrenzen geheel kloppen met die van BUTKOW en zijn onderzoek (in het bijzonder door de apparaten met groote dispersie waarover hij beschikte) vollediger is dan het onze, dat zich daarenboven niet tot TIBr en TlCl had uitgestrekt, heeft het geen zin op de eigen meet-resultaten hier nader in te gaan. Wel zouden wij over de interpretatie van het spectrum (d. w. z. over het toekennen van de absorptie-maxima aan bepaalde electronen-overgangen in het molecule) enkele opmerkingen willen maken. De meest betrouwbare waarde voor de dissociatiewarmte van TIJ werd door BUTKOW (op grond van KUHN's interpretatie) gegeven als 53.4 kcal/mol²⁸). Deze waarde werd verkregen door van het quantum, behoorend bij de golflengte van het kortste bandje in het fluctuatiespectrum (73,3 kcal/mol), het gemiddelde van de aanslagenergie van het $2^2P_{3/2}$ niveau van Tl (22,2 kcal/g.at.) en het $2^2P_{1/2}$ -niveau van J (21,6 kcal/g.at.) af te trekken. Men kan namelijk door het uiterst kleine verschil tusschen de aanslag-energieën niet vaststellen, welke van de beide electronentermen als boven-niveau bij de fluctuaties optreedt. De fout, die men daardoor maakt is echter heel klein ($\pm 0,3$ kcal/mol). Een andere fout, die in de dissociatiewarmte kan komen, vindt zijn oorzaak daarin, dat men vanuit het minimum van de benedencurve niet noodzakelijkerwijs tot op een van de bovenste vibratie-niveaus van de bovenscurve behoeft te kunnen komen en dat dus de gegeven waarde een onderste waarde is. De orde van grootte van de hierdoor mogelijke fout kan men schatten op 2,5 kcal/mol; dit is n.l. de benaderde waarde²⁶) voor de dissociatiewarmte van den boventoestand.

Met behulp van de dissociatiewarmte en de bekende aanslag-energieën van de atomen willen wij nu nagaan, waar wij in het spectrum „lange-golflengten” grenzen van continue absorptie gebieden, behoorend bij overgangen naar bepaalde hogere electronentermen kunnen verwachten.

Voor den molecuulterm, welke men zich door samenbrengen van $Tl_2^2P^{3/2}$ en $J_2P^{1/2}$ ontstaan kan denken vinden wij:

$$53,4 + 21,6 + 22,2 = 97,2 \text{ kcal/mol of } 2925 \text{ \AA E.}$$

Voor den term ontstaan uit $Tl_2^2S^{1/2} + J_2P^{3/2}$ volgt op deze wijze:

$$53,4 + 75,3 = 128,7 \text{ kcal/mol of } 2209 \text{ \AA E.}$$

In hoeverre kunnen deze processen nu aan bepaalde absorptiegebieden toegevoegd worden? Behalve de diffuse banden hebben wij in het spectrum het continue absorptiegebied bij 3025 \AA E en het gebied bij kleine golflengten, waarvan de grens aan de lange golflengtenzijde bij varieren van temperatuur en druk van den damp over honderden \AA E kan verschuiven.

Voor het eerste gebied nam BUTKOW aan, dat het moest worden geïnterpreteerd door overgangen naar denzelfden molecuulterm, waarheen overgangen in het bandengebied voeren en dat het dus het grenscontinuum van de bandenabsorptie zou zijn. KUHN wijst er terecht op, dat deze interpretatie onjuist moet wezen, daar het grenscontinuum bij de banden moet aansluiten. Het grenscontinuum wordt ook inderdaad als een verbreding van de 3808 \AA E -band gevonden. In figuur 17 ziet men duidelijk hoe in

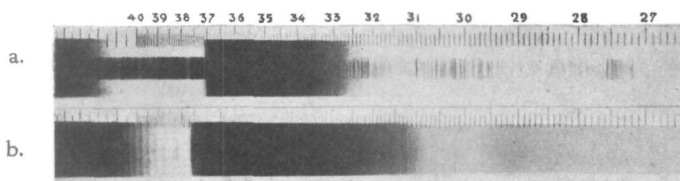


Fig. 17.

Absorptiespectra van TIJ (ijzer vergelijkingspectrum).

a) bij hooge, b) bij lage temperatuur.

het bovenste spectrum, dat bij hooger temperatuur van den damp werd opgenomen, de band 3808 \AA E zich verbreedt naar de korte golflengten zijde. KUHN kent daarom het gebied bij 3025 \AA E toe aan overgangen naar dien molecuulterm, welke energetisch vrijwel gelijkwaardige splitsingsproducten geeft als de bovenste

term van de bandenabsorptie. Zijn dus de banden overgangen naar den term $\{Tl_{2^2P_{1/2}} + J_{2^2P_{1/2}}\}$ dan is het gebied bij 3025 ÅE de overgang naar den term $\{Tl_{2^2P_{3/2}} + J_{2^2P_{3/2}}\}$ of omgekeerd.

De term $\{Tl_{2^2P_{3/2}} + J_{2^2P_{1/2}}\}$ kan in dezen niet als bovenste term in aanmerking komen. Het absorptiegebied met een maximum bij 3025 ÅE ligt bij te groote golflengten en de grens voor de absorptie, corresponderend met overgangen naar den genoemden term zal waarschijnlijk nog beneden de 2925 ÅE liggen. Dit laatste in verband met hetgeen boven over de mogelijke fout in de dissociatiewarmte werd gezegd.

Naar aanleiding van de vraag, welke term nu als bovenste term van de bandenabsorptie fungeert en welke als bovenste term voor het gebied bij 3025 ÅE moge een proef, die wij namen om deze vraag te beantwoorden, hier vermeld worden. Bij overgangen naar den term $\{Tl_{2^2P_{3/2}} + J_{2^2P_{3/2}}\}$ kunnen namelijk als men in het continuum instraalt de metastabiele $2^2P_{3/2}$ thalliumatomen ontstaan en de aanwezigheid daarvan zou, doordat zij de thalliumlijn $2^2P_{3/2} - 2^2S_{1/2}$ (5351 ÅE) absorbeeren, te constateeren zijn. Bij onze proef werd nu het licht van de lijn 5351 ÅE door een ballonnetje met TIJ-damp, dat al of niet bestraald kon worden met licht van $\lambda = 3700 - 3800$ ÅE, gezonden, ten einde de absorptie door de (tengevolge van het instralen met λ 3700—3800 gevormde) metastabiele toestanden waar te nemen. Van het gezochte effect was niets te vinden, daar het bleek, dat bij instralen met λ 3700—3800 de lijn 5351 in het ballonnetje als fluorescentie optrad. Dit kwam daardoor, dat in het ballonnetje vrij thallium in een niet onbelangrijke concentratie aanwezig was en door het bestralen vanuit den grondtoestand in den $2^2S_{1/2}$ -toestand gebracht werd, waarna bij het terugvallen de 3776 en de 5351 ÅE lijnen werden uitgezonden. Men zou dit verschijnsel hebben kunnen voorkomen, door in den bundel ingestraald licht een thalliumdamp-filter te plaatsen, maar ook dan nog blijft de proef dubieus aangezien bij de hooge temperaturen in het ballonnetje zeker een deel van de thalliumatomen door thermischen aanslag in den hoogereren $2^2P_{3/2}$ -toestand zal zijn en dat dit aantal zal varieeren met de concentratie van de $2^2P_{1/2}$ -atomen. De proef werd dan ook niet verder voortgezet.

Beschouwen wij nu de absorptie van thalloyodide in het ultraviolet van kleiner golflengten nader. Op grond van de boven uit-

gevoerde berekeningen vonden wij, dat wij een absorptie-gebied beneden 2925 ÅE en een beneden 2209 ÅE konden verwachten. In het spectrum zijn deze gebieden niet afzonderlijk terug te vinden. De grens voor het laatste gebied valt echter in het deel van het spectrum, waar wij met de lijnfluorescentiemethode de grenzen voor het bijbehorend dissociatieproces vonden: Een molecuulterm, ontstaan door samenbrengen van $Tl_{2^2}S_{1/2}$ en $J_{2^2}P_{3/2}$ is dus zeker aanwezig. Aan den anderen kant maakt de uitbreiding van de absorptie naar groote golflengten tot in een gebied, waarheen bij dezelfde omstandigheden van temperatuur en druk de grens voor de lijnemissie, welke met het optreden van $Tl_{2^2}S_{1/2}$ samenhangt, niet verschuift, het uiterst waarschijnlijk, dat ook een term $\{Tl_{2^2}P_{3/2} + J_{2^2}P_{1/2}\}$ voorkomt.

Het feit, dat men de beide gebieden niet afzonderlijk waarneemt in het spectrum, zou zijn oorzaak vinden in het steile verloop van de curve $\{Tl_{2^2}P_{3/2} + J_{2^2}P_{1/2}\}$. Dit zou namelijk in de eerste plaats ertoe leiden, dat absorptie vanuit het minimum van den grondtoestand met maximale waarschijnlijkheid plaats vindt naar een gebied ver boven de horizontale asymptoot van de curve voor den aangeslagen toestand (verschuiving van het maximum van de absorptie naar kleine golflengten). Tevens zou het steile verloop een verklaring geven van de groote breedte van het continue absorptiegebied en het sterke verschuiven van de grensgolflengte.

Door deze conclusie, gecombineerd met de resultaten van § 2 van dit hoofdstuk, meenen wij de schijnbare tegenstrijdigheid van absorptie en fluorescentie bij TIJ als opgehelderd te mogen beschouwen.

HOOFDSTUK III.

DE DISSOCIATIEWARMTEN VAN DE ALKALI- CHLORIDEN, -BROMIDEN EN -JODIDEN.

§ 1. METHODE VAN BEREKENEN; RESULTATEN.

In hoofdstuk 1 bespraken wij een aantal optische experimenten, waaruit dissociatiewarmten voor verschillende alkali-halogeenvormingen berekend kunnen worden.

De berekening van de dissociatiewarmte uit de grensgolflengte (λ_g) voor een optisch dissociatieproces, waarbij een van de atomen in een aangeslagen toestand optreedt en een lijn met de golflengte λ_l emitteert, wordt als volgt uitgevoerd:

Men berekent het in den damp gestraalde quantum ($h\nu_g$) en het door den damp als fluorescentie-licht uitgezonden quantum ($h\nu_l$). Het verschil van beiden geeft (in eerste benadering) de dissociatiewarmte.

Om uit een golflengte in ÅE te komen tot een quantum in kilogramcalorieën per mol of per gramatoom maakt men gebruik van de betrekking:

$$h\nu = \frac{1,233 \times 10^4 \times 23,06}{\lambda}$$

waarin ($h\nu$) in kcal/mol en λ in ÅE is uitgedrukt.

In de volgende tabel 1 zijn voor de gevallen, die wij in hoofdstuk I bespraken, $h\nu_g$, $h\nu_l$ en de dissociatiewarmte (D_{opt}) opgegeven. In de vijfde kolom vindt men thermochemisch bepaalde dissociatiewarmten ($D_{th.ch}$) en in de zesde langs anderen weg optisch bepaalde waarden (D'_{opt}). De thermochemische waarden zijn ontleend aan de sub 29, 28 en 16 geciteerde literatuur. De D'_{opt} van RbJ werd door SOMMERMEYER¹¹⁾ bepaald, die van LiJ op dezelfde wijze door ons (verg. hoofdstuk IV).

TABEL 1 (kcal/mol).

Zout	$h\nu_g$	$h\nu_l$	D_{opt}	$D_{th.ch.}$	D'_{opt}
NaBr	$131,0 \pm 1,5$	48,3	$82,7 \pm 1,5$	86 ± 2	—
LiJ	$121,0 \pm 2,5$	42,4	$78,6 \pm 2,5$	76,2	75,3
LiBr	$139,3 \pm 1,4$	42,4	$96,9 \pm 1,4$	101,5	—
RbJ	* $\left\{ \begin{array}{l} 136,7 \pm 1 \\ \sim 107,3 \end{array} \right.$	67,7	69 ± 1	76,5	76,5
	**	36,4	~ 71		

* = Uit grensgolflengte voor emissie v.h. blauwe doublet.

** = „ „ „ „ „ infrarode doublet.

In de volgende tabel 2 geven wij een overzicht van de waarden voor de dissociatiewarmten in kcal/mol van alle alkalichloriden, -bromiden en -jodiden, zoals die langs verschillende wegen bepaald zijn. In de vierde kolom is met een enkel woord de gebruikte optische methode aangegeven; in § 2 van dit hoofdstuk worden deze methoden nader besproken en wordt ook de thermochemische methode, welke voor alle zouten dezelfde is, uiteengezet.

TABEL 2 (kcal/mol).

Zout	D _{th.ch.}	D _{opt}	Methode	Litteratuur	
				D _{th.ch.}	D _{opt}
LiCl	116,3	—	—	28	—
LiBr	101,5	96,9 ± 1,4	lijnfluorescentie	28	Hst. I
LiJ	76,2	78,6 ± 2,5	„	28	Hst. I
NaCl	92,7	—	—	28	—
NaBr	86 ± 2	82,7 ± 1,5	lijnfluorescentie	29	Hst. I
		~ 90	continue abs.		6
NaJ	69,2	< 73	„	28	6
		68 ± 2	lijnfluorescentie		3
		69,2 ± 4,6	SOMMERMEYER		11
KCl	98,1	~ 105	continue abs.	36	6
KBr	86,6	~ 90	„	36	6
		≥ 87,5	SOMMERMEYER		11
KJ	73,0	≥ 76,5	„	36	11
		~ 76,5	continue abs.		6
RbCl	103,3	> 90,5	SOMMERMEYER	28	11
RbBr	92,3	—	—	28	—
RbJ	76,5	≅ 76,5	SOMMERMEYER	Hst. III	11
		69 ± 1	lijnfluorescentie		Hst. I
CsCl	104,3	—	—	28	—
CsBr	93,4	≥ 89,2	SOMMERMEYER	28	11
CsJ	77,7	77,3 ± 2,3	„	28	11
		~ 75	continue abs.		6
		74 ± 4	lijnfluorescentie		27

Zoals men ziet kloppen de dissociatiewarmten, die voor een bepaalde stof gevonden worden wel met elkaar, doch binnen vrij ruime grenzen; men vindt soms afwijkingen van meerdere procenten.

Dat men dergelijke afwijkingen kan verwachten moge uit de volgende discussie van de verschillende methoden om de genoemde dissociatiewarmten te bepalen, blijken.

§ 2. DISCUSSIE VAN DE GEBRUIKTE METHODEN.

a). DE LIJNFLUORESCENTIE-METHODE.

Het principe van deze werkwijze bespraken wij al vroeger (pag. 13 en 14); wij zouden het nogmaals als volgt kunnen resumeeren: Men bepaalt de grootte van het quantum stralings-energie, dat juist in staat is het molecule te doen dissociëren in twee atomen, waarvan er een in een aangeslagen toestand met bekende aanslag-energie verkeert. Het verschil van eerstgenoemd quantum (1e kolom tabel 1) en van dat, noodig om het atoom aan te slaan (2e kolom tabel 1) is de energie, die gebruikt werd om het molecule te splitsen (3e kolom tabel 1). Deze energie behoeft niet gelijk te zijn aan de dissociatiewarmte, doch kan daarvan zowel naar boven als naar beneden afwijkingen vertoonen.

Heeft men n.l. een verloop van de potentiaalcurven, zooals dat in fig. 18 is aangegeven, dan wordt ook bij instralen met de grensgolflengte het molecule vanuit den laagsten trillingstoestand gedissocieerd in twee atomen, die een kinetische energie k bezitten.

De energie $(h\nu_g - h\nu_l)$ is in dat geval een bedrag k grooter dan D ; SPONER heeft hierop het eerst de aandacht gevestigd¹⁴⁾.

Dat $(h\nu_g - h\nu_l)$ ook kleiner dan D kan worden, toonden wij aan in hoofdstuk III. Dit kan dan plaats vinden, wanneer men uitgaat van een vibreerend molecule (verg. de gestippeld geteekende overgang in fig. 18). Onze proeven met thallogodide laten zien, dat onder ongunstige omstandigheden de fouten, welke men tengevolge van dit feit maakt, meerdere calorieën kunnen bedragen.

Men vraagt zich af, in hoeverre het mogelijk is de bovengenoemde fouten te ontgaan of te corrigeren.

Wat de correctie voor de kinetische energie van de scheidende atomen betreft, merkten wij reeds in hoofdstuk I (pag. 16) op, dat men deze niet kan aanbrengen op grond van de Doppler-verbreding van de uitgezonden spectraallijn. Men heeft geen norm voor de lijnbreedte onder de condities, welke in den zoutdamp

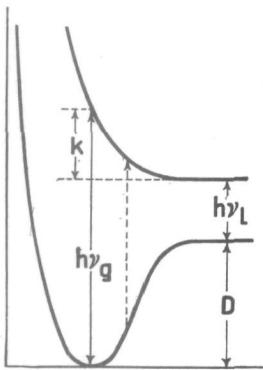


Fig. 18.

heerschen. Deze fout-mogelijkheid blijft inhaerent aan de methode.

De fouten, welke ontstaan door het uitgaan van moleculen met vibratie-energie kan men natuurlijk vermijden, door bij zoo laag mogelijke temperatuur van den zoutdamp te werken. Bij weinig vluchtige zouten is het echter noodzakelijk, om bij hooge temperatuur te werken en daar zal men dan ook de grootste afwijkingen kunnen verwachten. De grootte van het grondtrillingsquantum zal mede een rol spelen: Bij stoffen met een klein oscillatiequantum zullen afwijkingen het gemakkelijkst optreden.

De lijnfluorescentie-methode moge ons dan ook de benaderde waarde van de dissociatiewarmte kunnen leveren, een exacte bepaling van die grootte is langs dezen weg niet mogelijk.

In verband hiermede merken wij nog op, dat de fouten-grenzen, die wij in § 1 voor onze optische waarden gaven, alleen slaan op de nauwkeurigheid, waarmee de grensgolf lengte bepaald werd. De fouten welke de methode als zoodanig aankleven, kan men niet in getallen aangeven voor een bepaald geval.

b). „CONTINUE ABSORPTIE”.

De methode, welke wij in tabel 2 met deze woorden aangeduid hebben, berust op een principe, dat wij reeds op blz. 11 van dit proefschrift noemden. Volgens FRANCK correspondeert een continu absorptiegebied met het elementair proces van een dissociatie van het absorbeerend molecule in twee al of niet aangeslagen atomen. Heeft men omtrent dit laatste punt zekerheid en kent men dus den electronentoestand, waarin de beide scheidende atomen verkeerden (wat bij de tot dusver onderzochte absorptiegebieden van alkalihalogeniden steeds het geval is) dan kan men uit het quantum, dat overeenkomt met de lange grensgolf lengte van het absorptiegebied de dissociatiewarmte berekenen, door er de eventuele aanslagenergie van de atomen af te trekken.

Deze methode is dus eigenlijk het absorptie-analoon van de lijnfluorescentiemethode en men kan dezelfde fouten in de dissociatiewarmte verwachten door de oorzaken, die wij sub *a* bespraken. In de practijk is voor het oogenblik naar onze meening de nauwkeurigheid van de absorptiemethode kleiner dan die van de lijnfluorescentiemethode. De oorzaak daarvan is, dat tenzij men

quantitatieve absorptiemetingen doet, het uiterst moeilijk is de plaats in het spectrum aan te geven waar de absorptie begint. De metingen, die aan de getallen in tabel 2 ten grondslag liggen, waren (voor zoover ons bekend) echter niet kwantitatief.

c). DE METHODE VAN SOMMERMEYER.

In hoofdstuk I (blz. 28) bespraken wij deze methode reeds uitvoerig en verwijzen, om herhaling te voorkomen, voor de beschrijving van het principe daarheen. De fouten, welke in de langs dezen weg bepaalde dissociatiewarmten kunnen schuilen, willen wij hier nog wel bespreken.

Te *kleine* waarden kan men dan verwachten, wanneer alleen overgangen vanuit een sterk vibreerend molecule aanleiding tot fluctuaties geven. Zoals wij in hoofdstuk I reeds opmerkten, neemt SOMMERMEYER aan, dat dit vooral bij die moleculen, welke uit lichte alkali- en halogeenatomen zijn opgebouwd, zal voorkomen.

Te *grote* waarden zouden ook bij deze methode kunnen voorkomen en wel bij een verloop van de potentiaalcurven zoals dat in fig. 19 is aangegeven (de gestippelde curve geeft in die figuur het „normale” geval).

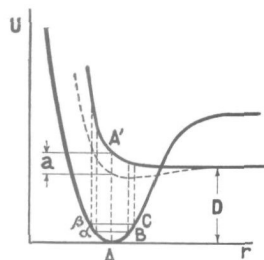


Fig. 19.

Voor beide gevallen geven de overgangen vanuit α , β etc. aanleiding tot continue absorptie: de bovencurven verlopen steil. De overgang vanuit A geeft in het „normale” geval een fluctuatie (de bovencurve verloopt ongeveer horizontaal); het quantum behoorend bij de golflengte van het midden van deze band geeft een ongeveer juiste waarde voor D.

Nu kan het echter voorkomen, dat ook de overgang AA' tot een diffuse band aanleiding geeft en wel dan, wanneer de bovencurve *zwak* hellend verloopt. Dat fluctuaties daarbij kunnen voorkomen, hebben wij o. a. in hoofdstuk II bij thalloyodide gezien, waar uit de constructie van KUHN volgde, dat de bovencurve hellend verliep.

Uit onze figuur zien wij, dat dan onze optisch bepaalde dissociatiewarmte een bedrag a te groot wordt (verg. litt. cit. 30, 16).

We moeten hier echter aan toevoegen, dat indien een dergelijk verloop van de potentiaalcurven optreedt, men daarvan direct een aanduiding zal vinden in de afwijkingen, welke de frequentieverschillen van de maxima der fluctuaties vertoonen ten opzichte van de grondtrillingsquanta (verg. hst. II).

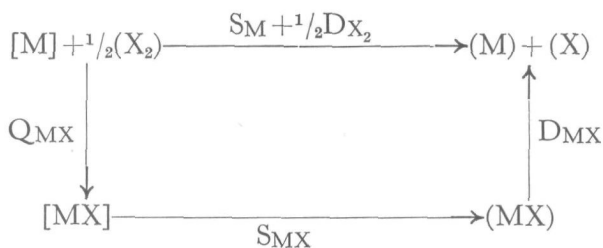
Voor het oogenblik is dat echter bij geen van de onderzochte alkalihalogeenvverbindingen waargenomen.

d). THERMOCHEMISCHE METHODE.

Het is vrijwel onmogelijk de nauwkeurigheid van deze methode in het algemeen aan te geven. Eenerzijds vindt dit feit zijn oorzaak daarin, dat de nauwkeurigheid van bekende thermochemische getallen dikwijls niet in de litteratuur wordt aangegeven. Anderzijds zijn vaak een groot aantal gegevens, welke men in een bepaald geval noodig heeft in het geheel niet bekend.

Wanneer men deze getallen op grond van min of meer empirische betrekkingen of met behulp van extrapolatie-methoden ten naaste bij schat, wordt het vrijwel ondoenlijk om foutengrenzen aan te geven. Onder meer blijkt dit uit het volgende uitgewerkte voorbeeld.

De berekening berust op den volgenden grondslag (31-27): Voor de tweeatomige alkali-halogeenv verbinding MX kunnen wij ons een z.g. kringproces volgens BORN en HABER als volgt denken:



Met [] zijn hierin vaste stoffen, met () gasvormige aangegeven. S_M en S_{MX} stellen respect. de sublimatiewarmten van metaal en zout voor, D_{MX} en D_{X_2} de dissociatiewarmten van het zoutmolecule

en het halogeenmolecule, terwijl Q_{MX} de verbindingswarmte is. Men ziet uit dit schema hoe $(M)+(X)$ op twee manieren bereikt kan worden.

1e. Uitgaande van $[MX]$. Door smelten en verdampen maakt men (MX) en laat dat daarna dissociëren in $(M)+(X)$. Hierbij voert men respect. S_{MX} en D_{MX} calorieën toe.

2e. Uitgaande van $[M] + \frac{1}{2}(X_2)$. Door smelten en verdampen van het metaal (toevoeren S_M cal.) en dissociëren van het halogeen (toevoeren $\frac{1}{2}DX_2$ cal.).

Men weet verder, dat als $[M] + \frac{1}{2}(X_2)$ overgaat in $[MX]$ de verbindingswarmte Q_{MX} vrijkomt.

Men ziet dus, dat

$$D_{MX} = Q_{MX} + S_M + \frac{1}{2}DX_2 - S_{MX}.$$

Aangezien men echter D_{MX} definieert als de energie, noodig voor een dissociatie bij 0° abs., dient men alle grootheden op die temperatuur te reduceeren.

Voor de Q_{MX} toonden BUTKOW en TERENIN aan²⁷⁾, dat een dergelijke correctie practisch overbodig is; voor de S_M en de S_{MX} is dit niet het geval. Daar is namelijk:

$$S_0 = S' + S'' + \int_0^{s_{mpt}} c_{[]} dT + \int_{s_{mpt}}^T c_{\{ \}} dT - \int_0^T c_{()} dT$$

S' en S'' stellen in deze betrekking respectievelijk de smeltwarmte en de verdampingswarmte bij T° voor, de c 's soortelijke warmten van vaste stof, vloeistof en damp. Aangezien de temperatuur T (in het bijzonder bij de zouten) een hooge temperatuur is, namelijk die, waarbij de verdampingswarmte berekend wordt en de verbinding dus al een goed meetbare dampspanning heeft, kan hier de correctie vrij groote waarden aannemen.

Voor de soortelijke warmte van de gasvormige stoffen neemt men respectievelijk $\frac{5}{2}R$ en $\frac{7}{2}R$ aan. Bij de berekening van deze grootheid voor den zoutdamp kan men, als het grondtrillings-

quantum bekend is, met de vibratie-energie eventueel nog afzonderlijk rekening houden *).

De dissociatiewarmten van de halogeenmoleculen zijn uit optische metingen van KUHN³²⁾ nauwkeurig bekend.

Als voorbeeld van een dergelijke thermochemische berekening moge hier tenslotte de berekening van de dissociatiewarmte van rubidiumjodide volgen.

Gegevens ontleend aan LANDOLT-BÖRNSTEIN en International Critical Tables.

Verbindings warmte: 87,45 kcal/mol (L. — B.), 80,8 kcal/mol (I.C.T.) (gemiddelde van deze beide waarden gebruikt).

Smeltpunt RbJ = 640° C. Smeltwarmte = ?

Kookpunt RbJ = 1305° C. Verdampingswarmte = 37,0 kcal/mol.

Mol.warmte RbJ = 12,36 cal/mol tussen 0 en 19,6° C.

Smeltpunt Rb = 38,7° 39,0° C. Smeltwarmte = 0,53 kcal/g.at.

Kookpunt Rb = 696° C. Verdampingswarmte = 17,7 kcal/g.at.

Atoomwarmte Rb.

—252° C	5,65 cal/g.at.
—253° tot —196° C	6,05 „
+20° tot +35° C	6,77 „
0° C	6,85 „
50° C	7,76 „

Dissociatiewarmte van Jodium = 35,2 kcal/mol.

*) Het aandeel van de kernoscillatie in soortelijke warmte is:

$$C_{\text{osc}} = R \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{h\nu}{e kT}}{\left(\frac{h\nu}{e kT} - 1\right)^2}$$

De correctie, die tengevolge van den term $\int_0^T C_{\text{osc}} dT$ op de S_{MX} komt is van de orde van grootte van enkele kcal/mol. (Bij NaJ wordt dit b.v. 2,4 kcal/mol hetgeen onveranderd in de dissociatiewarmte van 69,2 kcal/mol komt).

Berekeningen.

Voor het berekenen van de sublimatiewarmte van RbJ bij $T=0^\circ$ abs., ontbreken eenige gegevens, die wij zullen moeten schatten. Ten eerste is de smeltwarmte niet bekend. Nu is voor chemisch analoge zouten de verhouding van smeltwarmte en verdampingswarmte ongeveer constant, en wij kennen de laatste grootte voor RbJ.

Nu is voor CsJ: $\frac{S'}{S''} = \frac{6,6}{40,7}$ Stel dit = $\frac{S'_{RbJ}}{37,0}$ dan is $S'_{RbJ} = 6,0$.

Voor NaJ is $\frac{S'}{S''} = \frac{6,2}{38,2}$ en wij vinden weer $S'_{RbJ} = 6,0$.

De smeltwarmte van RbJ stellen wij dus 6,0 kcal/mol.

Een tweede moeilijkheid doet zich voor, wanneer wij de integralen, waarin de soortelijke warmte van RbJ voorkomt, willen berekenen. Deze is namelijk alleen tusschen 0 en 20° C bekend, terwijl wij de integraal tusschen 0 en 1578° abs. zouden willen kennen. Om tenminste een benaderde waarde te vinden gaan wij als volgt te werk:

Bij CsJ en NaJ is de grootte van den term $\int_0^T c [] dT + \int_0^T c \{ \} dT - \int_0^T c () dT$

over het analoge temperatuurgebied wel bekend en bedraagt respectievelijk 5,7 en 7,0 kcal/mol. (TERENIN en BUTKOW loc. cit. 27).

Nemen wij voor RbJ de waarde aan op 6 kcal/mol. dan wordt

$$S_{RbJ} = 6,0 + 37,0 + 6 = 49 \text{ kcal/mol.}$$

Ook bij het berekenen van de sublimatiewarmte van Rb voor $T=0^\circ$ doen zich eenige bijzonderheden voor. De boven geciteerde waarde voor de verdampingswarmte (17,7 kcal/g.at.) klopt n.l. heel slecht met de waarden voor Cs (18,1) en Na (26,4). Aangezien dit getal ontleend is aan de „Ready Reference Tables” van de I.C.T. en daar zonder eenige litteratuur gegeven is, werd door ons een waarde berekend. Daartoe werd op metingen van SCOTT³³⁾, die volgens ROWE³⁴⁾ de meest betrouwbare zijn, een dampdrukformule van ZWIKKER³⁵⁾ toegepast.

Voor de verdampingswarmte vindt men zoo 22,7 kcal/g.at. bij $T=383^\circ$ abs. Deze ligt, zooals men voor de juiste waarde zou verwachten, tusschen de getallen voor Cs en Na, welke wij boven citeerden in.

De berekening van de integralen over cdT tusschen 0 en 383 abs. levert geen moeilijkheden op. De termen, die op vast en vloeibaar zout betrekking hebben, werden door grafisch integreeren bepaald; voor den damp werd $c = \frac{5}{2}R$ genomen.

Men vindt zodoende voor de gereduceerde sublimatiewarmte:

$$S_{Rb} = 0,53 + 22,7 + 2,5 - 1,9 = 23,8 \text{ kcal/g.at.}$$

Voor de dissociatiewarmte van RbJ krijgt men dus:

$$D_{RbJ} = Q_{RbJ} + S_{Rb} + \frac{1}{2}D_{J_2} - S_{RbJ} = 84,1 + 23,8 + 17,6 - 49,0$$

$$D_{RbJ} = 76,5 \text{ kcal/mol.}$$

Om een waarschijnlijke fout van deze uitkomst aan te geven is niet mogelijk.

Nu is het voorbeeld, dat wij bespraken in dezen zeker niet gunstig te noemen; er ontbreken daar verschillende gegevens. Dat er echter ook in een geval, dat minder ongunstig is en waar b.v. de soortelijke warmte van het vaste zout over een behoorlijk temperatuurgebied bekend is, verschillen voorkomen wanneer verschillende onderzoekers de dissociatiewarmte berekenen, moge uit hetgeen volgt blijken.

Voor natriumbromide werd in de laatste jaren de thermochemische dissociatiewarmte berekend door meerdere onderzoekers en dit gebeurde, voor zoover wij kunnen nagaan, onafhankelijk.

Het resultaat is het volgende:

TABEL 3.

D_{th.ch.} van NaBr in kcal/mol.

87,3	K. BUTKOW, Zs. Phys. Ch. B. 12 , 369, 1931
86 ± 2	A. TERENIN, Physica 9 , 283, 1929
83,4	G. SCHAY, Landolt en Börnstein, 2er Erg. Bd. p. 1617
85,8	BEUTLER en POLANYI, Zs. f. Phys. 47 , 404, 1928
86,3	Door ons berekende waarde

Op grond van deze gegevens krijgt men den indruk, dat een fout van eenige calorieën in een dergelijke thermochemische waarde geen zeldzaamheid is en dat men dit ook bij het vergelijken van optische waarden met deze getallen in het oog zal moeten houden.

HOOFDSTUK IV.

ABSORPTIE-WAARNEMINGEN.

§ 1. ONDERZOEK NAAR EEN FIJNERE STRUCTUUR IN DE FLUCTUATIES VAN DE ALKALIJDIDEN.

Bij de opnamen met kleine dispersie geven de fluctuaties van de alkali-jodiden den indruk van intensiteitsvariatiën in een gebied van continue absorptie. De vraag doet zich echter voor, in hoeverre het mogelijk is, dat bij grooter dispersie een fijnere structuur in dit gebied aan den dag zou kunnen treden. Reeds SOMMERMEYER had, om deze vraag te kunnen beantwoorden, opnamen met groote dispersie ($1,9 \text{ \AA}/\text{mm}$) van de banden gemaakt voor eenige zouten (RbJ, KJ, NaJ). Hij vond oorspronkelijk bij NaJ en KJ een fijnere structuur in dit gebied, doch kwam later tot de conclusie, dat de structuur bij KJ een gevolg van verontreinigingen was en dat die van het NaJ-spectrum niet direct met de banden samenhang. Naar hij later in een gesprek meedeelde, was hem n.l. gebleken, dat de structuur zich verder naar het ultraviolet uitstreckte dan de diffuse banden.

Gedurende een verblijf in Göttingen in den zomer van 1930, stelde Prof. FRANCK voor, om het structuurspectrum van natrium-jodide eens nader te onderzoeken en zoo mogelijk een interpretatie daarvan te geven.

De eerste vraag, welke zich voordeed, was die naar den „drager” van het spectrum. Juist het feit, dat volgens SOMMERMEYER de structuur niet bij de banden behoorde, deed het vermoeden rijzen, dat een verontreiniging de drager van het spectrum zou kunnen zijn.

Om allereerst onafhankelijk te zijn van toevallige verontreinigingen van een bepaald NaJ-preparaat, werden van drie preparaten van verschillende herkomst de absorptiespectra in kwartsbuizen opgenomen. De preparaten waren een niet speciaal gezuiverd

zout van KAHLBAUM, een preparaat van de firma DE HAEN en een preparaat uit het Ie Physikalische Institut te Göttingen, dat daar speciaal gezuiverd was en analytisch onderzocht. In alle gevallen vonden wij de structuur in even sterke mate aanwezig in het absorptiespectrum en een toevallige verontreiniging was dus als uitgesloten te beschouwen.

Uit deze proeven volgde echter nog niet, dat het natriumjodide-molecule de drager van het structuurspectrum moest zijn. Aangezien wij de zouten bij hoge temperaturen (900 a 1000° C) in geëvacueerde kwartsbuizen onderzochten en bij die temperaturen een deel van het zout dissocieert (men ziet de D-lijnen van Na in absorptie) kan men in de buis altijd vrij natrium en jodium verwachten. Verder zijn sporen lucht (door onvoldoende evacueeren) en waterstof (naar binnen gediffundeerd bij het afsmelten van de pompinstallatie) altijd mogelijk. Tenslotte kan vrij natrium op het kwarts van de absorptiebuis inwerken, waarbij silicium en natriumsilicaat ontstaan. Deze stoffen hebben ongetwijfeld een veel te kleine dampspanning om bij de gegeven temperaturen als dragers van een absorptiespectrum te kunnen worden beschouwd. Het silicium kan echter bij hoge temperatuur met jodium reageeren, waarbij vrij vluchtige siliciumjodiden ontstaan.

Resumeerend komen dus in aanmerking: Jodium, natrium (eventueel nog met stikstof of waterstof verbonden) en siliciumjodiden.

Om in dezen zekerheid te krijgen, werden de absorptiespectra van deze stoffen in dampvorm in het spectraal gebied, waar het structuurspectrum van NaJ optreedt, onderzocht en wel voor zoover mogelijk, onder dergelijke omstandigheden van temperatuur en druk als die van de zout-absorptiebuis.

Het absorptiespectrum van jodium werd opgenomen bij temperaturen van 900 à 1000° C en drukken, die tusschen 0,1 en 30 mm kwikdruk varieerden. Er was echter in het gebied tusschen 4100 en 3500 Å geen spoor van een discreet absorptiespectrum te vinden.

Bij een volgende serie opnamen bevond zich behalve jodium ook vrij silicium in de absorptiebuis; de stoffen reageerden wel met elkaar en er trad een sterke continue absorptie op, maar ook hier was er geen aanduiding van een structuur-spectrum.

De natriumabsorptie was reeds door WOOD ⁴¹⁾ onderzocht, die gevonden had, dat deze stof in het spectraalgebied, dat ons interesseerde, discrete banden kan vertoonen. Deze banden waren echter (voor zoover wij konden nagaan), nooit geanalyseerd of zelfs uitgemeten; ook de omstandigheden, waaronder ze optreden, schijnen niet scherp gedefinieerd te zijn, aangezien WOOD in één verhandeling schrijft, dat men natrium in een stikstofatmosfeer moet laten verdampen ⁴¹⁾ in een andere daarentegen over een waterstofdruk in de absorptiebuis spreekt ⁴²⁾.

Wij maakten daarom zelf een aantal opnamen van deze banden, waarbij onze opstelling analoog aan die van WOOD was. Het natrium werd bij deze proeven in een geëvacueerde, naadloze stalen buis verhit; in de buis kon een stikstof- of waterstofdruk worden gebracht. De cilindrische absorptiebuis was aan de uiteinden gesloten met pyrexvensters (opgekit met witte lak), die met water gekoeld werden. De door WOOD beschreven banden traden inderdaad op, maar geleken niet in het minst op het structuurspectrum van natriumjodide. In groote trekken varieerde voorts het uiterlijk van het door WOOD beschreven spectrum niet, wanneer men den druk van het gas in de buis veranderde, of waterstof inplaats van stikstof daarvoor nam. Natrium kon dus ook niet als drager van de structuur in het NaJ-spectrum worden aangezien en het leek nu in hooge mate waarschijnlijk, dat werkelijk het molecule NaJ de drager was.

Een vraag, die zich voordoet wanneer men dit eenmaal aanneemt is deze, of men dan ook moet aannemen, dat de structuur behoort bij de fluctuaties. Nu ontstaan de fluctuaties bij overgangen vanuit den grondtoestand, waarin twee ionen ten opzichte van elkaar vibreeren, naar een boventoestand, welke men zich door het samenbrengen van twee normale, neutrale atomen ontstaan kan denken. Een structuur zou bijvoorbeeld dan kunnen ontstaan wanneer de bovencurve een uitgesproken minimum vertoonde en een reeks vibratie-niveaus. Aangezien volgens SOMMERMEYER de binding in den boventoestand direct samen zou hangen met de sterkte van de polariseerende werking van de beide atomen en deze voor de zware atomen het grootst is, moest men dan een structuur in de banden vooral bij caesiumjodide verwachten.

In verband hiermede onderzochten wij het absorptiespectrum

van caesiumjodidedamp met een dispersie van $1,9 \text{ \AA}/\text{mm}$ (eerste orde van het 6 m rooster te Göttingen) in het gebied waar daar de fluctuaties optreden. Er werd geen spoor van structuur gevonden. Ook het spectrum van kaliumjodide in dampvorm werd door ons nog eens opgenomen in verband met de mogelijkheid, dat SOMMERMEYER's eerste waarnemingen aan deze stof toch juist geweest konden zijn. Ook hier was geen discreet absorptiespectrum te vinden; in het heele gebied traden alleen drie wazige, breede absorptielijnen op, die zoo weinig uitgesproken waren, dat men ze nauwelijks op de platen terug kon vinden en volstrekt niet kon uitmeten op den comparateur. Een ruwe schatting leerde, dat twee van de lijnen bij ongeveer 3755 \AA lagen en de derde bij 3885 \AA . Het is niet onmogelijk, dat deze schijnbare absorptielijnen te wijten zijn aan den wolframhoog in stikstof, welke bij deze proeven als lichtbron diende. Deze lamp emitteert n.l. in den boog zelf sterke banden en hoewel bij onze proef van een van de gloeiende electroden die zijde op de spleet van den spectrograaf was afgebeeld, welke van de ontlading was afgekeerd, kan toch misschien het lichtende gas om deze electrode heen de aanleiding tot het verschijnsel geweest zijn. De golflengte van de derde „lijn” (3885 \AA), welke juist naast de sterke bandkant 3884 \AA van de ontlading in de lamp ligt, maakt dit wel waarschijnlijk.

De damp van rubidiumjodide, welke SOMMERMEYER reeds onderzocht had, en waarbij hij geen structuurspectrum gevonden had, onderzochten wij niet opnieuw na deze waarnemingen. Wel breidden wij ons onderzoek tot lithiumjodide uit. Deze stof konden wij niet met dezelfde groote dispersie onderzoeken als de andere zouten, daar dan de belichtingstijden (± 8 uur) in verband met het ondoorzichtig worden van de absorptiebuis (zie § 3 van dit hst.) te groot werden.

Wij gebruikten daarom een uviolglas-spectrograaf met drie prisma's, welke bij 3400 \AA een dispersie van ongeveer $8 \text{ \AA}/\text{mm}$ gaf. Het bleek nu, dat lithiumjodide een structuurspectrum vertoonde, dat volkomen analoog gebouwd scheen aan het spectrum bij natriumjodide.

In figuur 20 is een deel van het spectrum van NaJ zooals het zich bij een dispersie van $\pm 1,9 \text{ \AA}/\text{mm}$ voordoet gere-

produceerd. Het groote aantal fijne lijnen, die elkaar deels overdekken en het feit, dat zelfs bij opnamen in de tweede orde van het rooster ($\pm 0,9 \text{ \AA}/\text{mm}$) het spectrum nog lang niet behoorlijk in lijnen opgelost was, waren de oorzaak, dat wij geen poging gedaan hebben om een analyse van het spectrum te geven.

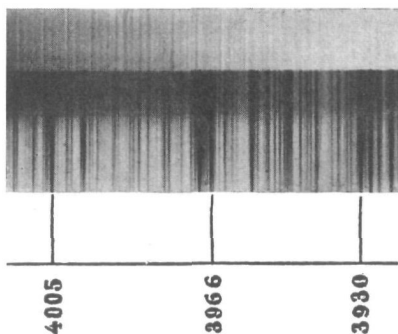


Fig. 20.

Absorptiespectrum van NaJ met ijzer-vergelijkingspectrum.

Langs welken weg wij gepoogd hebben om tenminste een kwalitatieve verklaring voor het optreden van deze structuurspectra te geven, zal in § 2 en § 3 van dit hoofdstuk besproken worden. Wij willen voor het oogenblik eerst de vraag aangaande het verband tusschen Sommermeyersche fluctuaties en structuurspectra beantwoorden.

Bij een verder onderzoek bleek het, dat bij natriumjodide de structuur zich honderden \AA E verder naar korte golflengten uitstrekt dan de fluctuaties en dat dit ook voor LiJ het geval is. Deze feiten, gecombineerd met onze waarnemingen aan CsJ en die van SOMMERMEYER aan RbJ, waar men in de eerste plaats structuur in de fluctuaties zou verwachten maar daarvan geen aanduiding vindt, leiden ons tot de conclusie:

De structuur-spectra welke men bij NaJ en LiJ vindt, ontstaan tengevolge van een *anderen electronen-overgang* dan de Sommermeyersche fluctuaties.

De potentiaalcurve, behoorend bij den electronenterm, welke ontstaat door samenbrengen van normale alkali- en halogeen-

atomen (dus de bovenspectrum voor de fluctuaties) vertoont geen, of vrijwel geen minimum.

§ 2. HET STRUCTUURSPECTRUM VAN NATRIUMJODIDE.

Zoals wij in § 1 reeds opmerkten, bleek bij de opnamen met groote dispersie, dat dit spectrum zich veel verder in het ultraviolet uitstrekt dan de fluctuaties. De eerstvolgende stap was nu, te zien hoever men de structuur in het ultraviolet kon volgen. Daar noch de lichtzwakke, groote roosterspectrograaf, noch de gebruikte lichtbron zeer geschikt waren voor dit doel, werden met een kleinen wolframbooglamp in kwarts als lichtbron en een medium kwartsspectrograaf van HILGER een aantal opnamen van het spectrum bij kleinere golflengten (2800—3600 ÅE) gemaakt. Voor het ultraviolet van nog kleiner golflengte (2100—2800 ÅE) werd een waterstofbuis als lichtbron gebruikt.

De gebruikte spectrograaf stelde ons weliswaar niet in staat de details van het structuurspectrum (zoals die in de opname, welke in figuur 20 gereproduceerd is, te zien zijn) waar te nemen, maar loste nog juist die structuur op, welke op genoemde reproductie als kant-achtige opeenhoopingen van lijnen te zien is.

Uit onze opnamen bleek nu, dat beneden 3100 ÅE het structuurspectrum zeer veel vager en minder geprononceerd werd, om in de buurt van 3050 ÅE te verdwijnen. In het ultraviolet van kleinere golflengte was nergens een aanduiding van een hernieuwd optreden van dit discrete spectrum te vinden.

De eenvoudigste interpretatie van het spectrum, welke wij echter als niet meer dan een mogelijkheid willen noemen, schijnt ons deze te zijn, dat de structuur ontstaat bij overgangen vanuit den grondtoestand van het molecuul naar dien toestand, welke men zich door samenbrengen van een normaal natriumatoom en een jodiumatoom in den ${}^2P_{1/2}$ -toestand van het grondniveau ontstaan kan denken. De potentiaalcurve, behoorend bij dezen toestand, zou dan een minimum moeten bezitten. Nemen wij aan, dat in dezen boventoestand de chemische binding betrekkelijk los is (hetgeen voor de hand ligt) dan zal de diepte van het minimum in de potentiaalcurve niet groot zijn en verder zal men dan dit minimum verwachten bij grooter kernafstanden dan dat van de

benedencurve. Een en ander brengt met zich mee, dat men dan, volgens het principe van FRANCK en CONDON, uitgaande van het minimum van den benedentoestand met vrij groote waarschijnlijkheid naar de hogere vibratie-niveaue's van den aangeslagen toestand zal komen. In dat geval moet echter het quantum behoorend bij de golflengte van de discrete lijn met de kleinste golflengte in het structuurspectrum ongeveer gelijk zijn aan de energie noodig om natriumjodide in een normaal natriumatoom plus een $^2P_{1/2}$ jodiumatoom te dissociëren.

Uit onze opnamen volgt, dat de laatste discrete lijn van de structuur bij $3050 \pm 50 \text{ \AA}$ ligt; daarmee correspondeert een energie van $93,2 \pm 1,5 \text{ kcal/mol}$. De dissociatiewarmte van NaJ is $69,2 \pm 4,6 \text{ kcal/mol}$, hetgeen met de aanslagenergie voor het $^2P_{1/2}$ -niveau van jodium ($21,6$) levert $90,8 \pm 4,6 \text{ kcal/mol}$.

In eerste instantie bevestigden deze getallen onze opvatting wel, maar ze vormen er zeker geen afdoend bewijs voor. Indien namelijk de banden behoorden bij een overgang naar een veel hoger gelegen aangeslagen toestand van het molecule en het afbreken bij 3050 \AA door prédissoctatie werd teweeggebracht, kon men een dergelijke overeenstemming ook vinden. Opnamen met groote dispersie in het gebied omstreeks 3100 \AA zouden misschien in dezen iets kunnen leeren.

§ 3. HET ABSORPTIESPECTRUM VAN LITHIUMJODIDE.

a). Apparatuur.

Als lichtbron diende bij deze waarnemingen een waterstofbuis, welke het continue waterstofspectrum emitteerde. Door de buis met stroomend water te koelen en in pyrexglas uit te voeren werd bereikt, dat deze lichtbron een belasting van 1 à 1,5 kilowatt kon verdragen zonder te warm te worden. De buis was \perp -vormig; het licht van de ontlading in het horizontale deel (lengte $\pm 50 \text{ cm}$ $\varnothing 2,5 \text{ cm}$) trad door een kwartsvenster, dat met witte zegellak eraan gekit was, naar buiten. Hoewel de oorspronkelijke bedoeling was om het waterstofgas te laten stroomen in verband met mogelijke verontreiniging van het spectrum door organische verbindingen uit de lak, bleek dit overbodig te zijn. Indien men de buis eenmaal met zuivere waterstof gevuld en goed „gespoeld” had, kon men

haar eenige weken achtereen gebruiken zonder dat een spoor van verontreiniging in het spectrum verscheen. Vóór iedere serie opnamen werd dit overigens nog eens afzonderlijk gecontroleerd.

Met behulp van een tweetal kwartslenzen werd het licht van de waterstofbuis door een absorptievat geworpen en daarna op de spleet van den spectrograaf geconcentreerd. Voor het opnemen van de spectra werden een kleine Fuess kwartsspectrograaf en een medium kwartsspectrograaf van HILGER gebruikt. Van de dispersie van de beide toestellen kan men uit fig. 3 en fig. 22, waar eenige spectra op ware grootte gereproduceerd zijn, een indruk krijgen. Als vergelijkingsspectrum werd het spectrum van een kleinen koperboog gebruikt.

Het lithijumjodide bevond zich in een cilindrische absorptiebuis van gesmolten kwarts. Met een enkel woord mag hier wellicht nog gewezen worden op de moeilijkheden, welke men bij het werken met lithijumhalogeniden in kwarts vaatwerk ondervindt. Reeds bij de lijnfluorescentie-proeven van hoofdstuk I was ons gebleken, dat deze zouten bij hoge temperaturen kwarts hevig aantasten en hoe, wanneer dit eenmaal begint, een buis in enkele minuten volkomen ondoorzichtig kan worden.

De ervaring leerde ons, dat zorgvuldig watervrij maken van het zout door verwarmen in vacuo en daarna zoo volledig mogelijk evacueeren van de buizen, in dezen een gedeeltelijke verbetering kan geven. Voor een buis, welke op deze wijze behandeld is, duurt het bij een bepaalde temperatuur langer, vóór het aantasten begint, dan bij een buis, waarin nog sporen van lucht of waterdamp voorkomen. Ook bleek ons, dat het aantasten bij voorkeur begint op die plaatsen van de apparatuur, waar zich het vloeibare zout bevindt. Bij absorptiebuizen dient men er dan ook voor te zorgen, dat op de vensters zich geen druppels vloeibaar zout afzetten. Bij onze proeven werd dit bereikt door de buizen, die in een cilindrischen oven opgesteld werden, een vorm te geven als in

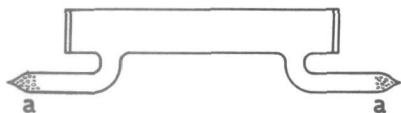


Fig. 21.

figuur 21 is aangeduid. Het zout blijft dan in hoofdzaak in de aanzetbuisjes a. Bij de temperaturen van meer dan 1000°C , welke voor het opnemen van de fluctuaties van LiJ noodzakelijk

waren (§ 4), was het echter ondanks alle voorzorgen nooit mogelijk om een buis langer dan ongeveer een half uur redelijk helder te houden.

Bij ons onderzoek gebruikten wij buizen, waarbij de afstand tusschen de vensters ± 20 cm was; de aanzetbuisjes staken ± 2 cm buiten het venster uit. De temperaturen, welke wij in hetgeen volgt opgeven, werden optisch gemeten met een „Pyropto” van SIEMENS-HALSKE en zijn op ongeveer 10° nauwkeurig; zij werden gemeten vlak bij het punt, waar men het vloeibare zout kon verwachten in de aanzetbuis, door op een stukje van den ovenwand ter plaatse in te stellen. De oven, welke wij gebruikten, was niet wijd genoeg om behalve deze temperatuur ook die van het midden van de buis te kunnen bepalen. De door ons opgegeven oven-temperaturen zijn dus vooral een maat voor den druk van den zoutdamp.

Om de invloed van temperatuur en druk *afzonderlijk* op den aard van het spectrum te bestudeeren, kan men de spectra van absorptiebuisen van gelijke lengte, doch met aanzetbuisjes van verschillende lengte, vergelijken. In deze richting hopen wij het onderzoek in de naaste toekomst voort te zetten.

b). *Beschrijving van het spectrum.*

Bij een temperatuur van ca. 650° C neemt men ten eerste continue absorptie bij golflengten kleiner dan ca. 2300 \AA waar (A) en voorts een aantal banden (B) in het gebied tusschen 2600 en 2800 \AA . Bij verhoogen van de temperatuur breidt de continue absorptie (A) zich naar grooter golflengten uit; de banden B worden duidelijker en breiden zich ook uit (vooral naar groote golflengten), verder ontwikkelt zich tusschen ca. 2750 en ca. 3050 \AA een nieuw absorptiegebied (C). Het maximum voor dit laatst genoemde gebied ligt bij ongeveer 2900 \AA ; in het geheele gebied neemt men een fijne structuur waar; de banden B liggen ten deele over het gebied C heen.

In het gebied tusschen 2600 en 2800 \AA , waar men de banden B het eerst waarneemt, neemt bij verhoogen van de temperatuur de absorptie niet sterk toe. Bij ongeveer 820° C maakt dit deel van het spectrum den indruk van een brug met weinig absorptie

tusschen de gebieden C en A in. In fig. 22 is een opname van het spectrum, die bij deze temperatuur gemaakt werd, gereproduceerd.

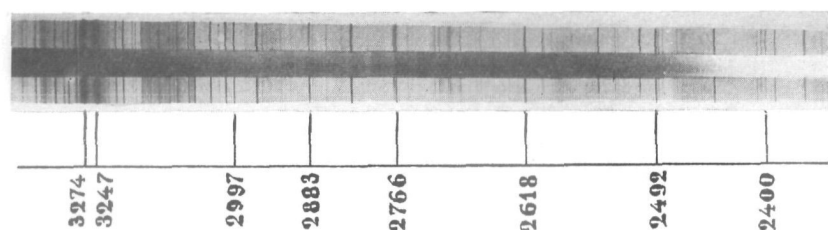


Fig. 22.

Absorptiespectrum van LiJ; ernaast koper vergel.spectra.

Bij verder opvoeren van de temperatuur verdwijnt de „brug” (ca. 870°C) en alle absorptie breidt zich steeds verder naar groote golflengten uit. Tenslotte treden bij ongeveer 1050°C Sommermeyersche fluctuaties op bij $\lambda > 3774 \text{ \AA}$ (verg. § 4).

In groote trekken is hiermee het uiterlijk van het spectrum bij opvoeren van de temperatuur van de absorptiebuis beschreven. Wij willen nu nog enkele bijzonderheden, welke men in de opnamen met grooter dispersie waarneemt, bespreken. Allereerst blijkt, dat de banden B in het gebied van $2600\text{--}2800 \text{ \AA}$ rood-„abschattiert” zijn; in hoeverre de rotatie-lijnen in iedere band *scherp* zijn, laat zich, ook bij de grootste dispersie, welke wij konden toepassen, niet zeker vaststellen. Wel blijkt, dat de rotatie-structuur in de banden met kleinere golflengten nauwelijks meer is waar te nemen; bij golflengten $< 2615 \text{ \AA}$ verdwijnt ook de regelmatige kantenstructuur.

Tusschen 2540 en 2315 \AA vindt men in verschillende opnamen opnieuw aanduiding van kanten in het spectrum (D); ditmaal echter niet in een regelmatige opeenvolging en voorts uiterst wazig en als overdekt met continue absorptie.

In het gebied C vindt men, zooals wij reeds opmerkten, een zeer scherpe, fijne lijnen-structuur. Deze vertoont geen duidelijken samenhang met die bandkanten (B), welke over het gebied C heenliggen. Bij golflengten $> \text{ca. } 2900 \text{ \AA}$ lijkt de fijne structuur sterk op het structuurspectrum van NaJ. Alleen liggen hier de

absorptie-lijntjes *) ongeveer 65 cm^{-1} uiteen, terwijl bij NaJ voor dezen afstand ongeveer 36 cm^{-1} gevonden werd. Ook bij LiJ breidt dit spectrum zich bij hoge temperaturen tot in de Sommermeyersche fluctuaties uit.

De banden B in het gebied tusschen 2600 en 2800 ÅE werden uitgemeten. Het geringe contrast maakt instellen op de bandkanten op den comparateur zeer moeilijk. Wij maakten daarom van onze opnamen een microphotogram en maten daarop de bandkanten uit ten opzichte van het vergelijkingsspectrum. Aangezien het bleek, dat ook daar de „kanten” niet zeer scherp waren, werden de afstanden van de maxima van absorptie van de verschillende banden bepaald. Dit brengt mee, dat de absolute waarde voor de golflengten van de bandkanten voor *alle* banden kan verschillen van de door ons opgegevene; de frequentie-verschillen van de kanten (waarom onze meting begonnen was) zullen echter weinig afwijken van de frequentieverschillen, welke wij bepaalden.

Kanten LiJ.

λ (ÅE)	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
2615,3	38237	
2639,5	37886	351
2664,8	37526	360
2689,5	37182	344
2713,4	36854	328
2742,0	36469	385
2770,2	36098	371
2800,0	35714	384
2829,7	35339	375
2862,3	34935	404
2896,1	34529	406

De nauwkeurigheid van $\Delta\nu$ is ongeveer $\pm 17 \text{ cm}^{-1}$; voor de kanten met kleine golflengten is de fout wat grooter, voor die met

*) Hetgeen men bij deze opnamen met den kwartsspectrograaf als lijntjes waarneemt zijn de regelmatige opeenhoopingen van absorptielijnen, die men in opnamen met groote dispersie (vgl. fig. 20) vindt. \times

grootere golflengten wat kleiner, aangezien deze scherpere kanten vertoonden. Voor de metingen aan de Sommermeyersche fluctuaties zij naar § 4 van dit hoofdstuk verwezen.

c). *Mogelijke interpretatie van het spectrum van LiJ.*

Wij willen deze paragraaf niet besluiten zonder aan te geven, in welke richting ons inziens de interpretatie van dit absorptiespectrum gezocht zal moeten worden, al zijn wij ons er ten volle van bewust, dat ons experimentele materiaal in menig opzicht nog te onvolledig is, om het geheele spectrum te interpreteren.

Wij willen eerst nagaan hoe het spectrum van LiJ zou moeten zijn, indien dit (analoog aan het spectrum van b.v. CsJ en RbJ) uit absorptiecontinua, corresponderend met dissociatie in atomen met verschillende aanslag-energie zou zijn opgebouwd. Wij berekenen daartoe de energie, noodig om LiJ in atomen met verschillende aanslag-energieën te dissociëren en geven bij ieder proces op, welke golflengte nog juist in staat zou moeten zijn, om de bepaalde dissociatie teweeg te brengen. Voor de dissociatiewarmte van LiJ nemen wij daarbij 76 kcal/mol (hst. III). Dan blijkt:

- 1) $\text{LiJ} \rightarrow \text{Li}(1^2\text{S}_{1/2}) + \text{J}(2^2\text{P}_{3/2}) \dots 76 \text{ kcal/mol} \rightarrow 3740 \text{ \AA E}$
- 2) $\text{LiJ} \rightarrow \text{Li}(1^2\text{S}_{1/2}) + \text{J}(2^2\text{P}_{1/2}) \dots 97,6 \text{ kcal/mol} \rightarrow 2913 \text{ \AA E}$
- 3) $\text{LiJ} \rightarrow \text{Li}(2^2\text{P}_{1/2}^{3/2}) + \text{J}(2^2\text{P}_{3/2}) \dots 118,4 \text{ kcal/mol} \rightarrow 2400 \text{ \AA E}$
- 4) $\text{LiJ} \rightarrow \text{Li}(2^2\text{P}_{1/2}^{3/2}) + \text{J}(2^2\text{P}_{1/2}) \dots 140,0 \text{ kcal/mol} \rightarrow 2030 \text{ \AA E}$
- 5) $\text{LiJ} \rightarrow \text{Li}(2^2\text{S}_{1/2}) + \text{J}(2^2\text{P}_{3/2}) \dots 153,4 \text{ kcal/mol} \rightarrow 1850 \text{ \AA E}$

Van deze dissociatieprocessen zijn in ieder geval de nos. 1 en 3 mogelijk; voor het eerste blijkt dit uit het optreden van de Sommermeyersche fluctuaties (§ 4), voor het derde uit onze lijnfluorescentie-proeven (hst. I) en uit de continue absorptie bij $\lambda < 2400 \text{ \AA E}$. In het potentiaalcurven-diagram voor LiJ (fig. 23) teekenen wij op grond daarvan de curven 1 en 3.

Het is zeer waarschijnlijk, dat het absorptiegebied C (met een maximum bij ca. 2900 \AA E) correspondeert met proces 2. Wij brengen daarom in onze fig. 23 de bovenste van de beide curven 2 aan.

Een afzonderlijk gebied van continue absorptie bij golflengten $< 2030 \text{ \AA E}$ zien wij in het spectrum niet; hoewel het natuurlijk

mogelijk is, dat deze absorptie overdekt wordt door de continue absorptie overeenkomend met proces 3, hebben wij echter voor het werkelijk voorkomen van dissociatieproces 4 geen positief bewijs. In fig. 23 is dan ook geen curve, die daarmee zou overeenkomen, geteekend.

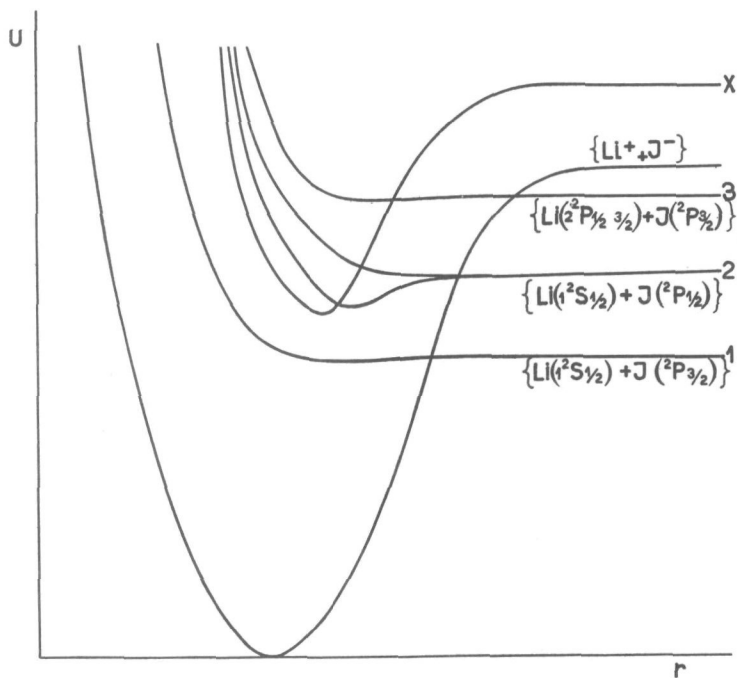


Fig. 23.

Een continu absorptiegebied, corresponderend met het vijfde proces zou kunnen bestaan, zonder dat wij het konden constateren, aangezien onze waarnemingen slechts tot 1850 ÅE gingen en niet daar beneden.

Nadat wij op deze wijze die deelen in het spectrum hebben opgezocht, welke „normaal” zijn voor een alkali-halogeenvorming vragen wij: Naar welke molecuulterm (of -termen) voeren nu de overgangen, die met de discrete absorptie van het molecule corresponderen?

Naar analogie van het spectrum van NaJ zouden wij dan de discrete absorptie bij golflengten 2913 ÅE, die in het gebied C

voorkomt en zich uitstrekt tot in de Sommermeyersche fluctuaties, willen toeschrijven aan overgangen naar een molecuulterm $\{\text{Li}(1^2\text{S}_{1/2}) + \text{J}(2\text{P}_{1/2})\}$, waarvan de potentiaalcurve een minimum zou bezitten. In fig. 23 is deze curve als de onderste van de beide curven 2 geteekend.

De toetsing van deze aanname (zooals wij die bij NaJ uitvoerden) door vast te stellen, waar de discrete lijn met de kleinste golflengte ligt, is hier niet mogelijk, aangezien de structuur van de banden B zich in het gebied, waar deze lijn zou moeten liggen, ook duidelijk vertoont en onze dispersie te klein is om het spectrum behoorlijk op te lossen.

Indien de banden-absorptie B tusschen 2615 en 2891 ÅE aan het molecule LiJ toegekend moet worden, zou naar onze meening deze absorptie moeten correspondeeren met overgangen vanuit den laagsten trillingstoestand van den grondtoestand naar een molecuulterm, waarvan de potentiaalcurve een vrij diep minimum zou moeten bezitten, dat bij grooter kernafstanden zou liggen dan dat voor den grondtoestand. (Curve x in figuur 23).

De wazige kanten-absorptie D tusschen 2540 en 2315 ÅE zou tot denzelfden electronenovergang kunnen behooren, doch als uitgangsniveau's zouden daar dan hogere vibratieniveau's van den grondtoestand kunnen fungeeren.

Wij willen voor het oogenblik niet nader op de interpretatie van het spectrum ingaan. Een schare van potentiaalcurven zooals die in fig. 23 is aangegeven, verklaart tenminste in groote trekken hoe het waargenomen spectrum tot stand zou kunnen komen. Door opnamen met groote dispersie te maken en het onderzoek ook tot LiBr en LiCl uit te strekken, hopen wij een beter en meer gedetailleerd inzicht in dezen te krijgen.

§ 4. HET GRONDTRILLINGSQUANTUM VAN LITHIUMJODIDE.

SOMMERMEYER heeft zijn waarnemingen niet tot de lithiumzouten uitgestrekt. Toch was juist lithiumjodide een interessant object en wel omdat door Mej. VAN LEEUWEN²³⁾, nadat SOMMERMEYERS werk gepubliceerd was, langs quantenmechanischen weg het grondtrillingsquantum voor dit zout en de andere alkali-jodiden berekend was. Nu worden bij de theoretische berekening

zekere veronderstellingen gedaan over de grootte van de beide ionen, waaruit men zich het molecule ontstaan kan denken en deze zijn in de praktijk bij lithiumjodide het dichtst benaderd, zoodat men daar de beste overeenstemming tusschen theorie en experiment kan verwachten. Wij willen in hetgeen volgt, dit punt iets nader toelichten (verg. de sub 23 geciteerde litteratuur).

BORN en HEISENBERG³⁷⁾ hebben het eerst langs theoretischen weg de grondtrillingsquanta voor alkalihalogeenvrbindingen in dampvorm berekend en met hun waarden heeft SOMMERMEYER zijn experimenteel verkregene vergeleken. Bij de berekeningen van BORN en HEISENBERG wordt echter aangenomen, dat de acht electronen in een vol bezette buitenste schil met kubische symmetrie in het ion verdeeld zijn en deze aanname is in de nieuwere quantenmechanica niet langer als de meest geschikte te beschouwen om den werkelijken toestand in een vorm, welke zich voor berekening leent, weer te geven. Voor de aantrekkings- en afstootingskrachten tusschen de ionen waarvan het evenwicht afhangt, moet men daarom andere uitdrukkingen dan die van BORN en HEISENBERG invoeren, waarop UNSÖLD³⁸⁾ gewezen heeft. Door hem is ook het eerst aangegeven³⁹⁾ hoe men deze krachten in eerste benadering moet berekenen in het bijzondere geval, dat het kation klein is ten opzichte van het anion. Men laat bij deze eerste benadering de polarisatie-effecten buiten beschouwing en formuleert het probleem als volgt: Een puntvormig positief ion met een eenheid positieve lading, bevindt zich tegenover een groot negatief ion dat wij ons denken als een kern met lading Z , waaromheen zich een schil bevindt waarover de lading van twee of acht electronen verdeeld is. Laat men de beide ionen tot elkaar naderen, dan treden behalve de electrostatische aantrekkingskrachten, ook afstootende krachten op tengevolge van het feit, dat wanneer het positieve ion in de wolk van negatieve lading dringt, deze negatieve lading gedeeltelijk werkeloos wordt. Naarmate de beide ionen elkaar meer naderen, gaat de aantrekking over in een afstooting en bij een bepaalden afstand van beiden zal er evenwicht zijn.

Men berekent nu de storingsenergie, die door het binnendringen van het kleine, positieve ion in de wolk van negatieve lading teweeggebracht wordt en kan daaruit den evenwichtsafstand van de ionen en verder het grondtrillingsquantum afleiden. UNSÖLD

en BRÜCK ⁴⁰⁾ hebben dergelijke berekeningen uitgevoerd. Uit de resultaten van dezen laatste kan men conclusies trekken over de grondtrillingsquanta voor alkalichloriden en bromiden (hij berekende de storingsenergie voor een M- en N- schil) mits men een verbinding kiest waarbij het kation klein is ten opzichte van het anion, aangezien op deze aanname de berekening gebaseerd is.

Nu is er echter onder de experimenteel onderzochte verbindingen maar een enkele, welke in verband met de bovengenoemde premissen bij de theoretische afleiding in aanmerking komt voor een vergelijking, n.l. KBr en hier is zelfs de toestand nog niet gunstig voor een vergelijking met de theoretische waarde, aangezien het K-ion niet zeer klein te noemen is ten opzichte van het Br-ion. Inderdaad kloppen de theoretische waarde voor het oscillatiequantum (205 cm^{-1}) en de experimenteele (283 cm^{-1}) maar matig met elkaar. Zoals SOMMERMEYER opmerkt, zou hier een beter resultaat te verwachten zijn, indien men een berekening van de theoretische waarde tot in tweede benadering uitvoerde, waarbij dan met de polarisatie van de beide ionen rekening zou worden gehouden.

Een andere weg om theoretische waarden te krijgen, die behoorlijk met de experimenteele kunnen overeenkomen is echter de volgende, die door Mej. VAN LEEUWEN is ingeslagen: Men berekent weliswaar alleen de eerste benadering (dus geen polarisatie-effecten) maar berekent deze voor de jodiden. Daar is namelijk het positieve ion (speciaal voor Li en Na) wel als zeer klein ten opzichte van den negatieven partner te beschouwen. Het probleem voor de berekening is dan, de storingsenergie te bepalen, die door het binnendringen van een puntvormige positieve lading (alkali-ion) in een systeem, bestaand uit een kern met lading Z, die omringd is door een O-schil wordt teweeggebracht. In den kern denkt men zich hierbij ook de binnenste electronenschillen samengetrokken.

Op de eigenlijke berekening zullen wij hier niet nader ingaan. De resultaten, die Mej. VAN LEEUWEN voor de grondtrillingsquanta der alkali-jodiden afleidt, zijn de volgende:

	LiJ	NaJ	KJ	RbJ
$1/\lambda$ in cm^{-1}	509	265	187	136

(althans voor die isotopen van Li, K en Rb, welke het meest voorkomen).

De getallen van SOMMERMEYER voor deze verbindingen zijn:

	LiJ	NaJ	KJ	RbJ
$1/\lambda$ in cm^{-1}	—	279	246	179

De waarden voor NaJ kloppen behoorlijk en zooals men inderdaad zou verwachten, is bij de moleculen met grooter alkali-ion het resultaat minder bevredigend. Bij LiJ was geen experimenteele waarde voor $1/\lambda$ bekend en waar men juist daar kon verwachten, dat theoretische en experimenteele waarde dicht bijeen zouden moeten liggen, lag het voor de hand met dit zout te gaan experimenteeren.

De wijze waarop wij de fluctuaties bij lithiumjodide waarnamen, is analoog aan die van SOMMERMEYER *). De zoutdamp bevond zich in een zorgvuldig geëvacueerde, cilindrische absorptiebuis van kwarts, met ingesmolten vlakke vensters, die in een platina-oven (temp. ca. 1050°C) was opgesteld. Als lichtbron voor het opnemen van de absorptiespectra diende een wolframboomglamp in kwarts; bij iedere opname werd als vergelijkingsspectrum het licht van een kleinen boog tusschen koper-electroden opgenomen. De spectra werden deels opgenomen met den kleinen kwarts-spectrograaf van FUESS, deels met den medium kwartsspectrograaf van HILGER. De opnamen met eerstgenoemd toestel verkregen werden op den comparateur uitgemeten ten opzichte van de bekende koperlijnen en nadat met behulp van deze laatste lijnen de dispersiekromme in een Hartmann's dispersie-net geteekend was, werden de golflengten van de maxima der fluctuaties graphisch bepaald. De kleine dispersie van den spectrograaf en de betrekkelijk groote breedte van de fluctuaties maken het onmogelijk de nauwkeurigheid van de meting hoog op te voeren. Uit drie onafhankelijke metingen (waarbij telkens heen en terug door het spectrum gemeten werd) volgden de waarden, welke in de tabel hieronder gegeven zijn.

*) Een deel van dit onderzoek gebeurde in samenwerking met den Heer J. E. DE GRAAF en later met Mej. M. C. VAN BRINK. Ook op deze plaats zeg ik hun beiden gaarne dank voor de medewerking.

Fluctuaties van LiJ.

$\lambda \pm 2,5 \text{ \AA}$	$\nu \pm 20 \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\nu \pm 20 \text{ cm}^{-1}$
3774	26492	531
3852	25961	529
3933	25432	507
4012	24925	505
4095	24420	

De gemiddelde waarde van deze uitkomsten, $518 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$, voor het grondtrillingsquantum van LiJ klopt inderdaad binnen de foutengrens met de theoretische waarde 509 cm^{-1} , welke Mej. VAN LEEUWEN berekende. Uit de golflengte van het maximum van de fluctuatie met kleinste λ (3774 \AA) volgt verder voor de dissociatiewarmte $75,3 \text{ kcal/mol}$ (verg. Hst. III).

In de hoop, dat het mogelijk zou blijken, de nauwkeurigheid van de meting op te voeren, werden de opnamen met den Hilger-spectrograaf, die een aanmerkelijk grootere dispersie heeft, gemaakt. Bij deze opnamen was echter de breedte van de fluctuaties reeds zoo groot en het contrast in het spectrum zoo gering, dat een visuele meting op den comparateur (zelfs bij kleine vergrooing) niet mogelijk was.

Eenige opnamen werden daarom met behulp van den microphotometer van MOLL doorgemeten en geregistreerd. Het bleek echter, dat ook langs dezen weg geen grooter nauwkeurigheid bereikt kon worden en wel om de volgende reden. De fluctuaties bevinden zich in een deel van het spectrum, waar de zwarting snel van nul tot een zeer hoge waarde stijgt. In het microphotogram krijgt men dan ook niet een duidelijk golvende lijn met symmetrische maxima te zien, doch eenige onregelmatigheden in een snelle stijging van de registratie-lijn. Van een bepalen van absorptie-maxima kan onder deze omstandigheden geen sprake zijn; het meeste wat men doen kan, is uit de ligging van het begin en het einde van de onregelmatigheden ongeveer het midden van de fluctuatie bepalen.

Op deze wijze werden op een van de photogrammen de onder-

linge afstand van de middens van twee fluctuaties en hun afstand tot een lijn van bekende golflengte, welke in het spectrum van de wolframbooglamp voorkwam, bepaald. Met behulp van de dispersiekromme, welke uit het eveneens geregistreerde vergelijkingspectrum volgde, werd langs dezen weg voor de golflengten van de beide middens 3853 en 3933 ÅE gevonden, wat behoorlijk overeenstemt met de waarden, welke uit de meting op den comparateur van de Fuess-opnamen voor dezelfde banden volgde.

LITTERATUUR.

- 1) J. FRANCK, Trans. Faraday Soc. **21**, 63 (1925).
 - 2) J. FRANCK, Z. physik. Chem. **120**, 144 (1926).
 - 3) A. TEREININ, Zs. f. Phys. **37**, 120 (1926).
 - 4) A. TEREININ, Zs. f. Phys. **44**, 713 (1927).
 - 5) V. KONDRATJEW, Zs. f. Phys. **39**, 191 (1926).
 - 6) J. FRANCK, H. KUHN en G. ROLLEFSON, Zs. f. Phys. **43**, 155 (1927).
 - 7) J. FRANCK en H. KUHN, Zs. f. Phys. **43**, 155 (1927).
 - 8) J. FRANCK en H. KUHN, Zs. f. Phys. **44**, 607 (1927).
 - 9) G. HERZBERG, Ann. d. Phys. **86**, 189 (1928).
 - 10) W. HEITLER en G. HERZBERG, Zs. f. Phys. **53**, 52 (1929).
 - 11) K. SOMMERMEYER, Zs. f. Phys. **56**, 550 (1929).
 - 12) E. VON ANGERER en A. MÜLLER, Physik. Zs. **26**, 643 (1925).
 - 13) A. MÜLLER, Ann. d. Phys. **82**, 39 (1927).
 - 14) H. SPONER, Ergebn. d. Ex. Naturwiss. **6**, 75 (1927).
 - 15) T. HOGNESS en J. FRANCK, Zs. f. Phys. **44**, 26 (1927).
 - 16) A. C. S. VAN HEEL en G. H. VISSER, Zs. f. Phys. **70**, 605 (1931).
 - 17) A. C. S. VAN HEEL, Zs. f. techn. Phys. (1932).
 - 18) H. D. SCHMIDT-OTT, Zs. f. Phys. **69**, 724 (1931).
 - 19) M. L. DUNDON, Brit. Journ. Photogr. **73**, 748 (1926).
 - 20) E. U. CONDON, Phys. Rev. **28**, 1128 (1926).
 - 21) E. U. CONDON, Phys. Rev. **32**, 858 (1928).
 - 22) M. BORN en W. HEISENBERG, Zs. f. Phys. **23**, 388 (1924).
 - 23) H. J. VAN LEEUWEN, Zs. f. Phys. **66**, 241 (1930).
 - 24) L. A. TURNER, Phys. Rev. **27**, 397 (1926).
 - 25) K. BUTKOW, Zs. f. Phys. **58**, 232, (1929).
 - 26) H. KUHN, Zs. f. Phys. **63**, 458, (1930).
 - 27) K. BUTKOW en A. TEREININ, Zs. f. Phys. **49**, 865, (1927).
 - 28) K. BUTKOW, Zs. physik. Ch. B. **12**, 369, (1931).
 - 29) A. TEREININ, Physica **9**, 283, (1929).
 - 30) J. FRANCK, Naturwissensch. **19**, 217, (1931).
 - 31) H. BEUTLER en M. POLANYI, Zs. f. Phys. **47**, 379, (1928).
 - 32) H. KUHN, Zs. f. Phys. **39**, 77, (1926).
 - 33) D. H. SCOTT, Phil. Mag. **47**, 32, (1924).
 - 34) H. ROWE, Phil. Mag. **3**, 542, (1927).
 - 35) C. ZWIKKER, Physica **8**, 241, (1928).
 - 36) G. SCHAY, Landolt-Börnstein, 2er Erg. Bd. pag. 1617.
 - 37) M. BORN und W. HEISENBERG, Zs. f. Phys. **23**, 388, (1924).
 - 38) A. UNSÖLD, Ann. d. Phys. **82**, 355, (1927).
 - 39) A. UNSÖLD, Zs. f. Phys. **43**, 563, (1927).
 - 40) H. BRÜCK, Zs. f. Phys. **51**, 707, (1928).
 - 41) R. W. WOOD, Astroph. Journal. **29**, 97 (1909).
 - 42) R. W. WOOD, Physical Optics.
-

STELLINGEN.

I.

Bij de discussie van de intensiteitsverhoudingen van opeenvolgende absorptiecontinua van alkali-halogeendampen zal men behalve met den aard van den electronen-toestand, waarin de splitsingsproducten optreden, rekening hebben te houden met het karakter van de binding in den grondtoestand.

II.

De electronen-toestand van het molecule TlCl , welke als dissociatieproducten $\text{Tl}(2^2\text{P}_{1/2}) + \text{Cl}(2^2\text{P}_{1/2})$ levert, is minstens tweevoudig. Men kan dit uit Butkow 's absorptieopnamen afleiden.

K. Butkow , *Zs. f. Phys.* **58**, 232 (1929).

III.

De gronden, waarop Brooks A. Brice tot het bestaan van een nog niet bekend ^2D -niveau bij het zilveratoom meent te moeten besluiten, zijn aan ernstige bedenkingen onderhevig.

Phys. Rev. **35**, 360 (1930); **38**, 658 (1931).

IV.

De interpretatie, welke Weizel mogelijk acht voor het continue absorptiegebied met op een na de grootste golflengte van een alkali-halogeendamp is strijdig met experimenteele feiten.

Hdb. d. Exp. Phys., Erg. Werk Bd. 1, 388 (1931).

V.

Wanneer men in een kleurlooze Bunsen-vlam thalloydide brengt, wordt deze sterk groen gekleurd, wat met de aanwezigheid van thalliumatomen samenhangt. Dat echter een niet onbelangrijk deel van het zout ook in de vlam nog als moleculen aanwezig is, kan men gemakkelijk experimenteel aantonen.

VI.

De uitspraak van JOOS en VON ANGERER: „Die Lichtstärke eines Spektrographen ist gleich der des Objectives mit dem kleinsten Öffnungsverhältniss" is, in verband met hetgeen zij in de vorige bladzijden als de beide objectieven van een spectraalapparaat beschouwen (n.l. collimator- en camera-objectief) onjuist.

Hdb. d. Exp. Phys. **21**, 233.

VII.

Waarschijnlijk bestaat het primaire proces bij de electronen-emissie van oxyd-kathodes in de ionisatie van een geadsorbeerd metaalatom.

J. H. DE BOER, Chem. Weekbl. **29**, 34 (1932).

VIII.

Het zou van belang zijn na te gaan, of door het in rekening brengen van een 2^e orde effect het verloop van het grondtrillings-quantum der alkalijodiden van Li tot Rb zwakker wordt dan het verloop, dat de waarden, die voor dit quantum uit de wisselwerking van de 1^e orde berekend werden vertoonen.

IX.

Met behulp van een optisch dissociatieproces is principieel een scheiding van de isotopen van lithium mogelijk.

X.

In tegenstelling met hetgeen men zou verwachten, is de photokatalytische oxydatie van glycerine-formal in tegenwoordigheid van benzophenon niet als bereidingswijze voor de formal-verbinding van glycerose te gebruiken.

XI.

Hoewel de experimenten van R. KUHN het bestaan van twee optische antipoden van p-p' dinitrodipheenzuur waarschijnlijk maken, is dit feit daardoor nog niet bewezen.

Ber. **65**, 49 (1932).

XII.

Ten onrechte meent THOREN de uitkomsten van zijn proeven over de activiteit van nikkel-katalysatoren bij verschillende temperaturen door het bestaan van een aantal nikkelhydriden te moeten verklaren.

Zs. f. Anorg. Chem. **163**, 367 (1927); **165**, 171 (1927).

XIII.

Zinkacetaat laat zich niet zooals TREADWELL zegt „leicht durch glühen quantitativ in Zinkoxyd verwandeln“.

Kurzes Lehrb. d. Anal. Chem. **2**, 119 (1930).

XIV.

Een uitspraak als: „The prime function of a university is to train intelligence” is, in het bijzonder in onzen tijd, waard overwogen te worden en is van toepassing op instellingen van hooger onderwijs in het algemeen.

Hoofdartikel Nature, 19 December 1931.
