

**Estructura del espectro del átomo  
neutro del cromo molibdeno**

**POR**

**MIGUEL A. CATALÁN**



Publicado en *Anales de la Sociedad Española  
de Física y Química*, t. XXI, pág. 213

**1923**

## ESTRUCTURA DEL ESPECTRO DEL ÁTOMO NEUTRO DEL CROMO MOLIBDENO, *por Miguel A. Catalán.*

En un trabajo anterior (1) hemos dado a conocer la estructura del átomo neutro del cromo, elemento que figura en la mitad izquierda de la columna VI de la tabla periódica. En la misma columna se encuentran el molibdeno, el tungsteno y el urano, que deben tener espectros análogos al del cromo, aunque algo más complicados porque las separaciones se hacen sucesivamente mayores según los números atómicos van aumentando, y estas separaciones mayores de los diferentes niveles de energía del átomo hacen más difícil el que puedan reconocerse los elementos fundamentales, tripletes o dobletes, de un espectro.

En el presente trabajo presentamos un conjunto de series y de multi-tripletes con ellas relacionados del espectro del molibdeno, y como se verá, es análogo al conjunto de las series y multi-tripletes del cromo.

### § 1. Técnica usada.

Se han fotografiado las diferentes regiones del espectro del molibdeno empleando los aparatos descritos en nuestras memorias anteriores (2). Se ha usado técnica de arco-llama, de arco y de chispa condensada. Para facilitar la clasificación de las líneas se han comparado sobre las mismas placas los espectros de arco-llama y arco y los de arco y chispa. Así ha sido posible separar las líneas en dos clases: las que se intensifican al pasar de la llama o arco a la chispa y las que, por el contrario, se intensifican al pasar

(1) Estos ANALES, **21**, 84 (1923).

(2) *Phil. Trans.*, A, **223**, 127 (1922); ANALES SOC. ESP., **20**, 606 (1922); *C. R.*, **176**, 841 (1923); *C. R.*, **76**, 247 (1923) y *C. R.*, **176**, 1063 (1923).

de la chispa al arco o a la llama. Estos dos grandes grupos comprenden las líneas que corresponden a la emisión por el átomo previamente ionizado o por el átomo neutro, respectivamente. En el presente trabajo sólo nos ocuparemos de las líneas de la última clase, es decir, de las emitidas por el átomo neutro.

Las longitudes de onda de las líneas del espectro del molibdeno se han tomado de tres tablas: las de Puhlmann (1), las de Weigand (2) y las de Kiess y Meggers (3). Las tres tablas dan los valores de las longitudes de onda en sistema internacional; las dos primeras, con tres decimales de unidad Angstrom; la última, con dos. La línea de mayor longitud de onda medida en el espectro del molibdeno por estos últimos autores, es  $\lambda$  9721.50. Algunas rayas han sido observadas por nosotros que no aparecían en las tablas; en este caso se han medido, empleando como espectro de comparación el del hierro (4).

## § 2. Sistemas de tripletes ordinarios.

Para trazar las series del molibdeno hemos de empezar, como siempre, por observar cuáles son los grupos de líneas que se destacan por su intensidad, por su persistencia a bajas temperaturas, por su fácil reversibilidad en el arco y por su sensibilidad cuando la cantidad de sustancia presente es pequeñísima. Estos grupos nos proporcionarán la clave de las separaciones de los restantes miembros de las series.

En las tablas de rayas últimas de Gramont (5) figuran tres líneas como las de máxima persistencia en la región visible, y son  $\lambda$  5570.6, 5533.1 y 5506.5, y otras tres  $\lambda$  3903.0, 3864.1 y 3798.3 como las «últimas» en la región fotografiada mediante un espectrografo de *crown uvio*l. Usando un arco horizontal y proyectando sobre la rendija del espectrografo solamente la parte de

(1) *Zeit. f. wiss. Phot.*, **17**, 97 (1917).

(2) *Zeit. f. wiss. Phot.*, **11**, 261 (1912).

(3) *Sc. Papers, Bur. of Standards.*, núm. 372 (1920).

(4) Las longitudes de onda de las líneas del hierro se tomaban de Burns. *Zeit. f. wiss. Phot.*, **1**, 2, 233 (1913).

(5) *C. R.*, **171**, 1106 (1920).

llama del arco que está alejada del cráter, conseguimos fotografiar un espectro que tenía tres líneas  $\lambda$  3132.6, 3170.3 y 3194.0, que forman otro triplete. Con objeto de saber si estas tres líneas son también rayas muy sensibles cuando la cantidad de sustancia es muy pequeña, hemos consultado a Mr. A. de Gramont, quien amablemente nos ha hecho saber que, en efecto, las tres rayas en cuestión son de gran persistencia:  $\lambda$  3194.0 es visible en una fotografía de Gramont (1) de un acero que contiene pequeñas cantidades de molibdeno; las otras dos rayas no son visibles en dicha fotografía por estar en el límite de transparencia del *crown uviol*, pero lo son empleando un espectrografo de cuarzo, nos dice Gramont.

Los dos tripletes del molibdeno  $\lambda$  3798, 3864, 3903 y  $\lambda$  3133, 3170, 3194 se encuentran también en los espectros de algunas sustancias correspondiendo a cantidades pequeñísimas de molibdeno que las acompaña como impureza.

A continuación comparamos los tres tripletes más sensibles del molibdeno con los tres más sensibles del cromo:

Cromo.	Molibdeno.
$\lambda$	$\lambda$
5208.42 } 06.05 } 04.51 }	5570.57 } 33.06 } 06.54 }
4254.33 } 74.80 } 89.72 }	3798.259 } 3864.115 } 3902.968 }
3578.686 } 93.485 } 3605.330 }	3132.591 } 70.333 } 93.969 }

Estos tres tripletes del molibdeno deben ser análogos a los del cromo que tienen colocados enfrente. Sobre esto nos hemos basado para la determinación de las series del molibdeno. Se ha

(1) *Rev. de Métallurgie*. Febrero 1922.

tenido en cuenta también el hecho de que entre las líneas  $\lambda$  7242.5 y 7485.7, según Meggers y Kiess (1), hay una distancia 448.5 que es igual a la existente entre las dos  $\lambda$  3798.3 y 3864.1, señalada por Paulson (2).

En la tabla I figuran las longitudes de onda de las líneas que forman dos sistemas de series paralelas de tripletes, análogos a los del cromo, que tienen por miembros más importantes los tripletes  $\lambda$  3798,3864,3903 y  $\lambda$  3193,3170,3194; también figuran en dicha tabla los demás datos relativos a las intensidades, números de onda, separaciones y valor de los términos.

El término que ha sido tomado como punto de partida para el cálculo de los demás ha sido:

$$2 p_1 = 31600.00.$$

El valor que se obtiene para  $2 p_1$ , calculándolo a partir de  $1 s - 2 p$  y  $2 p_1 - 2 s$  mediante las tablas de Rydberg, es 33065. Este valor no puede ser recalculado a partir de la serie difusa, porque sólo conocemos un miembro de esta serie; pero considerando que en el molibdeno debe suceder como en el cromo, que el valor de  $2 p_1$  calculado partiendo de la serie difusa es 1300 unidades más pequeño que el calculado partiendo de los primeros miembros de la serie neta, podremos disminuir aproximadamente estas 1300 unidades al valor 33065 calculado anteriormente, con lo que obtenemos el valor  $2 p_1 = 31600.00$  arriba apuntado.

Nótese que el valor de  $2 p_1$  obtenido para el molibdeno es mayor que el del cromo. Esto está de acuerdo con lo que sucede en otros elementos, pues se puede comprobar en las tablas de Fowler (3) o de Paschen y Götze (4) que cuanto mayor se hace en un espectro la diferencia  $1 s - 2 s$ , tanto mayor es el valor de  $2 p_1$  para ese espectro, y siendo en el molibdeno la diferencia  $1 s - 2 s$  mayor que en el cromo, tenía que ser  $2 p_1$  mayor también en el molibdeno que en el cromo.

(1) Loc. cit.

(2) *Astroph J*, **40**, 302 (1914).

(3) *Series in line Spectra*, London 1922.

(4) *Seriengesetze der Linienspektren*, Berlín 1922.

## TABLA I

## Serie de tripletes de tipo ordinario.

## Serie principal 1 s — m p

1 s = 57920.45

$\lambda$	Int.	$\nu$	$\Delta \nu$	$m$	$m p_{1, 2, 3}$
3798.259	10 R	26320.41			
3864.115	9 R	25871.84	448.57	(1)	31600.00
3902.968	8 R	25614.29	257.55		32048.57
					32306.07

## Serie neta 2 p — m s

2 p<sub>1</sub> = 31600.00    2 p<sub>2</sub> = 32048.57    2 p<sub>3</sub> = 32306.07

$\lambda$	Int.	$\nu$	$\Delta \nu$	$m$	$m s$
— 3798.259	10 R	— 26320.41			
— 3864.115	9 R	— 25871.84	448.57	(1)	57920.45
— 3902.968	8 R	— 25614.29	257.55		
7485.73	8	13355.08			
7242.54	7	13803.52	448.44	(2)	18244.99
7109.87	7	14061.08	257.56		

## Serie difusa 2 p — m d

2 p<sub>1</sub> = 31600.00    2 p<sub>2</sub> = 32048.57    2 p<sub>3</sub> = 32306.07

$\lambda$	Int.	$\nu$	$\Delta \nu$	$m$	$m d$
5367.088	calc.	18626.91			
64.266	7	636.71	9.80		
60.586	15	649.50	12.79		
			448.57		3 d <sub>1</sub> = 12984.61
5242.780	4	19068.56			3 d <sub>2</sub> = 979.98
40.878	8	075.48	6.92	(1)	3 d <sub>3</sub> = 973.15
38.186	10	085.28	9.80		3 d <sub>4</sub> = 963.25
			257.44		3 d <sub>5</sub> = 950.48
5174.179	6	19321.37			
72.943	6	325.99	4.62		
71.088	4	332.92	6.93		

Serie principal  $1s - mp^b$ 

$$1s = 57920.45$$

$\lambda$	Int.	$\nu$	$\Delta \nu$	$m$	$mp^b_{1,2,3}$
3132.591	10 R	31913.24			26007.27
70.333	9 R	533.34	379.90	(1)	26387.16
93.969	8 R	299.99	233.35		26620.52

Serie neta  $2p^b - ms$ 

$$2p_1^b = 26007.27 \quad 2p_2^b = 26387.16 \quad 2p_3^b = 26620.52$$

$\lambda$	Int.	$\nu$	$\Delta \nu$	$m$	$ms$
-3132.591	10 R	-31913.24			
-3170.333	9 R	-31533.34	379.90	(1)	57920.45
-3193.969	8 R	-31299.99	233.35		
[12880		[7662.28			
12279		8142.17	379.89	(2)	18244.99
11936]		8375.53]	233.36		

Serie difusa  $2p^b - md$ 

$$2p_1^b = 26007.27 \quad 2p_2^b = 26387.16 \quad 2p_3^b = 26620.52$$

$\lambda$	Int.	$\nu$	$\Delta \nu$	$m$	$md$
7670.01	calc.	13034.2			
64.24	1	044.03	9.8		
56.74	4	056.81	12.78		
7456.65	1	13407.16			$3d_1 = 12984.61$
52.83	2	414.03	6.87	(1)	$3d_2 = 979.98$
47.30	2	423.99	9.96		$3d_3 = 973.15$
					$3d_4 = 963.25$
					$3d_5 = 950.48$
7331.51	2	13636.00			
29.00	2	640.67	4.67		
25.37	1	647.42	6.75		

**Series de tripletes estrechos.**

**Serie principal  $1s^a - mp^a$**

$1s^a = 47152.13$

$\lambda$	Int.	$\nu$	$\Delta\nu$	$m$	$mp^a_{1,2,3}$
5570.57	8	17946.52	121.67 86.99	(1)	29205.41
33.06	9	18068.19			29083.91
06.54	10	18155.18			28996.86

**Serie neta  $2p^a - ms^a$**

$2p_1^a = 29205.41$      $2p_2^a = 29083.91$      $2p_3^a = 28996.86$

$\lambda$	Int.	$\nu$	$\Delta\nu$	$m$	$ms^a$
-5570.57	8	-17946.52	121.67 86.99	(1)	47152.13
-5533.06	9	-18068.19			
-5506.54	10	-18155.18			
8245.06	3	12125.14	121.38 87.05	(2)	17080.17
8328.73	5	12003.76			
8389.28	6	11916.71			

**Líneas de intercombinación.**

$\lambda$	Int.	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$ calc.
3456.391	10	28923.65	87.08	$1s - 2p_3^a = 28923.59$
66.830	8	836.57		$1s - 2p_2^a = 936.54$
4814.464	3	20764.97	233.37	$1s^a - 2p_2^b = 20764.97$
69.184	2	531.60		$1s^a - 2p_3^b = 531.61$
6619.16	8	15103.50	257.52	$1s^a - 2p_2 = 15103.56$
6733.99	6	14845.98		$1s^a - 2p_3 = 14846.06$

**Líneas de intercombinación con los multipletes.**

$\lambda$	Int.	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$ calc.
2944.215	(3)	33955.02	656.02	$1s - p_1^c = 33955.00$
3002.220	(2)	299.00		$1s - p_2^c = 299.00$
4311.62*	calc.	[23186.7]	656.0 400.26	$1s^a - p_1^c = 23186.68$
4437.158	(3)	22530.65		$1s^a - p_2^c = 22530.68$
4517.411	(2)	130.39		$1s^a - p_3^c = 130.42$

\* Esta línea está enmascarada por la intensa de chispa  $\lambda$  4311.66 (4).

TABLA II.—Esquemas de los tripletes difusos del molibdeno neutro.

	$3d_5$	$3d_4$	$3d_3$	$3d_2$	$3d_1$	Designación del triplete.
$2p_3$	19321.37 <sup>(6)</sup>	4.62	19225.99 <sup>(6)</sup>	6.93	19332.92 <sup>(4)</sup>	
			257.43		257.44	*
$2p_2$			19068.56 <sup>(4)</sup>	6.92	19075.48 <sup>(8)</sup>	$2p-3d$
					448.57	
$2p_1$			calc. 13626.91	9.50	18636.71 <sup>(1)</sup>	
					12.79 <sup>(15)</sup>	18649.50
$2p_3^b$	13636.00 <sup>(2)</sup>	4.67	13640.67 <sup>(2)</sup>	6.75	13647.42 <sup>(1)</sup>	
			233.51		233.39	
$2p_2^b$			13407.16 <sup>(1)</sup>	6.87	13414.03 <sup>(2)</sup>	$2p^b-3d$
					379.8	
$2p_1^b$			calc. 13034.2	9.8	13044.03 <sup>(1)</sup>	
					12.78 <sup>(4)</sup>	13056.81

Aplicando las separaciones **448.57** y **257.50** a  $2p_1$ , obtenemos los valores de  $2p_2$  y  $2p_3$ . Restando después de  $2p_1$  la separación de paralelismo entre los dos sistemas **5592.73**, obtenemos un nuevo término  $2p_1^a$ , y añadiendo a éste las separaciones **379.89** y **233.36**, resultan  $2p_2^a$  y  $2p_3^a$ .

Los valores que se obtienen para las constantes de las series neta y difusa, calculados por la tabla de Rydberg son, respectivamente,

$$\mu_s = 0.43, \quad \mu_d = 0.91.$$

Estos valores están de acuerdo con los obtenidos en las series espectrales de otros elementos, pues en la mayor parte de ellos se aproximan a 0.5 y 0.99, respectivamente. En el caso particular del cromo, los valores son  $\mu_s = 0.54$  y  $\mu_d = 0.98$ .

### § 3. Multi-tripletes del molibdeno.

En nuestros trabajos anteriores hemos dado a conocer ciertos grupos integrados por líneas de análogas propiedades físicas, los cuales presentan una estructura perfectamente definida por las separaciones e intensidades de las líneas que los forman, la estructura e intensidad de los multipletes desde el punto de vista de la hipótesis de los cuantos internos ha sido el objeto de varios trabajos de Sommerfeld (1) y de Sommerfeld y Heisenberg (2).

En el molibdeno encontramos análogamente al cromo un conjunto de multipletes que contienen una serie de separaciones comunes, las cuales van a continuación comparadas con las análogas del cromo.

Separaciones en el cromo	212.3	167.8	116.7	60.0
Separaciones en el molibdeno	487.8	404.1	311.5	177.0

Las dificultades para encontrar las líneas que forman los multipletes del molibdeno es mucho mayor que las que se tropiezan en el cromo por diferentes razones. Por una parte no disponemos de la clasificación de las líneas por sus propiedades térmicas que disponíamos en el cromo. Por otra, como las separaciones en el molibdeno son bastante mayores que en el cromo, los grupos se

(1) *Verh. d. D. Phys. Ges.* (3) **3**, 45, 1922; *Rev. Acad. Cien.* Abril, 1922; *Ann. d. Physik.* **70**, 32, 1923.

(2) *Zeit. f. Physik.* **11**, 131, 1922.

mezclan unos con otros, y así resulta más difícil su identificación. Para la identificación del multiplete verde hemos hecho uso de la separación **121.4** citada por Paulson entre las líneas  $\lambda$  5650.2 y 5689.2, así como también del triplete  $\lambda$  5791.9, 5751.4, 5722.8 que contiene en separación unida a la **87.0** y del par de líneas  $\lambda$  5858.3, 5888.3 que forman otra vez la separación **87.0**, triplete y par que se deben a Kiess y Meggers.

El número de multipletes encontrados hasta la fecha es bastante menor en el cromo que en el molibdeno. Por ello, para numerar los multipletes no lo hemos hecho empezando por dar el número 1 al primero encontrado, sino que hemos dado a cada multiplete el número que lleva su análogo en el cromo y así la comparación entre ambos espectros se hace mucho más fácilmente.

El cálculo del término  $d^a$  que origina las separaciones **487.8**, etcétera, se ha hecho a partir de los dos multipletes de que muestran las separaciones **487.8**, etc., combinadas con las de los términos  $2p$  y  $2p^b$  de las series de tripletes paralelos.

Los términos que originan los demás multipletes se han obtenido a partir de ese término  $d^a$ . La designación de los términos se ha hecho de modo análogo al cromo. Los términos *triples* con  $p$  los *quintuples* con  $d$  o con  $f$ , según la forma del multiplete que los contiene.

TABLA III  
Multi-tripletes del molibdeno neutro.

Multiplete.	$\lambda$ límites.	$\nu$ límites.	N.º de líneas	Tipo.	Designación.
VIII	4277.246-4464.23	22394.0-23372.98	12	(3)	$d^a f^a$
IX	4443.076-4662.767	21440.51-22500.77	9	(1)	$d^a p^c$
X*	4959.632-5210.420	19186.98-20157.18	8?	(1')	$d^a 2 p^b$
XI	5632.48-6030.65	16577.37-17749.25	9	(1)	$d^a 2 p^a$
XII*	6908.23-7391.36	13525.60-14471.51	8?	(1')	$d^a 2 p$

Los esquemas estructurales de los multi-tripletes hasta ahora encontrados figuran en la tabla IV, y los detalles referentes

(\*) Estos multi-tripletes son análogos a los que describimos como formados por 4 líneas en el cromo. Sommerfeld nos ha sugerido que podían ser de  $2 + 3 + 2 + 1$  componentes, y en efecto, hemos encontrado las líneas que faltaban. En otra Memoria posterior, nos ocuparemos de ellos detalladamente.

TABLA IV.—Esquemas de los multi-tripletes del molibdeno neutro.

	$d_1^a$	$d_2^a$	$d_3^a$	$d_4^a$	$d_5^a$	Número y designación del multi-triplete.
$f_1^a$	<sup>(50)</sup> 23372.98 549.90					
$f_2^a$	<sup>(6)</sup> 22823.08 487.76 429.1	<sup>(40)</sup> 23310.84 429.01				
$f_3^a$	calc. 22394.0 487.8	<sup>(8)</sup> 22881.83 404.14 305.70	<sup>(30)</sup> 23285.97 305.71			VIII $d^a f^a$
$f_4^a$		<sup>(2)</sup> 22576.13 404.13	<sup>(8)</sup> 22980.26 186.34	<sup>(20)</sup> 23291.83 186.28		
$f_5^a$			<sup>(4)</sup> 22793.92	<sup>(8)</sup> 23105.55	<sup>(10)</sup> 23282.34	
$p_1^c$	<sup>(10)</sup> 21608.73 487.74	<sup>(6)</sup> 22096.47 404.30 655.96	<sup>(3)</sup> 22500.77 656.17			
$p_2^c$		<sup>(8)</sup> 21440.51 404.13	<sup>(6)</sup> 21844.64 400.29	<sup>(4)</sup> 22156.22 400.27		IX $d^a p^c$
$p_3^c$			<sup>(6)</sup> 21444.35	<sup>(5)</sup> 21755.95	<sup>(5)</sup> 21932.79	

	$d_1^a$	$d_2^a$	$d_3^a$	$d_4^a$	$d_5^a$	Número y designación del multi-triplete.
$2p_1^b$	<sup>(1)</sup> 19566.86 <b>379.88</b>	487.7 calc. 20054.6 <b>379.9</b>				X $d^a 2p^b$
$2p_2^b$	<sup>(2)</sup> 19186.98	487.72 19674.70 calc. 20078.8* <b>233.2</b>	404.1 20078.8*			
$2p_3^b$		<sup>(1)</sup> 19441.44 <b>223.26</b>	404.12 19845.56 <sup>(1)</sup> <b>311.62</b>	<sup>(1)</sup> 20157.18		
$2p_3^a$	<sup>(28)</sup> 16577.37	437.77 <sup>(10)</sup> 17065.14 <b>87.07</b>	17469.20 <sup>(8)</sup> <b>86.99</b>			XI $d^a 2p^a$
$2p_2^a$		<sup>(25)</sup> 16978.07	404.14 17382.21 <sup>(16)</sup> <b>121.43</b>	311.55 17693.76 <sup>(10)</sup> <b>121.54</b>		
$2p_1^a$			<sup>(15)</sup> 17260.78 <b>177.03</b>	311.44 17572.22 <sup>(10)</sup> <b>17749.25</b>		
$2p_1$	<sup>(1)</sup> 13974.05 <b>448.45</b>	487.7 calc. 14461.8 <b>448.5</b>				XII $d^a 2p$
$2p_2$	<sup>(5)</sup> 13525.60	487.76 <sup>(4)</sup> 14013.36 <b>257.48</b>	404.11 14417.47 <sup>(2)</sup> <b>257.53</b>			
$2p_3$		<sup>(3)</sup> 13755.88 <b>404.06</b>	404.06 14159.94 <sup>(3)</sup> <b>311.57</b>	<sup>(2)</sup> 14471.51		

(1) Esta línea  $\lambda$  4978.98 se halla muy próxima de otra intensa 4979.11 (5) que debe ocultarla.

a las longitudes de onda, intensidades y demás datos de las líneas que los integran en la tabla IV. El resumen de los límites entre los que se encuentran las líneas de los multipletes, número de rayas que los componen, tipo estructural a que pertenecen y su designación se hace en la tabla III. Por último, en la tabla V, vienen ordenados de mayor o menor todos los valores de los términos encontrados, su designación, sus separaciones, número de veces que se combinan y términos con que lo hacen.

#### § 4. Sistema de series de tripletes estrechos.

Meggers y Kiess (1), han dado a conocer en el extremo rojo un par de líneas que muestran la separación **87.09**; las líneas son  $\lambda$  8328.43 y  $\lambda$  8389.28. Esta separación hemos visto que está asociada a la separación **121.4** en el multi-triplete XI. Este par de separaciones **121.4** y **87.0**, asociadas aparece también según Paulson entre las tres líneas  $\lambda$  5506.5, 5533.0, 5570.6 que forman uno de los tripletes más sensibles del espectro del molibdeno, según vimos anteriormente. Se pensó que el par de líneas de Kiess y Meggers, fuera en realidad una parte de un triplete análogo al  $\lambda$  9009.95, 9017.10, 9021.69 del cromo, por lo cual se calculó la tercer línea del supuesto triplete; y en efecto, el valor calculado que resulta, coincide con el número de ondas de una línea  $\lambda$  8245.06 que figura en las tablas de Kiess y Meggers.

El triplete verde  $\lambda$  5500.7, 5533.0, 5570.6 tiene que estar formado por la combinación del término  $2 p^a_{1, 2, 3}$ , calculado ya anteriormente a partir del multiplete verde, con un término simple que llamaremos por analogía con el cromo  $1 s^a$ . Asimismo el triplete  $\lambda$  8345.06, 8328.43 y 8389.28 debe tener origen por la combinación de ese mismo término con un nuevo término que denominaremos  $2 s^a$ ; ya que los valores de  $1 s^a = 47152.13$  y  $2 s^a = 17080.17$  forman, según las tablas de Rydberg, dos términos consecutivos de una serie, siendo el valor de  $\mu$  para esta

$$\mu = 0.53$$

que como se ve es próximo a 0.5 como debía esperarse.

El valor que resulta para la serie análoga a ésta en el cromo es 0.54.

(1) Loc. cit.

Este sistema de series de tripletes estrechos figura también en la tabla I.

Nótese que el término  $2p^a_{1,2,3}$  es un término *irregular* (1), pues el valor de sus separaciones disminuye al disminuir el valor del término. Lo mismo ocurre con el término  $2p^a$  del cromo, según hicimos ya ver en nuestro trabajo. Sin embargo, hemos notado una diferencia importante entre estos dos términos del cromo y del molibdeno, y es en lo que se refiere a la intensidad de las líneas a que dan origen. Si estudiamos detenidamente la intensidad de las rayas que forman el triplete verde del molibdeno tantas veces ya nombrado, observamos que la línea  $\lambda 5570.6$  no es la más intensa, como sucede con su análoga  $\lambda 5208.4$  en el cromo, sino que al contrario, lo es la  $\lambda 5506.5$  que es análoga de la más débil  $\lambda 5204.5$  de triplete del cromo. Lo mismo le sucede al triplete infra rojo, pues su línea más intensa es la que está del lado de la menor separación, y la de menor intensidad está del lado de la mayor separación.

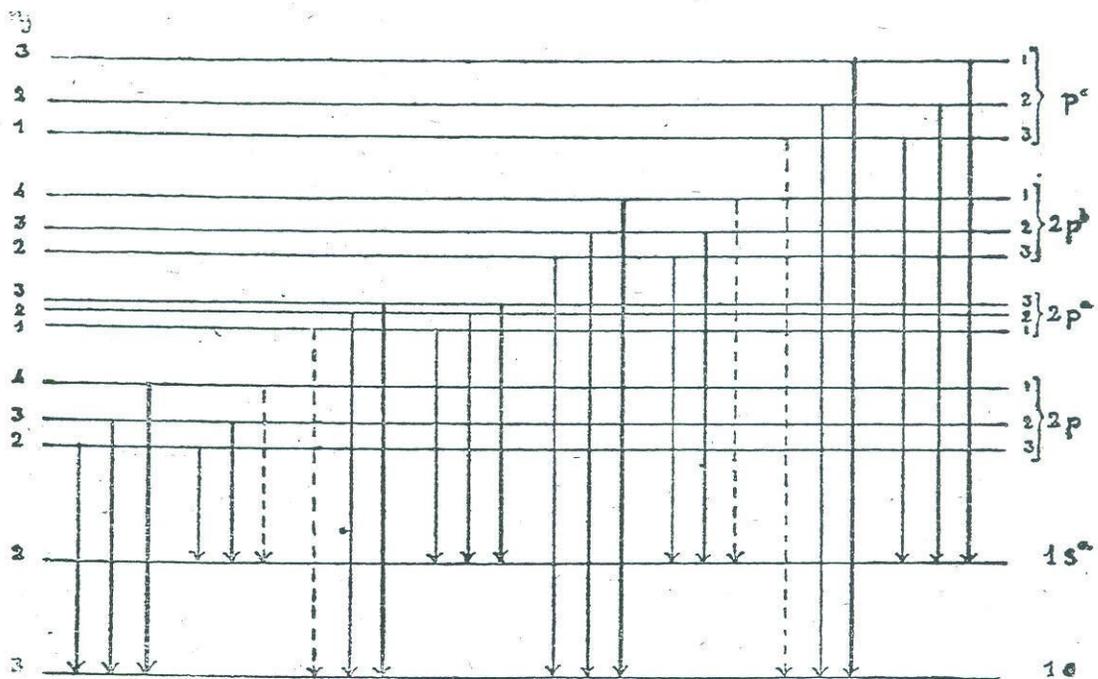


Fig. 1.<sup>a</sup>

En la figura 1.<sup>a</sup>, además de otras combinaciones que explicaremos más adelante, se han representado mediante un esquema de niveles las transiciones  $1s^2 - 2p^a_{1,2,3}$ . Comparada esta figura

(1) Sommerferld, Ann. d. Physik **70**, 46, 1923

con la análoga del cromo se ve que para explicar este cambio en las intensidades, es preciso invertir el número de cuantos internos que se asignan a los niveles  $2p^a$  en el cromo, de tal modo que para el cromo y el molibdeno resulten en orden inverso como a continuación se indica:

	Cromo.	Molibdeno.
$1s^a - 2p_1^a$	$j = 3$	$j = 1$
$1s^a - 2p_2^a$	2	2
$1s^a - 2p_3^a$	1	3

Enseguida vamos a ver qué consecuencias trae esta inversión del número de cuantos internos en el resto de las combinaciones en que aparece el término  $2p^a$ .

Análogamente a lo que sucede en el cromo, hemos encontrado en  $\lambda$  5900, un grupo de líneas que presenta las separaciones 121.5, 87.0, que quizás representa al primer miembro de una serie difusa, pero análogamente a lo que nos ocurrió en el cromo, su estructura no ha podido ser puesta en claro y no nos decidimos a adoptarlo hasta que no tengamos medidas más precisas.

### § 5. Combinaciones.

En la tabla I figuran las líneas de intercombinación entre el sistema de tripletes estrechos y los de tripletes ordinarios anteriormente descritos. Nótese que de las tres combinaciones que puede originar el término  $1s^a$  con  $2p_1$ ,  $2p_2$ ,  $2p_3$ , solamente aparecen *las dos últimas*, que igual sucede con las de  $1s^a$  con  $2p^b_1$ ,  $2p^b_2$ ,  $2p^b_3$ , y que *también sucede lo mismo* con las intercombinaciones de  $1s$  con  $2p^a_{1,2,3}$  a diferencia de el cromo en el que de las tres transiciones posibles de  $1s$  con  $2p^a_{1,2,3}$  se realizan solamente *las dos primeras*.

En la figura 1.<sup>a</sup> se han representado al detalle mediante un esquema de niveles, todas estas combinaciones. Los números de cuantos internos que deben corresponder a cada uno de los niveles figuran a la izquierda del de la figura. Obsérvese que el principio de selección y la regla que rige la intensidad de las líneas, según Sommerfeld, se cumple con rigurosa exactitud.

Haremos especial mención de las combinaciones en que entrá el término  $2p^{a}_{1,2,3}$ , pues nos proporcionan un buen ejemplo de las aplicaciones de la teoría de los cuantos internos desarrollada por Sommerfeld. Hemos visto en el párrafo anterior que todos los términos del cromo y del molibdeno, excepción hecha del término  $2p^a$ , son análogos unos y otros, y dan origen a combinaciones análogas. La distinción que hay entre el término  $2p^a$  en el cromo y en el molibdeno, hemos visto anteriormente que estriba en que el número de cuantos que deben aplicarse a los niveles tomados en la sucesión  $2p_1, 2p_2, 2p_3$ , debe ser 3, 2, 1, para el cromo y 1, 2, 3, para el molibdeno. Ahora bien, esta *inversión* en el valor de  $j$  hace que las condiciones en que se realicen las combinaciones de ese término con otros términos no sean las mismas para el cromo y para el molibdeno, y por consiguiente que haya diferencia entre las transiciones posibles y sus intensidades en el cromo y el molibdeno.

En el caso de la combinación  $1s - 2p^a$ , se obtiene experimentalmente lo siguiente:

Designación.	Cromo.	Molibdeno.
$1s - 2p_1^a$	intensa	no existe
$1s - 2p_2^a$	débil	débil
$1s - 2p_3^a$	no existe	intensa

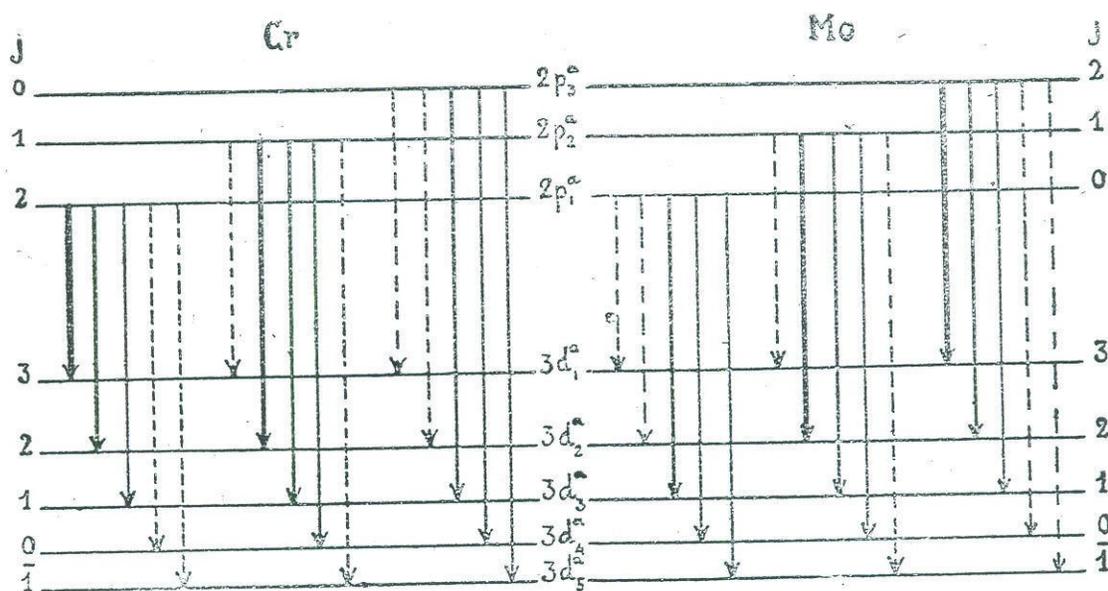
lo cual está de acuerdo con el esquema teórico de la figura 1.<sup>a</sup>

En el caso de la combinación  $d^a - 2p^a$ , que es la designada multiplete XI, ocurre cosa parecida. A continuación van comparados dos esquemas con las intensidades empíricas de las líneas de esa combinación en el cromo y en el molibdeno.

	Cromo.					Molibdeno.				
	$d_1^a$	$d_2^a$	$d_3^a$	$d_4^a$	$d_5^a$	$d_1^a$	$d_2^a$	$d_3^a$	$d_4^a$	$d_5^a$
$p_1^a$			50	50	40	$p_1^a$	28	10	8	
$p_2^a$		70	60	25		$p_2^a$		25	16	10
$p_3^a$	100	50	25			$p_3^a$			15	10

Vemos que los dos esquemas no son iguales si no en cierto modo simétrico.

Un esquema de niveles de Sommerfeld, (figura 2.<sup>a</sup>), explica perfectamente esta simetría, siempre que se inviertan los valores de  $j$  atribuidos a los niveles  $2p^a_{1, 2, 3}$ , cuando pasemos del cromo al molibdeno.

Fig. 2.<sup>a</sup>

Debemos advertir que en este caso del multiplete nos hemos visto obligados a disminuir el número de cuantos internos,  $j$ , de todos los niveles en una unidad, con objeto de que la línea más intensa del multiplete corresponda al tránsito 3-2 igual a la variación 3-2 en el número de cuantos azimutales. Para que el número de cuantos asignados a  $2p^a$ , fuera el mismo en todas las combinaciones, debemos también rebajar en una unidad los valores de  $j$  que se hallan en la figura 1.<sup>a</sup> No obstante existe una dificultad para hacer esa modificación, y es que el número cuantos internos asignados al término  $d^a$  en el cromo, fué fijado por Sommerfeld (1) por la aplicación de la regla de selección que prohíbe la transición 0-0.

En resumen, vemos que las combinaciones observadas se explican perfectamente por la aplicación de la teoría de los cuantos internos, siempre no nos fijamos en los valores *absolutos* de  $j$  sino solamente en los *relativos*.

(1) *Ann d. Physik*, **70**, 51 (1923), *Bol. Acad. Esp.* Abril 1922.

TABLA V

## Términos del molibdeno neutro.

$j$	Designación de los términos.	Valor de los términos.	Separaciones.	Número de veces que aparecen combinados.	Términos con que aparecen combinados.
3	1 $s$	57920.45		4	2 $p$ , 2 $p^a$ , 2 $p^b$ , $p^c$
2	1 $s^a$	47152.13		4	2 $p$ , 2 $p^a$ , 2 $p^b$ , $p^c$
0	$d_5^a$	46954.56	176.93	5	2 $p$ , 2 $p^a$ , 2 $p^b$ , $p^c$ $f^a$
1	$d_4^a$	777.63	311.57		
2	$d_3^a$	466.06	404.13		
3	$d_2^a$	061.93	487.77		
4	$d_1^a$	45574.16			
2	2 $p_3$	32306.07	257.50	5	1 $s$ , 2 $s$ , 1 $s^a$ $d^a$ , 3 $d$
3	2 $p_2$	048.57	448.57		
4	2 $p_1$	31600.00		4	1 $s$ , 1 $s^a$ , 2 $s$ $d^a$
3	2 $p_1^a$	29205.41	121.50		
2	2 $p_2^a$	083.91	87.05	5	1 $s$ , 2 $s$ , 1 $s^a$ $d^a$ , 3 $d$
1	2 $p_3^a$	28996.86	233.36		
2	2 $p_3^b$	26620.52	379.89		
3	2 $p_2^b$	387.16			
4	2 $p_1^b$	007.27			
1	$p_3^c$	25021.71	400.26	3	1 $s$ , 1 $s^a$ $d^a$
2	$p_2^c$	24621.45	656.00		
3	$p_1^c$	23965.45			
1	$f_5^a$	23772.46	186.36	1	$d^a$
2	$f_4^a$	585.80	305.70		
3	$f_3^a$	180.10	429.01		
4	$f_2^a$	22751.09	549.91		
5	$f_1^a$	201.18			
3	2 $s$	18244.99		2	2 $p$ , 2 $p^b$
2	2 $s^a$	17080.17		1	2 $p^a$
1	3 $d_1$	12984.61	4.63	2	2 $p$ , 2 $p^b$
2	3 $d_2$	979.98	6.83		
3	3 $d_3$	973.15	9.90		
4	3 $d_4$	963.25	12.77		
5	3 $d_5$	950.48			

En la figura 3.<sup>a</sup> se han representado las combinaciones observadas, siguiendo el mismo criterio que en el cromo, es decir, separando en líneas diferentes los términos simples, los triples, los quintuples, designados con  $d$  y los quintuples designados con  $f$ . Obsérvese que, análogamente a lo que sucede en el cromo, no existen más combinaciones espectrales que las que resultan entre términos simples y triples, triples con simples o con quintuples  $d$  y quintuples  $d$  con triples o con quintuples  $f$ .

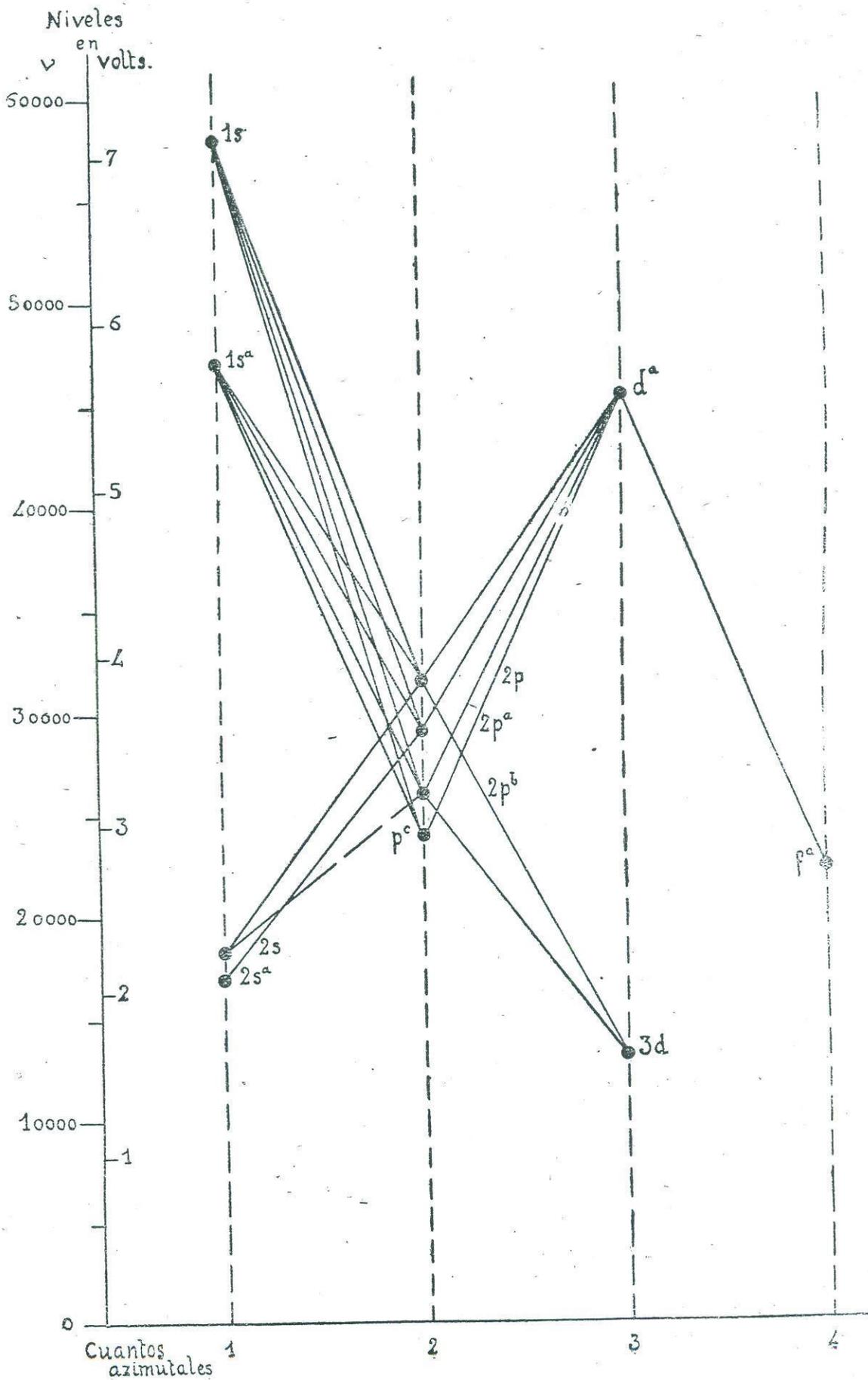


Fig. 3<sup>a</sup>

TABLA VI

Líneas clasificadas en el espectro del átomo neutro del molibdeno.

$\lambda$	Int.	$\nu$	$\Delta \nu$	Designación.
2944.215	3	33955.02—	656.02	$1s - p_1^c$
3002.220	2	299.00—		$1s - p_2^c$
3132.591	80 R	31913.24—	379.90	$1s - 2p_1^b$
70.333	70 R	533.34—	233.35	$1s - 2p_2^b$
93.969	60 R	299.99—		$1s - 2p_3^b$
3456.391	10	28923.65—	87.08	$1s - 2p_3^a$
66.830	8	836.57—		$1s - 2p_2^a$
3798.259	100 R	26320.41—	448.57	$1s - 2p_1$
3864.115	90 R	25871.84—	256.55	$1s - 2p_2$
3902.968	80 R	614.29—		$1s - 2p_3$
4277.246	50	23372.98—	487.77	
88.65	40	310.84—	404.13	
92.132	20	291.83—	311.57	
93.228	30	285.97—	176.93	
93.896	10	282.34—		$1s^a - p_1^c$
4311.62	calc.*	186.68		
26.752	8	105.45—		Multiplete VIII
50.342	8	22980.26—	549.91	
69.055	8	881.83—	429.01	$d^a - pf$
80.303	6	823.08—	305.70	656.03
85.906	4	793.92—	186.36	
4428.219	2	576.13—		$1s^a - p_2^c$
37.158	3	530.65		
43.076	3	500.77		
64.23	calc.	394.0—	400.26	
4512.145	4	156.22—		
17.411	2	130.39	656.00—	$1s^a - p_3^c$
24.344	6	096.47—	400.26	
58.111	5	21932.79—		Multiplete IX
76.500	6	844.64—	487.77	
95.160	5	755.95—	311.57	
4626.467	10	608.73—	404.13	$d^a - p^c$
61.933	6	444.35—	487.77	
62.767	8	440.51—		
4814.464	3	20764.97—	233.37	$1s^a - 2p_2^b$
69.184	2	531.60—		$1s^a - 2p_3^b$
4959.262	1	20157.18—		
78.98	calc.	078.8—		
85.02	calc.	054.6—		

(\*) Línea calculada, pues sobre ella debe haber la línea de chispa  $\lambda$  4311.66 (4).

$\lambda$	Int.	$\nu$	$\Delta \nu$	Designación.
5037.509	1	19845.56—		
81.258	2	674.70—		
5109.262	1	56.683—	487.77	Multiplete
5142.243	1	441.44—	404.13	X
71.088	4	332.92		$d^a - 2 p^b$
72.943	6	325.99	233.36	
74.179	6	321.37		448.57
5210.420	2	186.98—		257.50
38.186	10	085.28		12.77
40.878	8	075.48		9.90
42.780	4	068.56		6.83
5360.586	15	649.50		4.63
64.266	7	636.71		
67.088	calc.	626.91		
5506.54	50	18155.18—	86.99	$1 s^a - 2 p_{3^a}$
33.06	40	068.19—	121.67	$1 s^a - 2 p_{2^a}$
70.57	30	17946.52—		$1 s^a - 2 p_{1^a}$
5632.48	10	749.25—		
50.15	10	693.76—	121.50	Multiplete
89.22	10	572.22—	87.05	XI
5722.78	8	469.20—		$d^a - 2 p^a$
51.42	16	382.21—	487.77	
91.88	15	260.78—	404.13	
5858.28	10	065.14—	311.57	
88.32	25	16978.07—	176.93	
6030.65	28	577.37—		
6619.16	8	15103.50—		$1 s^a - 2 p_2$
6733.97	6	14845.98—	257.52	$1 s^a - 2 p_3$
6908.23	2	471.51—		
12.87	calc.	461.8—	487.77	
34.12	2	417.47—		
7060.235	3	159.94—		
7134.086	4	013.36—		
56.12	2	13974.05—	404.13	Multiplete
7267.62	3	755.88—		XII
7325.37	1	647.42		$d^a - 2 p$
29.00	2	640.67	257.50	
31.51	2	636.00		379.89
91.36	5	525.60—		233.36
7447.30	2	423.99		12.77
52.83	2	414.03		9.90
56.65	1	407.16		6.83
7656.74	4	056.81		4.63
64.24	1	044.03		
70.01	calc.	034.2		
8245.06	3	12125.14—	121.38	
28.43	5	12003.76—	87.05	$2 s^a - 2 p^a$
89.28	6	11916.71—		
11936	calc.	8375.53—	233.36	
12279	calc.	8142.17—	379.89	$2 s - 2 p^b$
880	calc.	7762.28—		

## § 6. Potenciales de ionización y de resonancia del molibdeno

El potencial de ionización del molibdeno no ha sido determinado hasta la fecha por ningún procedimiento directo o indirecto.

Por medio de la fórmula de los cuantos se puede calcular el valor del potencial de ionización, siempre que se conozca el valor del de la frecuencia fundamental de átomo.

En el caso del molibdeno  $1s = 57920.45$  y el valor del potencial de ionización resulta

$$V = 7.1 \text{ volts.}$$

El del cromo es 6.7 volts.

El primer potencial de resonancia corresponderá al triplete  $\lambda$  3798, 3864, 3903, y resulta 3.2 volts. El del cromo es 2.9 volts.

### Conclusiones.

1.<sup>a</sup> Los espectros de llama, arco y chispa del cromo, de igual modo que ocurre en otros elementos, se componen de dos clases de líneas, unas que pueden ser atribuídas al átomo neutro, y otras que pueden serlo al ionizado.

2.<sup>a</sup> Las líneas de la primera clase se agrupan en series de tripletes que siguen la fórmula de Rydberg, con la constante universal  $R$ . Estas series pueden clasificarse del siguiente modo:

- a) Un sistema de series de tripletes ordinarios.
- b) Otro sistema de tripletes ordinarios con separaciones parecidas a las del sistema anterior. Los dos sistemas (a) y (b) son paralelos, y la distancia que los separa es **5592.73**.
- c) Un sistema de tripletes estrechos.
- d) Líneas de intercombinación entre estos sistemas (a), (b) y (c).
- e) Cinco multi-tripletes, que dan origen a varios términos nuevos, uno de los cuales es muy importante, pues se halla combinado muchas veces.

f) Líneas de intercombinación entre los tres sistemas de series y los multi-tripletes.

3.<sup>a</sup> Los tripletes difusos son semejantes a los del manganeso y cromo, estando integrados por tres grupos de tres líneas cada uno, y resultan de la combinación de un término principal triple con un término difuso quintuple.

4.<sup>a</sup> No existen todas las líneas que pudieran resultar de la combinación de los términos, sino solamente aquellas previstas por el principio de selección, y las intensidades de éstas concuerdan con las deducidas de la hipótesis de los cuantos internos de Sommerfeld.

5.<sup>a</sup> La multiplicidad de los términos es *uno* para los términos *s*; *tres* para los términos *p*; *cinco* para los *d* y *cinco* para los *f*, como se deduce de la forma de los multi-tripletes y de la no existencia de combinaciones entre términos simples y quintuples o entre triples y quintuples designados por *f*.

6.<sup>a</sup> El potencial de ionización se ha calculado partiendo del término 1s. El valor obtenido es 7.1 volts. El primer potencial de resonancia calculado del triplete  $\lambda$  3798,3864,3904, resulta 3.2 volts.

7.<sup>a</sup> Todos los términos encontrados en el molibdeno tienen análogos en el espectro del cromo y dan origen a combinaciones análogas. La única excepción a esta regla es la del término triple que origina los tripletes estrechos, pues los números de cuantos internos que han de atribuirse a los niveles de ese término, con objeto de explicar las líneas observadas y sus intensidades, *crecen* de unidad en unidad al pasar del nivel 1 al nivel 3 en el molibdeno mientras que *disminuyen* de unidad en unidad en el cromo al hacer el mismo cambio.

Réstanos tan sólo expresar nuestro agradecimiento a los Profesores Sommerfeld, Cabrera y del Campo, por sus consejos durante el desarrollo de este trabajo.