

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

K. B. Akademie der Wissenschaften

zu München

1916. Heft I

Januar- bis März-sitzung

München 1916

Verlag der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften

in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)



Spektraluntersuchungen an Röntgenstrahlen II.

Von Ernst Wagner.

Vorgelegt von W. C. Röntgen in der Sitzung am 4. März 1916.

I. Absorptionsspektren im kurzwelligen Gebiet der K -Serie.

Die früher¹⁾ mitgeteilten Messungen betrafen die langwelligen Absorptionsspektren der Elemente Fe Ni Cu Br Pd Ag Cd Sn. Nunmehr wurden Sb Te J Ba Ce Nd Er + Ho Ta untersucht. Mit der Absorptionsbandkante von Er + Ho ist die bis jetzt kürzeste Wellenlänge einer charakteristischen Röntgenstrahlung erreicht. Nur die radioaktiven Elemente zeigen kürzere Wellen in ihren wesensgleichen γ -Strahlenspektren (vgl. Rutherford und Andrade, Phil. Mag. August 1914).

Die Untersuchungsmethode ist die früher beschriebene.

Die Substanzen waren teils in Form dünner Blättchen geschmolzen (Sb und Te), oder Folien (Ta); teils wurden die Elemente in ihren Verbindungen als Salze oder Oxyde in Pulverform (in Papier gewickelt) zur Absorption gebracht, so bei IK, BaSO_4 , CeNO_3 , NdNO_3 , $\text{ErO} + \text{HoO}$. Ce war von Kahlbaum, Nd von Droßbach, $\text{ErO} + \text{HoO}$ verdanke ich Herrn Prof. Hofmann.

Bei einigen Elementen wurde die Absorptionsbandkante (mit der Wellenlänge λ_A) in erster und zweiter Ordnung spektrographiert, in den meisten Fällen war zur Ausmessung der Bandkanten als Bezugswellenlängen die Absorptionskante des Zinns

¹⁾ Diese Sitzungsberichte 1914, p. 329 und Ann. d. Physik 46, p. 868, 1915.

und die stets auf der Bromsilberplatte erhältliche Silberbandkante aufgenommen.

Die chemische Verunreinigung einer Cerverbindung mit Neodym und Praseodym zeigte sich deutlich an der Unschärfe ihrer Absorptionsbandkante, ebenso machte sich die Mischung der Er + Ho-Oxyde geltend.

Es ist bemerkenswert, auf wie experimentell einfache Weise die Messung von λ_A erfolgt, welche die eindeutige chemische Charakterisierung des absorbierenden Stoffes ermöglicht im Gegensatz zu den Methoden, diese Stoffe als Antikathoden- oder Sekundärstrahler ihrer Linienspektren zu benutzen. Auch konnten bei einem einzigen Versuch 3 Elemente gleichzeitig untersucht werden. Andererseits ist die mangelnde Intensität des weißen Röntgenspektrums bei engem Spalt ein Nachteil der Absorptionsmethode. Wir hatten bei 0,4 mm Spaltbreite immerhin einige Stunden Expositionszeit nötig zur Erhaltung der Spektren. Bei langen Wellen steigt diese Schwierigkeit sehr erheblich an. — Wie zu erwarten, standen Jod und Tellur, entsprechend den Barklaschen Versuchen und Broglies Messungen ihrer Spektrallinien in der Reihenfolge der Atomnummern N, die im Widerspruch mit ihren Atomgewichten steht. Malmers¹⁾ entgegengesetztes, fehlerhaftes Resultat ist soeben²⁾ von Siegbahn korrigiert, dessen Werte für die λ_α und λ_β unten verwandt sind.

Während die Absorptionsmessungen ohne experimentelle Schwierigkeiten mit einer harten Wolframröhre bis herab zu $\lambda_A = 0,227 \cdot 10^{-8}$ cm für Erb-Ho sich durchführen ließen, scheiterten alle mannigfach variierten ausführlichen Versuche, für Ta eine Absorptionskante zu entdecken, obwohl die Atomzahl sich hier nur von 68 auf 73 erhöht und obwohl das kontinuierliche absorbierende Spektrum die nötigen kurzwelligen Bereiche zu enthalten schien. Dieser Unfähigkeit, Strahlung zu absorbieren, entspräche nach dem Fluoreszenzvorgang die Unfähigkeit, Linien zu emittieren. In der Tat beobachteten

¹⁾ Dissertation. Lund 1915.

²⁾ M. Siegbahn, Verh. phys. Ges., 1916, p. 39.

Rutherford und Barnes (vgl. Phil. Mag., Sept. 1915) selbst bei extremen Spannungen in einer Coolidgeöhre keine Linienemission (K_α -Linie) des Wolframs, des Nachbars vom Tantal. Auch ich war trotz zahlreicher Versuche nicht mit Sicherheit imstande, die K_α -Linien im kontinuierlichen Spektrum des Wolframs bei maximaler Härte mit dem Kristallspektrometer zu entdecken. Dies ist um so bemerkenswerter, als die K_α -Linie in unmittelbarer spektraler Nähe der leicht zu erhaltenden Erb-Absorptionskante liegen muß. — Ein Versuch, mit Ra C- γ -Strahlen beim Pt die K -Serie zu erregen, scheiterte trotz 4 wöchentlicher Dauer an Unterexposition.

Folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse:

	1	2	3	4	5	6	7	8
	λ_A	$\sqrt{v_A} \cdot 10^{-1}$	λ_α	λ_β	λ_γ	$\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta}$	$\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_A}$	$(K_A - K_\beta) \cdot 10^{-6}$
Ta	nicht gefunden							
Er + Ho	0,227	2098	—					
Nd	0,282	1883	0,330	0,292	—	1,131	1,171	12
Ce	0,298	1832	0,355	0,314	—	1,132	1,184	15
Ba	0,331	1738	0,388	0,343	—	1,132	1,172	10
J	0,369	1646	0,437	0,388	—	1,121	1,184	14
Te	0,383	1616	0,456	0,404	—	1,129	1,190	13
Sb	0,405	1571	0,468	0,416	0,407	1,126	1,157	7,2
Sn	0,425	1534	0,488	0,432	—	1,128	1,148	3,6
Cd	0,468	1462	0,536	0,479	—	1,120	1,145	4
Ag	0,490	1429	0,560	0,501	0,491	1,121	1,143	4,2
Pd	0,513	1396	0,586	0,523	0,513	1,130	1,136	3,6
Br	0,926	1039	1,045	—	—	—	1,128	
Cu	1,386	849	1,549	1,402	1,390	1,105	1,116	0,8
Ni	1,502	816	1,662	1,506	1,500	1,104	1,106	0,1
Fe	1,759	754	1,946	1,765	1,760	1,103	1,106	0,1

Bemerkungen zur Tabelle. Die erste Kolumne enthält die Wellenlängen λ_A der Absorptionsbandkante der K -Serie (wie üblich, in 10^{-8} cm), wie sie aus unseren früheren und jetzigen Messungen folgen. Zugrunde liegt die Gitterkonstante vom NaCl bzw. KCl = $2,814 \cdot 10^{-8}$ cm bzw. $3,136 \cdot 10^{-8}$ cm; in den meisten Fällen sind die Wellenlängen λ_A direkt an Moseleysche Werte von λ_α - und λ_β -Linien angeschlossen. Eine Neuberechnung aller λ -Werte werde ich demnächst in den Annalen der Physik geben, die auf genau bestimmte Pd- und Pt-Linien bezogen ist.

Ergebnisse.

1. Wie aus den früheren Messungen ergibt sich auch jetzt, daß λ_A eines jeden Elementes eine für seine Atomzahl N charakteristische Größe ist, und daß dieselbe einfache Beziehung zwischen λ_A und N besteht, wie sie Moseley zwischen λ_α und N fand. Die Frequenz der Absorptionsbandkante $\nu_A = \frac{1}{\lambda_A}$ hat aber offenbar eine noch fundamentalere Bedeutung für das Atom als die Linienfrequenzen, entsprechend der Tatsache, daß nur eine Absorptionsbandkante, d. h. ein Absorptionsakt besteht, aber eine Vielheit dadurch bedingter Linien. Im Bohrschen Atommodell bedeutet in der Tat ν_A die Energie, um das Elektron aus dem K -Ring an die Atomoberfläche zu schaffen, während die Linienfrequenzen in energetischer Beziehung des K -Rings zu den vielen stationären Zwischenringen innerhalb des Atoms stehen. Trägt man in die Moseleysche graphische Darstellung (Phil. Mag. 1914, p. 709) $\sqrt{\nu_A}$ für die einzelnen Elemente ein, so erhält man die gut lineare Beziehung:

$$\sqrt{\nu_A} = 329 (N - 3,5).$$

Selbst bis Er + Ho scheint hier eine Abweichung von der Linearität nicht stattzufinden, wie sie Moseley und Malmer für die höheren Linienfrequenzen fanden.

Aus obiger Beziehung folgt: $\nu_A = 108000 \cdot (N - 3,5)^2$. Die Konstante 108000 ist in guter¹⁾ Übereinstimmung mit der Rydbergschen $1,1 \cdot 10^5$, was nach der Bohrschen Theorie zu erwarten ist, da ν_A die Grenzfrequenz der Serie darstellt.

2. Die Tabelle (Kolumne 7) lehrt ferner, daß der Stokessche Sprung $\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_A}$ für die α -Linie seine mit wachsendem Atomgewicht steigende Tendenz zu verlieren scheint; jedoch ist zu bedenken, daß die Werte von λ_α für die schwereren Atome Malmer entnommen sind, die sich nicht völlig an die Moseleyschen (und

¹⁾ Diese Übereinstimmung mit der Rydbergschen Zahl — mit numerisch weniger befriedigendem Ergebnis — hat bereits Herr W. Kossel (nach mündlicher Mitteilung) aus meinen früheren Messungen abgeleitet.

demnach an die unsrigen für λ_A) anschließen. Jedenfalls erweist sich hier, meiner früher geäußerten Annahme gemäß, der Stokessche Sprung in der K -Serie bei den schwereren Atomen $= 1,18$ nicht mehr weit entfernt von dem Wert $1,20$, den ich in der L -Serie bei den (noch schwereren!) Atomen Pt und Au festgestellt habe (vgl. Ann. Phys., l. c., p. 888).

3. Bemerkenswert konstant von Pd bis Er zeigt sich $\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = 1,13$.

4. Nach Kolumne 5 ist λ_γ merklich gleich λ_A . λ_γ ist teilweise Malmer, meistens eigenen (demnächst für die Gruppe Cu bis Cr in den Annalen d. Phys. zu veröffentlichenden) Messungen entnommen.

Beim Pd habe ich spezielle genauere Messungen angestellt, die eine minimale Differenz möglich erscheinen lassen in dem Sinne $\lambda_A < \lambda_\gamma$. Bei schwereren Atomen als Pd bleibt die Frage offen, ob diese Differenz etwa ansteigt, wie zu vermuten ist.

Es erscheint nämlich diese Frage von Wichtigkeit für den Atombau im Sinne Bohrs. Eine Kongruenz von λ_γ mit λ_A würde bedeuten, daß der vierte Ring vom Kern nach außen gezählt (d. i. der N -Ring), mit der Atomoberfläche energetisch zusammenfällt entsprechend der Frequenz- bzw. Energiebeziehung: $K_A - K_\gamma = N_A = 0$. Hier beziehen sich die Indices auf die Absorptionskante A und die γ -Linie; K und N bedeuten die Frequenz für die Indices in der K - bzw. N -Serie.

In solchen Atomen würden also nur 4 Ringe existieren. Nimmt man diese Ringe nicht nur, wie bei Bohr, als mögliche stabile Lagen an für das überspringende Elektron, sondern als konstitutionelle, von den das Atom aufbauenden Elektronen besetzte an, so würde man im Pd-Atom z. B. 46 Elektronen beim Cr 24 Elektronen auf 4 Ringe zu verteilen haben.

In Hinsicht auf diese Erörterungen scheint mir folgende Beobachtung wichtig zu sein. Es zeigte sich auf meinen Spektrogrammen, daß die Intensität der γ -Linie mit abnehmendem Atomgewicht (von Pd zu Cr) relativ zu den anderen K -Linien abnimmt. Dürfen wir daraus entnehmen, daß mit

abnehmendem Atomgewicht und entsprechend geringerer Elektronenzahl der äußerste N -Ring an Elektronen verarmt und dadurch die Häufigkeit der Übergänge des ausstrahlenden Elektrons von diesem Ring nach dem K -Ring nach Bohr immer seltener wird, bis der N -Ring und damit die γ -Linie ganz zu existieren aufhören?

Es wird von großem Interesse sein, experimentell zu untersuchen, ob einerseits das Verschwinden der γ -Linie bei einer konstitutionell wichtigen Stelle der leichteren Elemente (Argon? vgl. W. Kossel, Ann. Phys. 49, p. 229, 1916) im periodischen System statt hat, ob andererseits etwa ein Neuauftreten einer δ -Linie zwischen der γ -Linie und der Absorptionsbandkante bei schweren Atomen (jenseits Krypton?) die Bildung neuer Ringe anzeigt.

Es liegt im Sinne unserer Betrachtungen, daß bei leichteren Atomen die β -Linie die Rolle übernimmt, welche der γ -Linie bei schwereren zufällt, entsprechend der Gleichung: $K_A - K_\beta = M_A$.

Wir sehen nach Kolumne 8, daß wirklich M_A sehr schnell (etwa mit N^4) mit abnehmendem Atomgewicht gegen Null abnimmt. In dem Maße als der äußerste N -Ring (die Intensität der γ -Linie) verschwindet, scheint der nächst innere M -Ring energetisch gegen die Atomoberfläche zu rücken. Nach Moseleys Beobachtungen bleibt die β -Linie, d. i. der M -Ring, bis Al erhalten, unter Al treten kompliziertere noch unaufgeklärte Verhältnisse ein.

II. Zur L -Serie.

Herr Sommerfeld hat jüngst in diesen Berichten eine Theorie der Feinstruktur der Spektrallinien mitgeteilt, die auch auf die Röntgenspektren erfolgreiche Anwendung fand. Nach dieser Theorie kommen dem K -Ring 1, dem L -Ring 2, dem M -Ring 3 etc. „Freiheitsgrade“ zu. Diese Voraussicht bestätigt sich am deutlichsten in der Zahl der Absorptionsbandkanten, deren für die K -Serie eine, für die L -Serie zwei bestehen, wie ich Ann. 46, 883, 1915 gezeigt habe. Nach meiner

dort gegebenen Auflösung der L -Serie des Pt in 2 Linien-
gruppen gehören zusammen: $A_1\gamma a$ und $A_2\delta\beta \cdot A_1$ un. A_2 sind
die Absorptionskanten, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ die stärksten Linien. In dieser
Kombination war eine Schwierigkeit gegeben, da die Frequenz-
beziehung nach Bohr-Kossel: $L_\gamma - L_\alpha = M_\alpha = L_\delta - L$ nicht
genau genug durch die Beobachtungen erfüllt war. Nach Herrn
Sommerfelds Theorie wird nahe gelegt α' , den lichtschwachen
Begleiter von α , an Stelle von α zu setzen; jedenfalls wird
dann die obige Beziehung am Pt-Spektrum gut wiedergegeben,
wie folgende Frequenzmessungen $\left(\frac{1}{\lambda} \cdot 10^4\right)$ zeigen:

$$\begin{array}{ll} L_\gamma = 910 & L_\delta = 1046 \\ L_{\alpha'} = 758 & L_\beta = 895 \\ M_\alpha = 152 & M_\alpha = 151 \end{array}$$

Weniger gut bestätigt sich folgende Frequenzgleichung für
die N -Serie: $L_{A_1} - L_\gamma = L_{A_2} - L_\delta = N_A$

$$\begin{array}{ll} L_{A_1} = 933 & L_{A_2} = 1077 \\ L_\gamma = 910 & L_\delta = 1046 \\ N_A = 23 & N_A = 31 \end{array}$$

Entsprechend finden wir für die L -Serie am Wolfram und
Tantal nach unseren Messungen:

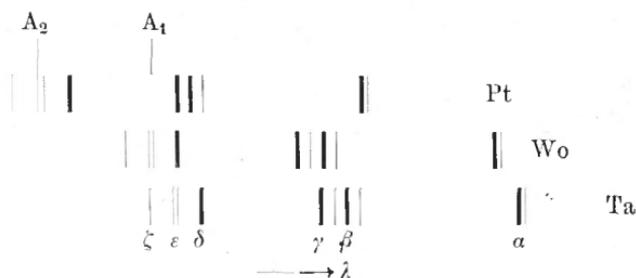
Wolfram		Tantal	
$L_\gamma = 808$	$L_\delta = 913$	$L_\gamma = 755$	$L_\delta = 880$
$L_{\alpha'} = 680$	$L_\beta = 785$	$L_{\alpha'} = 653$	$L_\beta = 780$
$M_\alpha = 128$	$M_\alpha = 128$	$M_\alpha = 102$	$M_\alpha = 100$

III. Vergleich der L -Serie von Pt, Wo und Ta.

Ta und Wo zeigten als Atommachbarn ein einander selbst
im feinen Detail sehr ähnliches Spektrum, vgl. Figur; Pt zeigte
in der $\beta\gamma$ -Gruppe dagegen schon deutliche — durch die Sommer-
feldsche Beziehung $\frac{A_\gamma}{(Z-1)^4} = \text{konst.}^1)$ verständliche — Unter-
schiede. Dagegen erweist der Vergleich der 3 Spektren, daß

¹⁾ Vgl. diese Berichte 1915, p. 493.

die Liniengruppe $\delta \varepsilon \zeta$ mit dem markanten feinen Duplett ε bei allen 3 Elementen wiederkehrt und daß sie daher reelle gesetzmäßige Serienlinien sind.



Mit dieser Feststellung der ζ -Linie als reeller L -Serienlinie ist die Ungültigkeit des Stokesschen Gesetzes für die ζ -Linie (vielleicht auch für die kurzwelligere ε -Linie) beim Pt (vgl. Annalen d. Phys., l. c., p. 887) erwiesen. Denn die kurzwelligere der beiden L -Absorptionsbandkanten A_2 (vgl. Fig.) hat eine geringere Frequenz als die ζ -Linie. Dieser Folgerung kann man entgehen durch die Annahme, daß die ζ -Linie durch eine höherfrequente Absorption — in der K -Serie? — erregt wird.

Beim Pt fallen A_2 und A_1 sehr nahe auf Emissionslinien; auch für diese ist daher obige Frequenzgleichung erfüllt:

$$L_{A_2} - L_{A_1} = L_\delta - L_\gamma = L_\beta - L_{\alpha'}$$

Diese Linien würden dem Übergang des Elektrons vom O -Ring zum L -Ring entsprechen.

München, physikal. Institut d. Univ. Anfang März 1916.

Bemerkung bei der Korrektur. Auf den Spektren der L -Serie des Pt und Ta zeigte sich eine mittelstarke Linie jenseits α im langwelligen Gebiete von der Wellenlänge $\lambda = 1,50 \cdot 10^{-8}$ (Pt) und $1,73 \cdot 10^{-8}$ cm (Ta). Ihre Einordnung in die Bohr-Moseleyschen wasserstoffähnlichen Serien begegnet Schwierigkeiten. Diese Linie hat einen diffusen Charakter; vielleicht ist sie ein Duplett; dann wäre der Abstand der Komponenten auf ca. $\frac{1}{3}$ von dem der $K\alpha$ - und α' -Linie beim Cu zu schätzen.