

PROCEEDINGS OF
THE SIXTH INTERNATIONAL
CONFERENCE ON SPECTROSCOPY

PROCEEDINGS OF THE
COLLOQUIUM SPECTROSCOPICUM
INTERNATIONALE VI

HELD AT AMSTERDAM IN MAY 1956

Proceedings edited by

PROF. DR. W. VAN TONGEREN

and

F. FREESE

with the co-operation of

E. H. S. VAN SOMEREN

SYMPOSIUM PUBLICATIONS DIVISION

PERGAMON PRESS

LONDON · NEW YORK

PARIS · LOS ANGELES

1957

PERGAMON PRESS LTD.

4 & 5 Fitzroy Square, London W.1

PERGAMON PRESS INC.

122 East 55th Street, New York 22, N.Y.

10638 South Wilton Place, Los Angeles 47, California

PERGAMON PRESS S.A.R.L.

24 Rue des Écoles, Paris, V^e

Library of Congress Card No. 57-14964

PUBLISHERS' NOTICE

This volume is published as a supplement to Spectrochimica Acta and is being supplied to subscribers as part of their subscription for 1957. It can also be supplied to non-subscribers at a price of £8.8.0.

Printed in Northern Ireland at The Universities Press, Belfast

COLLOQUIUM SPECTROSCOPICUM

INTERNATIONALE VI

FOREWORD

THIS volume of *Spectrochimica Acta* contains the papers or their summaries (or abstracts) as far as received in due time by the editors. We regret that it has not been possible to make the report available at an earlier date; however, this delay seems almost inevitable in view of the conditions under which the editing had to be carried out.

It is hoped that the experience obtained in preparing the report of the Sixth Colloquium, the first of this series, will be helpful in preparing further volumes.

We wish to express our sincere thanks to all authors for their help in the production of the work and to the publishers for their assistance and for their care to ensure its outward appearance in its present form.

F. F.

E. H. S. v. S.

W. v. T.

CONTENTS

	PAGE
Foreword	ix
Opening Address	1
I. Flame Spectroscopy	
C. T. J. ALKEMADE: The influence of flame characteristics on the emission of free radicals in hydrogen flames	7
E. M. BULEWICZ and T. M. SUGDEN: Spectrometric measurements of the concentrations of free radicals in hydrogen flames	20
J. FISCHER und A. DOIWA: Die verschiedenartigen Störungen in der Flammenspektrometrie und ihre Ausschaltung durch Normalisatoren	28
K. E. STUMPF und TH. GONSIOR: Über die gegenseitige Beeinflussung der Emission von Natrium und Kalium bei ihrer flammenphotometrischen Bestimmung	35
W. SNELLEMAN and J. A. SMIT: Photoelectric measurement of flame temperatures by line reversal	44
B. L. VALLEE: The cyanogen flame as a spectrochemical source (Summary)	49
R. E. BERNSTEIN: Sources of interferences in the flame spectrophotometric estimation of calcium and magnesium in biological fluids and tissues (Summary)	50
L. BRAICOVICH and M. F. LANDI: Détermination du sodium par spectrophotométrie de flamme dans l'oxyde d'aluminium	51
J. CENCELJ: Die indirekte flammenphotometrische Aluminium-Bestimmung	62
J. MEDEK und F. VALEŠKA: Die quantitative Spektralanalyse kleiner Mengen von Cäsium und Rubidium	67
II. Emission Spectrometry	
E. LÜSCHER: Direktauswertung von Spektren im Schumanngebiet	71
M. F. HASLER: Performance of sequential as compared to parallel integrating quantum-meters for spectrochemical analysis	76
Ch. BURKHARDT: Über die Vorteile eines Auswertegerätes bei Spektralanalysen mit Direktablesung	84
W. KOCH and S. ECKHARD: Der Einsatz eines lichtelektrischen Gerätes zur serienmässigen Durchführung von Mikroanalysen bei der Untersuchung von Stahlgefügebestandteilen	89
G. LIMMER: Die Verwendung kurzweiliger UV-Linien für die unmittelbar messende Analyse	94
M. F. HASLER: The complementary nature of X-ray fluorescence methods and optical emission methods in spectrochemical analysis	97
H. BÜCKERT: New developments in direct emission analysis (Summary)	105
A. C. MENZIES: Trends in automatic spectrochemical analysis	106
III. Arc Emission	
W. LOCHTE-HOLTGREVEN: Die Abhängigkeit der Emission eines elektrischen Lichtbogens von äusseren Einflüssen	111
R. L. ROES und J. A. SMIT: Die Herkunft des Untergrundes im Kohlebogen-spektrum	119
E. GOLLING: Über den Untergrund im Spektrum des Kohlebogens und seine Bedeutung für die Spektralanalyse	125
V. GAZZI: Les "exaltations" et les "atténuations" dans l'analyse spectrochimique. Etude en relation avec l'énergie de la source et le potentiel d'excitation des raies des éléments. Déductions analytiques	134
M. PIERUCCI: Inhibitions et émissions sensibilisées normales et anormales	140
P. W. J. M. BOUMANS: Konzentrationsverteilung des Metaldampfes im Glimmschichtbogen	146

Contents

PAGE

L. A. KING: Theoretical calculation of arc temperatures in different gases	152
J. A. M. DIKHOFF: Temperaturbestimmungen im Gleichstromkohlebogen	162
N. W. H. ADDINK: Temperature measurements with reference to spectrochemical analyses	168
R. E. THIERS and B. L. VALLEE: The effect of noble gases on the characteristics of the d.c. arc	179
J. BEINTEMA: Volatilization phenomena in the direct current arc used as a spectrochemical light source for the analysis of powders	186
M. F. A. HOENS and J. A. SMIT: Stabilization of the vaporization of the filled cathode in a d.c. carbon arc	192
K. LAQUA: Ein Vergleich von Wechselstrombögen verschiedener Treibspannung	197
HO I-DJEN and CHANG KUNG-SOO: Effect of micro-structure of the specimen on the spectrochemical analysis of steels	205
HO I-DJEN, LI SHIH-CHO, and WANG THANG-SOO: Spectrographic analysis of slags by the cup-electrode solution arc method	212
Z. ŠTERNBERG: Correlation between the processes on the electrodes and the spectral emission	217
G. HOLDT: Zur Korrelation der Intensitäten von Emissionslinien—I (Die vollständige Prüfung des statistischen Verhaltens von Intensitätsverhältnissen)	222

IV. Spark Emission

H. KAISER: Allgemeine Betrachtungen über Funkenentladungen als spektrochemische Lichtquelle	233
F. ROSENDAHL: Messung des Elektrodenabbaues während des Abfunkvorganges	236
A. SCHÖNTAG und S. G. BESZEDES: Abfunkeffekte an Kupfer, Zink, Zinn, Blei und einem Böhlerstahl beim Wechsel des Entladungsgases (Argon, Stickstoff, Kohlendioxyd, Luft, O ₂) im kondensierten Funken—und ihre Erklärung	243
S. L. MANDELSTAM: Über die Spektrumanregung in Funkenentladungen	245
J. VAN CALKER und K. LEHMANN: Physikalische Prinzipien zur Auswahl von elektrischen Anregungsverfahren und Analysenlinien für qualitative und quantitative spektrochemische Arbeiten	252
J. VAN CALKER und K. LEHMANN: Wechselwirkungen im Plasma kondensierter Niederspannungsentladungen	260
G. H. DIEKE: Studies of light source properties with time-resolved spectra (Summary)	267
J. ROMAND, G. BALLOFFET, et B. VODAR: L'étincelle glissante dans le vide comme source pour l'analyse spectrochimique d'émission	268
R. H. TYAS: A composite procedure for the spectrographic determination of impurity and alloying elements in steel	275
K. M. BILLS: The influence of the electrical parameters of an intermittent d.c. arc unit on the distribution of spectral energy across the analytical gap	282
I. HAALAND: Spectrochemistry of plutonium (Summary)	289
W. JASCHEK: Der Einfluss von Legierungspartnern auf homologe Linienpaare (Spektralanalytische Untersuchung des Dolches des Tut-anch-Amun) (Zusammenfassung)	290
H. MORITZ: Spektrochemische Analyse von Grauguss	291
J. BRUCH: Spektralanalytische Kohlenstoffbestimmung in niedrig und hochlegierten Stählen	298
T. TÖRÖK und G. SZIKORA: Spektrographische Kohlenstoffbestimmung in Stählen	306

V. Emission (General)

N. N. SOBOLEV: The shape and width of spectral lines emitted by a flame and by a direct-current arc	310
M. L. LEMMENS: Spectres continus moléculaires et atomique d'émission du mercure	318

Contents

PAGE

L. HERMAN, G. LUCAS et R. HERMAN: Spectres moléculaires émis par recombinaison radiative	325
J. RUMPS: Spectre d'émission des molécules diatomiques des métaux de la famille du cuivre	329
L. HERMAN, S. WENIGER et R. HERMAN: Élargissement des raies d'arc du sodium sous l'influence de l'effet Stark intermoléculaire	333
E. SCHROLL und W. ROCKENBAUER: Spektrochemische Selenbestimmung in Kieserzen	338
M. BECART, G. DEPREZ, et J. ROIG: Obtention de raies d'étincelle dans une lampe à cathode creuse fonctionnant en impulsions	342
S. FRISCH: Über die Rolle der Stufenübergänge bei Anregung von Spektrallinien	350
G. HEFNER: Étude expérimentale du profil des raies de la série de Paschen de l'atome d'hydrogène, émises en décharge condensée	356

VI. Instrumentation (Emission)

R. SCHLÄFER: Neue Interferenzmonochromatfilter	361
H. STRAUBEL: Die Dosierung von Substanzmengen unter 10^{-6} g mittels elektrostatischer Aufladung für mikroanalytische Zwecke (Zusammenfassung)	368
C. G. CARLSSON: A triggered 220-V a.c. spark for high precision in metal analysis	370
K. SCHARRER und G. K. JUDEL: Spektrochemische Spurenanalyse nach vorheriger Anreicherung	377
F. J. HAFTKA: Eine Methode zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit bei spektrochemischen Lösungsanalysen auf Kohleelektroden	382
J. JUNKES und E. W. SALPETER: Photographische Spektralphotometrie mit effektiven Linienbreiten	386
G. BALASSE: Utilisation des grillages en spectrophotométrie hétérochromatique; méthode d'extradéfocalisation	394
H. DE LAFFOLIE: Zur Praxis der Seidel-Transformation	401
W. SEIDEL und H. J. EICHHOFF: Das Isomelanenverfahren; eine Routinemethode zur spektrochemischen Übersichtsanalyse	409
T. TÖRÖK: "Vollständiges" Auswertegerät für Spektralanalyse	420
S. WADEWITZ: Über ein Auswertegerät zur Spektralanalyse unter Verwendung spezieller Transformationen	430
A. CAMUÑAS et H. CARRANCIO: Comparaison des excitations par arc et par étincelle dans une méthode speciale d'analyse des aciers	437
E. BĂDARĂU, M. GIURGEA, Gh. GIURGEA, und Ath. TRUTIA: Hochfrequente Fackelentladung als Spektralquelle	441
F. HEGEMANN und H.-H. RÜSSMANN: Die quantitative Spektralanalyse von Spuren verunreinigender Elemente in Spektralkohlen im Gleichstrom-Dauerbogen	448
E. PREUSS: Der Linsenraster-Kondensator zur Ausleuchtung von Spektrographen	457
E. PREUSS: Ein neuer Doppelprojektor	462
P. C. MACQ: Génération d'un arc pulsé de très haute stabilité	464
G. D. CRISTESCU, M. GIURGEA, et R. GRIGOROVICI: Sur l'inclinaison des raies spectrales résultant de l'incorrecte illumination du spectrographe	467
G. MILAZZO: Ein Spektrograph für das Schumann-Gebiet	474

VII. Instrumentation of Absorption Methods

J. LECOMTE: Conférence d'ensemble sur la spectrométrie infra-rouge	479
J. FAVRE: Le centre de documentation infra-rouge C.I.R.	481
M. M. DELHAYE: Lampes à helium à grande puissance pour spectroscopie Raman	485
H. MOSER: Vergleich von Hochdruck- und Niederdruck-Quecksilberbrennern als Raman-erregter Lichtquellen	490
J. PLÍVA, B. SCHNEIDER, J. ŠTOKR, and K. ULBERT: Construction of mercury arcs for Raman spectroscopy	499

	PAGE
E. H. SIEGLER JR. and J. W. HULEY: Design and performance of a fore-prism-grating infra-red spectrometer	503
H. BÜCKERT: Ein neues Spektralphotometer (Zusammenfassung)	507
V. ROBERTS: Sample cells for absorption spectroscopy, particularly in the infra-red region, of solid samples at low temperatures	508
VIII. Ultra-violet Absorptiometry	
E. M. F. ROE: Some effects of environment on electronic spectra	515
G. KORTÜM: Lichtabsorption fester Stoffe	534
R. F. REKKER: The influence of filtration on quantitative u.v. measurements	542
E. LIPPERT: Fluoreszenzspektroskopische Intensitätsmessungen	548
F. M. PAGE: The investigation of the absorption spectra of transient compounds by the technique of capacity flow	549
L. LÁNG und É. FALTA: Spektroskopische Untersuchungen der Ultraviolettabsorption von katakondensierten Kohlenwasserstoffen	555
C. MIHUL, C. RUSCIOR, et V. POP: Les spectres de fluorescence des pétroles lampants	562
IX. Infra-red Spectroscopy	
M. L. DELWAULLE: Étude quantitative d'équilibres chimiques au moyen de l'effet Raman	565
W. BOOG and E. D. KUNST: The identification and quantitative determination of tertiary butyl groups in hydrocarbons by Raman and infra-red spectroscopic methods	568
A. N. TEREININ and A. N. SIDOROV: Infra-red spectra of phthalocyanines with different central metal atoms	573
M. P. GROENEWEGE: Some regularities in the infra-red spectra of polynuclear aromatic compounds in the C-H wagging region	579
F. MEDA et L. VALENTINI: Application du dosage quantitatif dans l'infra-rouge de groupements fonctionnels et radicaux spécifiques à la résolution de problèmes chimiques (Spectres d'absorption infra-rouges des dépsides—Note II)	586
C. LA LAU and E. A. M. F. DAHMEN: Infra-red study of some organic salts in solution (cyclohexylammonium salts of detergents)	594
S. DETONI and D. HADŽI: Infra-red spectra of some organic sulphur-oxygen compounds	601
D. CHAPMAN: Infra-red spectroscopy applied to studies of polymorphism	609
G. DIJKSTRA: The influence of temperature variations on the intensities of absorption bands in the infra-red spectra of aliphatic compounds	618
M. CECCALDI, M. GOLDMAN, et E. ROTH: Le spectre d'absorption des mélanges H ₂ O—D ₂ O à l'état liquide entre 0,8 μ et 30 μ	623
A. HADNI: Sur quelques spectres d'absorption au-delà de 18 μ	632
G. S. LANDSBERG: Influence des conditions de mesure sur l'intensité enregistrée des bandes dans les spectres de vibration en fonction de leur largeur et de leur forme	640
CHAO KUANG-TSENG, HSU SHIH-CHIOU, and WANG CHUAN-CHIO: Hydrogen-like absorption spectra due to excitons in cadmium sulphide single crystals (Summary)	648
E. D. SCHMID: Die integralen Extinktionskoeffizienten der Normalschwingungen einiger monosubstituierter Benzolderivate (Zusammenfassung)	649
D. WILLIAMS: Absorption laws for overlapping infra-red bands of different gases (Summary)	650
Closing address	651

Colloquium Spectroscopicum Internationale VI— Discours d'ouverture

PRESIDENTIAL ADDRESS

IL va sans dire qu'au commencement de votre séjour en Hollande pour assister à la sixième réunion du Colloque Spectroscopique International, les spectroscopistes néerlandais tiennent à vous souhaiter le bienvenue très cordialement.

Pour être à même de visiter ce Colloque, il vous a fallu faire un voyage plus ou moins lointain et peut-être long. Nous sommes heureux d'accueillir ici et à l'occasion du sixième Colloque, les représentants des pays éloignés et non seulement des pays lointains avec lesquels nous avons déjà des commerces intensives, comme par exemple l'Afrique du Sud, le Canada et les États Unis de l'Amérique, mais encore ceux des grands peuples de l'Asie, la Chine et l'État de India. Tous ceux, nous les remercions chaleureusement pour les grandes peines qu'ils se sont données pour échanger ici leur expériences avec ceux des autres participants, venant des pays plus proches du nôtre.

Les séparations profondes ne sont point toujours et exclusivement le résultat des grandes distances. Au contraire, la proximité peut engendrer des antithèses graves. Toute l'histoire en fournit les preuves, mais c'est surtout l'histoire récente, laquelle nous a fait remarquer d'une manière aussi incisive que variée ce fait indubitable. Heureusement on ne peut nier l'existence, partout et dans tous les temps d'une république internationale des savants. Cela m'a persuadé de ne point insister aux différences plus ou moins récentes. Nous nous réjouissons donc de l'intérêt témoigné à cette occasion par nos Collègues de toute l'Europe, nous espérons de fortifier pendant cette semaine les liens déjà existants et nous sommes heureux que, si on ne se fie trop aux apparences, désormais les recherches effectuées dans un pays ne seront plus écrites dans un livre cacheté à sept sceaux pour les savants vivant ailleurs.

Malgré cela, l'avertissement contenu dans le vieux adage: "Optimiste et hypocrite, frères siamois" doit nous conseiller de la prudence dans notre jugement: Espérons-en le mieux!

Jusqu'à ce moment, le sixième Colloque n'existait que dans nos pensées et sur le papier et maintenant il doit se réaliser: Comme dans nos travaux les spectres représentent de la matière solide, les catalogues deviendront maintenant une exposition, les résumés seront vraiment des recherches expérimentales, les formulaires, bons, télégrammes se matérialisent en devenant des expériences de voyage, des excursions et des chambres, les lettres sont déjà devenu des personnes vivantes et en somme toute la préparation, ce sera le sixième Colloque.

Nous regrettons qu'un nombre de Collègues, désirant de venir ici, ne peut néanmoins assister au Colloque à cause d'une variété de raisons. Parmi ces raisons mentionnées ci-dessus il y a la surabondance de travail ainsi que les maladies plus ou moins graves. Nous plaignons ces catégories et je tiens à exprimer ici nos meilleurs vœux pour leur guérison.

Plus pénibles sont les plaintes de ceux à qui le manque de fonds et surtout ce qu'on entend aujourd'hui par l'intérêt de l'état, empêchent de venir ici. Toute notre sympathie est avec eux et je dois avouer qu'on se gêne parfois en recevant un assez grand nombre de lettres dans lesquelles on peut cueillir des citations comme la suivante: "Owing to circumstances that are hardly to be talked about" etc.

Encore plus inexorable est la mort et il m'est un devoir douloureux de vous rappeler que pendant l'intervalle entre le cinquième et le sixième Colloque plusieurs de nos Collègues nous ont quittés et parmi eux deux de nos anciens Présidents, le professeur FRANZ XAVER MAYER, président du cinquième Colloque, de Gmunden en Autriche, qui selon la tradition du Colloque

Opening Address

aurait du vous adresser la parole à ce moment même et de cette place, et le professeur WOLFGANG SEITH, président du Colloque de Munster en Westphalie, le quatrième de cette série.

FRANZ XAYER MAYER mourut à Vienne le 26 Septembre de l'année passée et son disciple, collaborateur et ami, le Professeur SVEJDA nous a donné un "In memoriam" du fondateur et premier Président du Groupement Autrichien de Spectroscopie et Colorimétrie, dont j'ai puisé les lignes suivantes.

MAYER naquit à Vienne le 20 Avril 1904 et dans ses études particulièrement érudites, les méthodes optiques d'analyse ont toujours occupées une place du tout premier ordre. Ces méthodes, les publications de MAYER le prouvent, jouaient un grand rôle dans les travaux sur le terrain de la chimie et de la médecine légales, travaux ouvrant pour lui une carrière universitaire laquelle lui valut en 1952 un extraordinariat à l'Université de Vienne. Beaucoup d'entre vous se rappellent vivement ses capacités à la fois scientifiques et organisatoires dans le Groupement fondé par lui, et ses accomplissements exemplaires dans l'organisation splendide du Colloque de Gmunden. Pendant les dernières années de sa vie MAYER souffrait d'une néphrite grave qu'il supportait d'une manière admirable. Jusque dans ses derniers moments cette maladie n'a jamais obtenu la suprématie sur ses travaux. MAYER nous avait déjà promise une communication "Studien zur spektroskopischen Bestimmung von Quecksilber in biologischen Materialien" qu'il n'a pu terminer. Nos condoléances vont à sa mère et à son épouse.

Qu'il repose en paix!

WOLFGANG SEITH aussi nous a quitté dans la même année 1955. C'est à M. DE LAFFOLIE que je dois les détails suivants de sa vie.

SEITH, qui naquit le 22 Février 1900 à Karlsruhe étudiait la chimie à Fribourg où il assistait VON HEVESY jusqu'en 1934. Outre la diffusion métallique, la thermochimie et la radiochimie, c'est surtout l'analyse spectrale laquelle a attiré son attention, comme le prouvent un bon nombre de ses publications et l'un des deux livres dont il fut l'auteur. Après une épisode de quatre ans au Kaiser Wilhelm Institut für Metallforschung il occupa le siège de chimie physique à l'Université de Munster et ainsi commença une longue période de déplacements et déménagements, conséquences déplorables de la guerre et de la période après la guerre, souvent comparée par lui-même aux vagabondages d'Ulysse. Peu de temps après la terminaison heureuse de ses difficultés, lesquelles lui valurent enfin un institut splendide, SEITH nous a quitté à jamais laissant dans nos coeurs le souvenir d'un homme à la fois perspicace et d'une extrême bonté et parfaite amabilité. La bonne et mauvaise fortune étaient partagées par son épouse, à l'institut non moins que dans la vie. Toute notre sympathie va à la compagnie de sa vie.

Requiescat in pace!

Dans notre correspondance et autrement encore, la mort d'autres membres de la communauté spectroscopique nous est survenue. Je cite de ma mémoire les noms de FRITZ LÖWE, de la maison Zeiss, très connu autrefois par son excellent livre sur les méthodes optiques et celle de M. TH. L. TIPPELL de la maison Hilger. Mais hélas, ces souvenirs sont trop fragmentaires pour qu'on puisse s'y fier et je ne veux point risquer ici une énumération inadéquate.

La douleur des relations proches des défunts et notre compassion avec leurs parents ne peuvent empêcher que la vie reprend ses droits et il n'y a point de doutes que les savants dont nous venons de honorer la mémoire ne désireraient mieux, que ce que nous reprenons le flambeau de la science au point où ils ont du le laisser, en poursuivant les chemins interminables de la science jusqu'au moment qui viendra pour nous de le déposer par terre, soit pour le voyage qu'ils ont déjà commencé, soit pour les plaisirs passagers de l' "otium cum dignitate".

Fiat voluntas!

Déjà le commencement de notre route future se laisse entrevoir dans une partie des communications dont vous venez de recevoir les résumés, en tant que le Bureau les a reçus de bonne heure des auteurs.

Le plan que nous avons adopté pour les sessions restreint beaucoup le choix de thèmes acceptables pour ce discours présidentiel. C'est que dans la plupart des sections une conférence

d'ensemble, délivrée par des savants éminents et spécialistes dans leur terrain, sera l'introduction aux discussions dans ces sections. Ce schème ne m'admet pas de faire ici de longues digressions sur le développement probable de notre science en termes générales et il me permet de dire d'autres choses, que je tiens à vous exposer.

Il me faut donc me contenter ici en exprimant la satisfaction de notre comité qu'un pourcentage relativement élevé des communications, que vous allez entendre dans les diverses sections, s'occupe des problèmes fondamentaux de l'absorption de la lumière et surtout de l'émission dans les sources. A cet égard, le Colloque représente véritablement la situation actuelle dans la spectrochimie, où l'empirie fait place à des raisonnements exacts à propos des conditions d'excitation.

Je me permettrai de demander votre attention pour des problèmes devant lesquels notre comité s'est vu posé dès le début de ses activités, c. à. d. les problèmes concernant la position dans le monde de notre colloque en général et de l'organisation des colloques consécutifs de la série dont le présent colloque porte le numéro VI.

Vous savez que, pour ainsi dire, notre Colloque ressemble au oiseau légendaire, le Phénix, qui resuscite chaque fois de ses cendres. Après chaque colloque l'organisation se défait presque au moment où le Comité du colloque suivant commence ses activités. Vous, les participants, vous en aperceviez aussi, ne fut ce que parce que les règles varient chaque fois, et à des égards où les circonstances ne sont pour rien dans l'affaire. Or, c'est peu pratique et peu efficient, bien que cela témoigne certainement à quel degré le colloque possède les forces de la vitalité et de la régénération. Aussi, on ne peut se douter des inconvénients que cette situation n'ait pour toutes les personnes et les organisations impliquées: nos Collègues contribuant des communications, les participants au Colloque, les Maisons participant aux expositions et les organisateurs, à n'en point mentionner ceux qui n'y sont impliqués qu'indirectement. Pour toutes les catégories la stabilité relativement petite dans les arrangements est un inconvénient superflu.

Delimitation du Colloque

Un point important sur lequel il faut se réfléchir, c'est la delimitation du terrain. Cette question n'est facile à répondre que pour la spectroscopie d'émission, où il n'y existent point de doutes que c'est le domaine par excellence de notre colloque. Mais il n'en est pas ainsi avec la spectroscopie d'absorption, laquelle n'a été introduite qu'au troisième Colloque. Il faut remarquer aussi qu'il y a un groupe de savants qui s'occupent de la Spectroscopie moléculaire (réunis depuis peu de temps dans une Société pour la Spectroscopie Moléculaire sous le patronage de la Commission pour la Sp. Mol. dans la Section de Chimie Physique de l'I. U. P. A. C.). Malheureusement les applications analytiques de la spectroscopie d'absorption ne font pas partie des activités de ce groupe.

Aussi, il faut se réaliser que sans notre coopération dans ce Colloque, la spectroscopie (analytique) d'absorption serait réduite à un ou quelques uns des possibilités suivantes:

1. des tentatives d'association avec le groupe de la Sp. Mol., offrant peu de chances à une réussite,
2. de fonder une organisation spéciale,
3. de s'associer (individuellement) avec et dépendre de la bienveillance des sociétés de chimie analytique.

La question se pose donc, si l'union dans notre Colloque sous l'aspect général des applications analytiques, entre la spectroscopie d'émission et la spectroscopie d'absorption a été un choix heureux ou malheureux.

Coordination avec la spectroscopie moléculaire

Une deuxième question, importante seulement sous l'aspect présent de notre Colloque, y compris la spectroscopie d'absorption, c'est la question si un certain degré de coopération avec le Groupe de la Sp. Mol. serait désirable ou non.

En considérant cette question, il ne s'agit que d'une coordination d'activités et certainement pas d'une fusion. A part la réponse à la première question même une coordination des activités des deux groupes ne vaudra pas la peine, que si un contingent assez important des spectroscopistes s'intéresse actuellement aux activités des deux groupes.

Coordination des réunions

Toujours dans le cas que les réponses à les deux questions préalables ont été affirmatives, on doit se demander à quel degré une coordination sera désirable. Toutes les gradations seront praticables, depuis les séances alternantes - 1 - 1 - 1 -, via la possibilité de parallélisme inféquent + - 1 - 1 - + - 1 - 1 - +, jusqu'à une coordination rigoureuse: + + +. La coordination ne doit comporter nécessairement les réunions dans la même ville; on peut être satisfait déjà d'un schème permettant de combiner aisément les deux réunions sans perdre beaucoup de temps, mais j'en conviens que l'utilité de cette solution est dépendant de circonstances spéciales, p.e. la longueur des voyages et la durée de l'absence.

Il va sans dire qu'on n'envisagerait pas l'exacte parallélisation des deux manifestations, puisque cela augmenterait seulement l'embarras de choix qu'on éprouve déjà en examinant le programme de ce Colloque. Donc les deux schèmes suivants seraient également acceptables:

Emis. Abs. Colloquium	Spec. Mol.	ou	Spec. Mol.	Abs. Emis. Colloquium
--------------------------	------------	----	------------	--------------------------

Fréquence des réunions

Des intervalles de 1, ca 1½ et 2 années entre les Colloques peuvent être considérés., les avantages et désavantages étant distribués. On peut énumérer les avantages suivants des intervalles prolongés:

- (a) une proportion favorable entre quantité de travail et de voyage,
- (b) les demandes de l'organisation ne sont pas excessives,
- (c) tendance prononcée d'élever le niveau des contributions, à comparer avec les désavantages suivants,
- (d) les recherches terminées pendant la première année ont "vieillies",
- (e) on ne se rencontre qu'à petite fréquence,
- (f) le nombre élevé des communications,
- (g) la réunion tend à se prolonger.

Il va sans dire que les contraires des avantages d'une petite fréquence sont identiques avec les désavantages d'une grande fréquence des réunions et v.v. D'autres raisons peuvent jouer un rôle, p.e. la période de un an et demi permet le choix d'une saison favorable dans les pays divers.

l'Organisation du Colloque

l'Organisation du Colloque, je l'ai dit déjà, c'est à mon avis comme la renaissance du Phénix et j'ai divagé assez sur les désavantages de cette situation dans mon introduction à ce chapitre.

En solution de ces difficultés je propose d'organiser une administration des membres du Colloque sans vouloir procéder à ce moment à la fondation d'une nouvelle société, étant donné le fait qu'il y a un nombre d'organisations nationales qui donnent une satisfaction complète à leur membres et en outre sont d'une hospitalité vraiment magnanime envers les étrangers. Ceci est un avantage surtout pour la catégorie laquelle, faute d'une organisation nationale est réduite à (ce n'est pas le mot adéquat parce qu'on ne peut dire qu'on est réduit à ce qu'on ne pouvait se procurer mieux soi-même, mais cela réflète néanmoins la situation) la générosité d'une autre nation, comme c'est pour nous autres Hollandais le cas avec le G.A.M.S.!

Le peu d'organisation dont nous avons besoin nous ferait un bien énorme.

Avec des intervalles fixes entre le moment du Colloque et les dates finales d'application pour la participation et d'acceptation des communications, la majeure partie des causes de friction entre les participants et le bureau serait remédiée. A mon avis le peu de frais requis, pour une administration permanente à remettre au bureau du prochain colloque, représente une bonne investissement et ces frais peuvent être défrayés du budget normal des colloques. Qu'on veuille m'excuser de faire ces remarques; je ne veux point me plaindre des petites difficultés qu'il nous a fallu surmonter, parce que somme toute, la préparation nous a donné, à mon Secrétaire M. FREESE et moi, pas trop de peine et même une certaine satisfaction. Le profit de ces mesures, si on veut bien les accorder, ne sera plus pour nous et à cet égard je crois pouvoir dire que nous ne cherchons point notre intérêt personnel en les proposant!

Opening Address

Coordination des activités internes du Colloque

Je vous ai déjà assuré, Mesdames, Mesdemoiselles, Messieurs que chacun de vous personnellement est considéré ici comme un hôte valué. Seulement il me faut l'avouer que votre totalité, bien qu'encore appréciée en plusieurs regards, est un peu encombrante. Que vous me pardonniez cette remarque: c'est avec là bonne foi, qu'on va le plus loin. Je l'ai dit déjà à un nombre d'entre vous: ce Colloque a une certaine tendance à devenir trop prospère.

Une difficulté se rencontre en évaluant la croissance du nombre de participants c'est que la liste des membres de Gmunden contient 353 noms, tandis que plus tard un nombre de 550 participants venant de 24 pays a été nommé; le nombre atteint par notre list provisoire est 582 exclusivement les membres associés. Aussi, bien que la base de comparaison me semble questionable, une croissance future est à attendre.

Ce ne sont exclusivement les difficultés associées à l'organisation, lesquelles me sont un présage qu'on doit *craindre* cette croissance continue. C'est aussi qu'un des buts principaux du Colloque, le contact personnel, menace de diminuer et toutes les mesures qu'on peut proposer pour retenir l'adhésion dans des limites qu'on juge désirables du point de vue mentionné, ne le seraient pas de tous les points de vue possibles, et ils seraient même nécessairement adverses au but qu'ils poursuivent.

Position du Colloque

On peut envisager encore quelques points d'intérêt à cet égard, p.e. la position du Colloque les possibilités de publication, mais je suis d'avis que ces points-la sont de conséquences trop grandes pour justifier des divagations sans qu'on sait précisément où cela peut nous mener. Qu'il me suffise de dire, que j'espère qu'on essaye de comprendre les motifs lesquelles nous ont mené à consolider les liens entre notre Colloque et "notre" périodique "Spectrochimica Acta". Que Pergamon Press me pardonne cette occupation mentale par le mot "notre". En principe les "Spectrochimica Acta", répondent de manière très satisfaisante à la majorité des désirs de la majorité des personnes impliqués. *L'unité fait la force!* Qu'on se réalise la portée de cette adage en pesant les pro et les contra de notre situation actuelle à l'égard des possibilités de publication. Je prie votre clémence pour ces considérations et observations dont j'ai cru devoir vous faire part.

Mais chacun connaît le rôle important des questions d'organisation et il me semble que le gain qu'on doit attendre de quelques mesures qui ne doivent point nuire à notre liberté et indépendance essentielle, justifie de prendre un cours fixe en quelques détails de nature purement administrative.

Je finis par vous souhaiter une semaine à la fois productive et agréable et avec ces mots et en vous remerciant pour votre présence je déclare la sixième réunion du Colloquium Spectroscopicum Internationale ouverte.

Amsterdam, mai 1956

SECTION I

FLAME SPECTROSCOPY

The influence of the flame characteristics on the emission

C. T. J. ALKEMADE

Fysisch Laboratorium, Rijks-Universiteit, Utrecht, Holland

1. Premises

In a flame photometer a flame is used for (1) transforming the sample to be analysed from the liquid or solid state into the gaseous state, (2) for decomposing the molecular compounds of the investigated element into simpler molecules or atoms, and finally, (3) for exciting the latter particles to light-emission. We shall be mainly concerned with the latter two functions of the flame, in discussing the influence of the flame characteristics on the emission.

It may be noted that the function of light-excitation is not as evident as it may seem to be at first sight. Recently the possibility of *absorption-flame* photometry was pointed out [1, 2], in which the absorption power and not the emission power of a flame is a criterion for the content of the sprayed sample. Because of its advantages the absorption method for flames is expected to become important in the future. In the following it will be disregarded, however.

When speaking of a flame, we have in mind the "body," that is the burnt gas-mixture, well above the first reaction zone of a continuously burning gas flame. In this part of the flame a certain homogeneity of properties, as well as fair thermal equilibrium may be assumed to exist. An exception should be made, of course, for the radiation density, which must deviate from thermal equilibrium, as otherwise the flame would be essentially unsuitable for quantitative or even qualitative spectrochemical analysis.

The spectral radiation density in the flame deviates from the equilibrium value at flame temperature, in so far as the radiation emitted by a subvolume of the flame exceeds the radiation absorbed by this volume. In the interior parts of the flame and at wavelengths at which the absorption coefficient is large, this deviation will be small. It has been proved [3] for a flame actually used in flame photometry, that under usual conditions this deviation has a negligible influence on the emission power of the flame (and on the measured reversal temperature).

As an *Introduction* the subject of this paper, indicated above, may seem of somewhat restricted scope. Indeed, the more technical aspects of flame photometry, such as sprayer, filtering, etc, will be left out of account here. However, most of the more fundamental concepts and problems concerning the flame, will pass in review here when giving an answer on the present central question, which may be formulated as follows: "why, in which respect and to what extent does the emission behave differently in different flames?"

In answering this question, we shall consider preferably those properties of the flame emission that are nowadays more or less clearly understood on the basis of ionization, molecular dissociation and self-absorption.

We shall proceed by first establishing the characteristics that describe a flame (Sect. 2). Next we shall expose the different items that may be covered by the term "flame emission" (Sect. 3). Before passing to the proper discussion of the subject (Sect. 5), some essential facts about ionization, molecular dissociation and self-absorption will be briefly reviewed (Sect. 4). As a conclusion some remarks of a more general kind will be made (Sect. 6).

2. Specification of flame characteristics

Flames show a variety of individual forms: they may be rich or lean, thick or thin. In trying to characterize flames in their individuality some normalization will be first introduced, in so far as each flame is supposed to be fed by an air or oxygen flow of *unit* strength. So, all differences in oxygen consumption and in sprayer performance, which depends on the air or oxygen flow, are eliminated. Any actual flame which is fed by an air-flow of different strength, say 3 for instance, may always—in mind and in first approximation—be decomposed into three normalized flames in parallel which have the same characteristic properties as the original flame, except for the less essential cross-section.

A (normalized) flame may now be described by the following characteristic properties:

(1) the *composition of the burnt gas-mixture*, including the content of free flame electrons produced by ionization of the burnt gases, occurring also when no metal is supplied to the flame;

(2) the *temperature* of the flame, which—in first approximation—is supposed to be uniform over the flame cross-section and over most degrees of freedom;

(3) the *dimensions of the flame cross-section*;

(4) the *dilution factor* of the air containing the spray, that is the ratio of the volumetric flow of the air leaving the sprayer, to that of the burnt gas mixture in the flame.

The significance of the first three characteristics is obvious. It may be noted, that in first approximation the dilution factor is the only quantity that determines the content of element in the flame for a given content of element in the air-stream leaving the sprayer. Spray losses in the burner due to salt deposition, or in the flame due to radial diffusion of the metal vapour, will be disregarded here.

The above set of characteristics is sufficiently complete to define the conditions of a flame, as far as these conditions are important with respect to emission effects relevant in flame photometry. It may be remarked that the velocity of the flame gases is implicitly determined by the data just given, so it need not be added as another characteristic.

Of course, some of the characteristics listed may vary with height above the first combustion zone. However, this feature may be disregarded in most cases, when only a general view is desired.

3. Specification of emission characteristics

The aspects of the flame emission appearing to be relevant in flame photometry, are: