Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

K. B. Akademie der Wissenschaften

zu München

1914. Heft III
November- und Dezembersitzung

München 1914
Verlag der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften
in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)

Spektraluntersuchungen an Röntgenstrahlen.

Von **Ernst Wagner**

nach Versuchen gemeinsam mit Joh. Brentano.

Mit 2 Tafeln.

Vorgelegt von Röntgen in der Sitzung am 7. November 1914.

Die photographischen Spektralaufnahmen, wie sie in besonders vollendeter Weise M. de Broglie[1]) erhielt, zeigen, neben den Fluoreszenzlinien des Antikathodenmetalles, im Bereich der kurzen Wellen zwei merkwürdige, kontinuierliche Banden mit scharf nach den langen Wellen hin begrenzten Bandkanten. Ihr im allgemeinen kontinuierliches Auftreten ist zweifellos dem kontinuierlichen (Brems-) Spektrum der Röntgenstrahlen zuzuschreiben[2]), die besondere Struktur der Banden jedoch deutet auf eine Eigenschaft der empfindlichen Schicht hin, zumal die Banden ihren spektralen Platz behalten trotz Änderung des Antikathodenmetalles. Die Herren Bragg und Siegbahn[3])

[1]) Journ. de phys. 1914, févr. et avril.

[2]) Herr H. Seemann veröffentlicht soeben Versuche (Phys. Ztschr. XV, p. 749, 1914), auf Grund deren er die kontinuierlichen Banden im Platinspektrum im wesentlichen in ein Linienspektrum aufgelöst zu haben meint. Es ist mir indessen kaum zweifelhaft, daß die bekannte fehlerhafte Struktur der Steinsalzkristalle in Verbindung mit der von Seemann verwandten Methode des feststehenden Kristalles diese „Spektrallinien" hervorgebracht hat, während andererseits Strukturfehler des Kristalles gerade bei der von uns angewandten Methode des drehenden Kristalles fast unschädlich gemacht werden. In der Tat lösten wir wirkliche Dupletts von solcher Ordnung der Feinheit noch auf, wie die von Seemann fälschlich erhaltenen.

[3]) C. R. 158, p. 1494, 1914.

haben in diesem Sinne vermutet, daß die zwei Banden dem Silber und Brom der empfindlichen Schicht zuzuschreiben seien.

Im folgenden sind Versuche mitgeteilt, die diese Vermutung bestätigen, sowie sich daran anschließende über Absorptionsspektren von Metallen; endlich ist eine einfache Beziehung zwischen dem Absorptions- und Emissionsspektrum gewonnen worden.

§ 1. Zur Erzeugung des Spektrums stand uns ein in der Institutswerkstätte nach der bewährten Methode von J. Herweg[1]) und de Broglie[2]) konstruierter exakter Apparat zur Verfügung, der eine im Winkelmaß gleichmäßig fortschreitende Hin- und Herschwenkung des Kristalles mittels zweifacher Schneckenübersetzung erlaubte.

Der Antrieb erfolgte mit Elektromotor; die Umkehrung des Drehsinnes bewirkte ein elektrischer Umschalter und geeignet angebrachte Kontakte. Der Schwenkungsbereich des Kristalles, d. i. der gewünschte spektrale Bezirk, konnte durch Verstellung der erwähnten Kontakte den Versuchszwecken angepaßt werden. Die Dauer einer Hin- resp. Herschwenkung über ca. 10° betrug nur ca. 1 min.

Der verstellbare Bleispalt (meist 0,4 mm geöffnet) stand 12 cm von der Drehachse entfernt, in der die „reflektierende" Fläche des ausgewählten Steinsalzspaltstückes (2 × 2 cm) lag. Ein zweiter weiterer Spalt stand 7 cm vom ersten entfernt in der Richtung nach der Drehachse. Die Kassette konnte variabel aufgestellt werden, so daß die empfindliche Schicht im mittleren Teil des exponierten Spektrums ebenfalls die Entfernung von ca. 12 cm von der Drehachse hatte und annähernd senkrecht zu den Strahlen verlief, die den mittleren Spektralteil erzeugen.

Als Röhre wurde eine Intensivröhre von E. Gundelach mit Wolframantikathode benutzt; sie wurde betrieben mit dem sogenannten Idealapparat (Hochspannungsgleichrichter) von Reiniger, Gebbert und Schall, in den meisten Fällen mit 4—5 Milliampère.

[1]) Bericht d. Deutschen Physik. Ges. 1914, p. 73.
[2]) C. R. 1913. Journ. de phys. IV, 1914, p. 102.

Die Einstellung des Brennfleckes auf der Antikathode in die Richtung: Drehachse—Spalt kann leicht mit Hilfe eines Leuchtschirmes geschehen.

§ 2. Zur Orientierung ist auf Fig. 1 ein so erhaltenes Spektrum nach ca. 7 Stunden Expositionsdauer wiedergegeben bei weicher Röhre.

O ist der überstrahlte Treffpunkt der primären Strahlen; von hier aus erstreckt sich das Spektrum im Sinne von Null an wachsender Wellenlängen über die zwei kontinuierlichen Banden mit den Kanten A und B zu den langen Wellen des Wolfram (mit Verunreinigungen?) -Linienspektrums, das nur zum Teil auf die Platte kam.

Von A bis B sind es ca. 0,36 $\mathring{A}$. Die obere Hälfte des Spektrums war durch ein 1,4 mm dickes Aluminiumblech abgedeckt, das einen Zentimeter vor der Platte stand. Man bemerkt sehr deutlich die kräftige Absorptionswirkung des Aluminiums im Gebiet der längeren Wellen, so daß die Linien und die Bandkante B völlig verschwunden sind, während die harte kontinuierliche Strahlung der A-Bande noch durchdringt. Dieser Absorptionsversuch bringt ferner noch den für die Ausmessung der Wellenlängen wichtigen Nachweis, daß die Strahlung der schwachen Bandkante A_1 deutlich erheblich härter ist als die der kräftigen Kante B daneben; denn diese ist völlig, jene relativ wenig absorbiert. Zweifellos ist A_1 die zweite Ordnung von A, da auch die hierfür nötige Beziehung: OA angenähert $= \frac{1}{2} OA_1$ gut erfüllt ist (vgl. unten die Wellenlängenberechnung). In A (resp. A_1) haben wir die hypothetische Silberwirkung, in B die Bromwirkung zu sehen.

§ 3. Wenn diese Vermutung richtig ist, so war zu erwarten, daß ein passendes Metall, statt in der empfindlichen Schicht anwesend zu sein, eine ähnliche Bande erzeugen werde, wenn es sehr dicht etwa als Folie auf der empfindlichen Schicht liegt. Damit aber keine Absorptionsnebenwirkung der Folie störte, wurde die photographische Platte umgekehrt, so daß die Schicht durch das Glas hindurch exponiert wurde.

Dicht auf die Schicht waren zwei Lagen im ganzen 0,03 mm dicke, reine Zinnfolie glatt aufgedrückt. Fig. 2 zeigt die Aufnahme: man erkennt in der Tat neben der Silberbandkante A das Auftreten einer neuen „Zinnbande“ C, deren Kante ein wenig nach den kurzen Wellen verschoben ist und die in ihrem ganzen Verlauf (Bandkante im langwelligen Bereich der Bande) ein völliges Analogon zu den zwei der empfindlichen Schicht eigentümlichen Banden zu bilden scheint.

Das Spektrum I auf Fig. 2 zeigt im Vergleich mit Spektrum I auf Fig. 1 eine starke Absorption der längeren Wellen, was offenbar eine Folge der Absorption in der 1,5 mm dicken Glasplatte ist. Übrigens war auch im Versuch auf Fig. 2 die Hälfte II des Spektrums mit 1,4 mm dickem Aluminium abgedeckt gewesen.

§ 4. Rührt die Zinnbande her von ausgelösten sekundären Röntgenstrahlen oder von Elektronenstrahlen? Zur Entscheidung dieser Frage wurde in der vorigen Versuchsanordnung zwischen die empfindliche Schicht und die Zinnfolie ein dünnes Aluminiumblech gebracht, das so dick gewählt wurde (0,1 mm), daß Elektronenstrahlen es nicht, Röntgenstrahlen es leicht durchdringen konnten. Zum schärferen und unmittelbaren Vergleich der Wirksamkeit des Aluminiums war aus dem Aluminiumblech ein schmales Fenster längs einer Hälfte des Spektrums (bei F Fig. 3) herausgeschnitten.

Da die so gewonnene Aufnahme (Fig. 3) keine Schwächung der Zinnbande C hinter dem Aluminium bemerken läßt, so muß dieselbe verursacht sein durch die starke sekundäre oder fluoreszierende Röntgenstrahlung, die im Zinn durch die spektral zerlegten Primärstrahlen ausgelöst wird. Aus den Versuchen Ch. Barklas[1]), ganz direkt aber aus den jüngsten Experimenten M. de Broglies[2]) mittels Kristallspektralanalyse wissen wir, daß die durch Röntgenstrahlen (gleichwie durch Kathodenstrahlen) in den Metallen erregte Fluoreszenzstrahlung nur eine einzige

[1]) Ch. Barkla, Phil. Mag. und Starks Jahrbuch 5.
[2]) M. de Broglie, C. R. 25. Mai und 15. Juni 1914, p. 1785.

(resp. einige wenige) homogene Wellenlängen besitzt. Daß die „Zinnbande" sich gleichwohl über einen spektralen Bereich erstreckt, ist natürlich darin begründet, daß dieser Bereich lediglich den spektralen Anregungsbereich zur monochromatischen Fluoreszenzstrahlung darstellt. Wie man erkennt — und wie nach Barkla[1]) bekannt —, setzt die Erregung der Fluoreszenz plötzlich und mit maximaler Stärke bei der längsten Wellenlänge jenes Bereiches ein (sie sei benannt die „charakteristische Erregungswellenlänge"), und es scheint sich die Erregungsfähigkeit mit kürzeren Wellen immer mehr zu verlieren.

§ 5. Bemerkenswert ist die große Intensität der erregten Zinnstrahlung im Vergleich zu der sie erregenden Primärstrahlung (vgl. Fig. 2), soweit sich ein Intensitätsvergleich aus den Schwärzungen beurteilen läßt, was wegen der Verschiedenheit der Wellenlängen nicht ohne weiteres erlaubt ist. Bedenkt man, daß nur die Hälfte der Zinnstrahlung die empfindliche Schicht trifft, so scheint die Zinnstrahlung an der Bandkante von der Größenordnung der erregenden selbst zu sein.

Aus Energiegründen muß daher die Primärstrahlung eine sehr erhebliche Absorption im Zinn erleiden, und zwar muß dieselbe den gleichen spektralen Intensitätsverlauf zeigen wie die Emission der Fluoreszenzbande. Dieser aus Barklas und Sadlers Versuchen[2]) wohlbekannte Zusammenhang der beiden Erscheinungen tritt sehr anschaulich zutage, wenn man die Fluoreszenzbande *C* des Zinns auf Fig. 2 vergleicht mit dem Resultat eines auf Fig. 4 vorliegenden Absorptionsversuches an Zinnfolie, die in zwei verschiedenen Dicken (0,015 u. 0,04 mm) längs des Spektrums und in einigen Zentimetern Abstand vor der empfindlichen Schicht stand. Besonders markant ist die identische spektrale Lage der Bandkanten der Fluoreszenzemission *C* auf Fig. 2 und der Absorption *C* auf Fig. 4, aber auch der gesamte Intensitätsverlauf der Banden ist völlig gleich. Man kann aus diesem Sachverhalt experimentellen Nutzen

[1]) Ch. Barkla und Sadler, Phil. Mag. 17, p. 739.
[2]) Barkla, Starks Jahrbuch 1910, p. 12.

ziehen; wenn es sich etwa um Aufsuchung der Bandkante der Absorption handelt, kann die Methode der Fluoreszensemission z. B. da zum Ziel führen, wo sich dünne Absorptionsschichten nicht herstellen lassen.

§ 6. Auf Grund der Erfahrungen am Zinn konnte durch einen einfachen Absorptionsversuch nachgewiesen werden, daß die hypothetische Silberbande *A* wirklich dem Silber in der empfindlichen Schicht zuzuschreiben ist. Es wurde eine 0,013 mm dicke, schmale Folie reinen Silbers längs der Hälfte des Spektrums einen Zentimeter vor der photographischen Platte zur Absorption angebracht. Fig. 5 zeigt das Ergebnis; *a* ist das Absorptionsspektrum, *b* ist das normale Vergleichsspektrum. Man erkennt, daß auf dem Absorptionsspektrum die charakteristische Silberbandkante fast ganz verschwunden ist, indem die selektive Absorption im Silber außen genau am gleichen spektralen Ort gerade die umgekehrte photographische Wirkung ausgeübt hat wie die selektiv-verstärkende des Silbers innerhalb der Schicht. Man vergleiche die nicht selektiv absorbierende Wirkung des Aluminiums auf Fig. 1.

Ein Versuch von derselben Beweiskraft wie der eben am Silber mitgeteilte, ist uns am Brom vorerst noch nicht völlig gelungen. Die aus *BrK* in feinster Zerteilung hergestellte Absorptionsschicht war leider zu schwach absorbierend ausgefallen, so daß nur mit Wahrscheinlichkeit aus dem Versuch die Bande *B* (Fig. 1) als eine Bromwirkung zu folgern ist. Definitive Versuche sind beabsichtigt, wenn auch nach den unten mitgeteilten einfachen und strengen spektralen Gesetzmäßigkeiten nicht an einer wirklichen Bromwirkung gezweifelt werden kann.

§ 7. Die Einwirkung der Röntgenstrahlen auf die photographische Schicht beruht hiernach im Gebiete der meistens verwandten kürzeren Wellen (so auf fast allen Laue-Photogrammen etc.) auf der höchst eigenartigen Fluoreszenz der *Ag*- resp. *Br*-Atome, die eine sehr erhöhte Empfindlichkeit (Sensibilisierung) bedingen. Die Schwärzung im kontinuierlichen Spektrum stellt infolgedessen auch nicht annähernd den

wahren Intensitätsverlauf des Spektrums der Röntgenstrahlen dar. Ob die von Bragg[1]) und Moseley und Darwin[2]) verwandte Ionisationsmethode, besonders in der angewandten Form der Verwendung schwerer Gase, nicht dieselbe selektive Fluoreszenzsensibilisation enthält, möchte ich für nicht unwahrscheinlich halten.

Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß eine am gewünschten spektralen Ort zu erreichende künstliche Sensibilisierung nach unseren Versuchen eine leicht zu lösende Aufgabe sein muß.

§ 8. Das Stokessche Gesetz der Fluoreszenz sagt aus, daß der die Fluoreszenzstrahlung anregende resp. hierbei absorbierte primäre Spektralbereich stets kurzwelliger sei als die erregte Fluoreszenzstrahlung selbst. Nach Barkla[3]) hat sich dies Gesetz qualitativ überall auf dem Gebiet der X-Strahlung bewährt, indem der absorbierte Spektralbereich mit Einschluß der Bandkante stets ein wenig härter gefunden wurde als die erregte Fluoreszenzstrahlung. Eine quantitative Fassung des Vorganges gelingt, wenn als Absorptionswellenlänge λ_a die allein scharf zu messende und wohl auch für den physikalischen Vorgang charakteristische Wellenlänge der Bandkante eingeführt wird. Diese kann aus obigen Versuchen für Zinn, Silber und Brom gefunden werden. Die Fluoreszenzlinien λ_e sind[4]) sehr vollständig gemessen und durch eine sich über alle Elemente erstreckende, sehr einfache, innere Gesetzmäßigkeit verbunden. Es empfiehlt sich, die stärkste der Fluoreszenzlinien: die α-Linie der K-Serie, in Vergleich mit λ_a desselben Elementes zu bringen.

Der Weg, die Wellenlängen λ_a genau aus dem Plattenort und der Geometrie des Strahlenganges zu finden, war ermög-

[1]) Bragg, Proc. Roy. Soc. 88, p. 428.

[2]) Vgl. insbesonders den Verlauf des kontinuierlichen Spektrums, p. 219, Phil. Mag. 1913, Band 26.

[3]) Ch. Barkla, Phil. Mag. 16, p. 550.

[4]) Von Moseley, Phil. Mag., April 1914, Tafel p. 709.

licht im wesentlichen durch das glückliche Auftreten der Silberbandkante noch in zweiter Ordnung. Fig. 6 zeigt den Strahlengang etc. Die Primärstrahlen fallen auf den Kristall in O, sie treffen in A die Platte, die in Richtung AD steht, wo $\alpha = 84^0\,10'$ am Apparat gemessen war. AO war $= 120$ mm. In C liege die Silberbandkante erster, in D zweiter Ordnung. CD ist genau meßbar $= 21{,}6$ mm. Es muß nun aus diesen Daten der Winkel $AOC = 2\varphi_1$ gefunden werden: der doppelte streifende Einfallswinkel der Röntgenstrahlen auf die Kristallfläche, woraus dann folgt: $\lambda_a = 2d \cdot \sin\varphi_1$, wo d der Abstand benachbarter, reflektierender Elementarschichten im Kristall (NaCl) ist, nach Moseley $= 2{,}81.10^{-8}$ cm. Die Auffindung des Wertes von φ_1 unter Benutzung der zwei Relationen:

$$\lambda_a = 2d\sin\varphi_1$$

und

$$2\lambda_a = 2d\sin\varphi_2$$

gelingt am schnellsten durch probeweises Einsetzen von annähernd vorher bekannten Werten von φ_1 in die Gleichung:

$$\frac{CD}{OA} = \frac{\sin 2\varphi_2}{\sin(\alpha + 2\varphi_2)} - \frac{\sin 2\varphi_1}{\sin(\alpha + 2\varphi_1)}$$

und wurde ermittelt als $5^0\,0' = \varphi_1$. Hieraus folgt für den (nicht auf der Platte meßbaren) Punkt A: $AC = 20{,}8$ mm.

Für das Silber folgt daraus:

$$\lambda_a = 0{,}490.10^{-8}\text{ cm}$$

und nach Moseley:

$$\lambda_e = 0{,}560.10^{-8}\text{ cm}.$$

Indem nun der Abstand der Zinnbandkante von der benachbarten Silberbandkante $= 2{,}7$ mm gemessen wurde, folgt mit Hilfe des bekannten $AC = 20{,}8$ mm leicht:

$$\lambda_a = 0{,}425.10^{-8}\text{ cm}$$

und nach Moseley (extrapoliert):

$$\lambda_e = 0{,}488.10^{-8}\text{ cm}.$$

Für Brom wurde der Abstand der Bandkante von Br zum Ag gefunden $= 19{,}2$ mm.

Hieraus ergibt sich für Brom:

$$\lambda_a = 0{,}926.10^{-8} \text{ cm}.$$

Nach Moseley intrapoliert:

$$\lambda^e = 1{,}06.10^{-8} \text{ cm}.$$

Bilden wir das Verhältnis $\frac{\lambda_e}{\lambda_a}$ für die drei Stoffe, so finden wir für:

Ag	1,143
Sn	1,148
Br	1,145.

Wir haben hier eine überraschend exakte, quantitative Stokessche Beziehung gewonnen, die wir so formulieren können: Beim Vorgang der Fluoreszenz ist der Stokessche Sprung in den Wellenlängen der Absorption und Emission für alle Stoffe von derselben relativen Größe.

Der numerische Wert für $\frac{\lambda_e}{\lambda_a}$ kann auf einige Prozent falsch sein, da der Abstand OA nicht sehr genau bestimmt war, die Übereinstimmung dagegen der 3 obigen Werte wird hiervon nicht berührt. Trägt man die Werte der λ_a in die Tafel p. 709 von Moseley ein, so erhält man eine annähernd gerade Linie, die die genaue Fortsetzung der nur zum Teil beobachteten β-Linie der K-Serie darzustellen scheint. Es erhebt sich hier die Frage, ob diese β-Emission vielleicht nur unter Anregung durch Kathodenstrahlen wie bei Moseley stattfindet, dagegen fehlt — wegen der Stokesschen Regel — unter Anregung mit X-Strahlen?

Eine zweite Frage erhebt sich: ob nicht auch der L-Serienemission eine eigene, in spektraler Nachbarschaft liegende Absorptionsstelle entspricht[1]). An Gold haben wir deshalb

[1]) Dies ist nach C. Chapman, Proc. Roy. Soc. 88, p. 24 und Barkla und Collier, Phil. Mag. 23, p. 990 tatsächlich der Fall.

einen Absorptionsversuch angestellt, der jedoch nicht mit Sicherheit diese Frage entscheiden läßt. In Hinsicht auf diese Frage mag folgende Beziehung — mit allem Vorbehalt — erwähnt sein: Stellt man sich auf den für die formale Erklärung der Stokesschen Fluoreszenzregel[1]) erfolgreichen Standpunkt der Quantentheorie, wonach das Energiequantum der Schwingungen proportional ihrer Frequenz wächst, so ist das Absorptionsquantum $e_a = \frac{h}{\lambda_a}$[2]) also größer als das Emissionsquantum der K-Serie $e_e = \frac{h}{\lambda_e}$, wie wir fanden. Fragt man nun, welche Wellenlänge λ_x kann von dem Rest der durch die Fluoreszenz der K-Linie nicht ganz verbrauchten Absorptionsenergie $(e_a - e_e)$ quantengemäß noch emittiert werden, so finden wir:

$$\frac{1}{\lambda_a} = \frac{1}{\lambda_x} + \frac{1}{\lambda_e}.$$

λ_x findet sich gerade gleich der Wellenlänge der α-Linie der L-Serie nach Moseley (auf 1%).

Hiernach würde die Gesamtenergie der Ausstrahlung in den zwei Fluoreszenzserien gerade restlos gespeist sein von der Absorptionsenergie.

Bei der experimentellen Durchführung obiger Versuche habe ich mich der wertvollen und geschickten Hilfe von Herrn Dr. Joh. Brentano zu erfreuen gehabt, wofür ich ihm hier meinen aufrichtigen Dank abstatten möchte.

Herrn Geheimrat Röntgen möchte ich meinen warmen Dank aussprechen für sein Interesse an diesen Untersuchungen, sowie für die Unterstützung mit reichen Mitteln des Institutes.

München, Physikal. Institut der Universität.
Ende Juli 1914.

---

[1]) Vgl. A. Einstein, Ann. d. Phys. 1905, 17.

[2]) h ist die Plancksche Konstante.

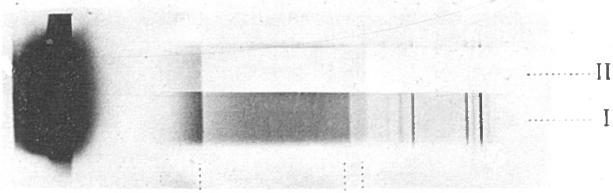

Fig. 1.

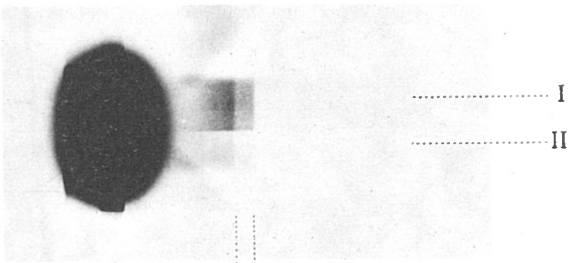

Fig. 2.

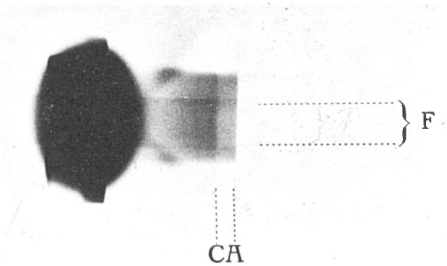

Fig. 3.

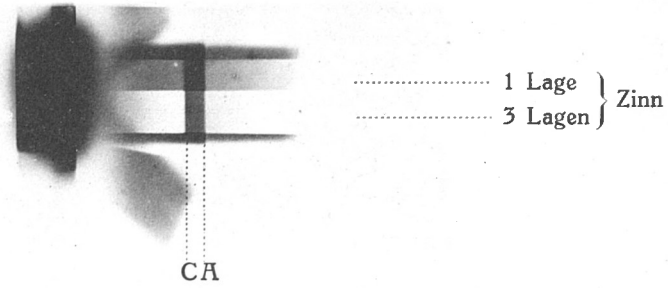

Fig. 4.

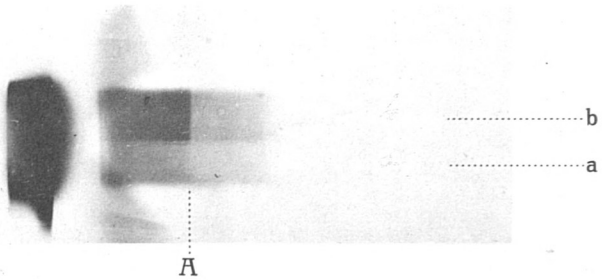

Fig. 5.

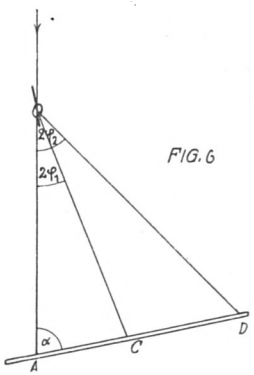

FIG. 6