Zur Kenntnis des Röntgenabsorptionsspektrums von Chlor.

Von Axel E. Lindh.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1921.)

Bei seinen im hiesigen Institut ausgeführten Untersuchungen über das Röntgenabsorptionsspektrum verschiedener allotroper Modifikationen des Phosphors wie auch von Phosphor in den Verbindungen Ammoniumphosphat und Phosphorsäure (P_2O_5) hat Bergengren¹⁾ gefunden, daß die Absorptionsgrenze des schwarzen Phosphors im Verhältnis zu der Absorptionsgrenze von Phosphor in Ammoniumphosphat und Phosphorsäure nach längeren Wellenlängen verschoben ist. In diesem Zusammenhange ist es von großem Interesse zu erfahren, ob man nicht auch in der Lage der Absorptionsgrenzen verschiedener Elemente einen Einfluß der chemischen Verbindung, welche das Element eingeht oder der verschiedenen Valenzen eines Elements feststellen kann. Auf Anregung von Herrn Prof. M. Siegbahn bin ich seit einiger Zeit mit Untersuchungen letztgenannter Art sowohl in der *K*- wie auch in der *L*-Reihe beschäftigt. Die vorliegende Mitteilung enthält einen kurzen Bericht über die Resultate, die ich bisher bei den Untersuchungen von Chlor erhalten habe.

Bei den Untersuchungen habe ich verschiedene Röhrentypen untersucht, um eine solche zu finden, mit der man die für Absorptionenaufnahmen gewöhnlich lange Expositionszeit vermindern konnte. Die hier abgebildete Metallröntgenröhre mit Glühkathode (Fig. 1) hat sich in dieser Hinsicht als sehr gut erwiesen. Die Röhre ist nach Angabe von Herrn Prof. Siegbahn im hiesigen Institut angefertigt. Der Röhrenkörper besteht aus Messing²⁾ und hat die Form eines Würfels mit einer Kantenlänge von 5 cm. An den Röhrenkörper, der so ausgebohrt ist, wie man aus der Figur sieht, sind zwei konusförmige Schliffe *A* und *B* gelötet, die zum Festhalten des Antikathodenhalters *C* bzw. Kathodenhalters *D* dienen. Der letztere besteht aus Glas, so daß also die Kathode vom Röhrenkörper isoliert wird. Der Antikathodenhalter ist aus Messing gefertigt und steht mit dem Röhrenkörper in leitender Verbindung. Während des Betriebes wurde

¹⁾ ZS. f. Phys. 3, 247, 1920.

²⁾ Rotguß kann ebensogut verwendet werden.

der Röhrenkörper geerdet. Als Antikathodenmaterial habe ich Wolfram benutzt, das in Form einer kleinen Platte *W* von dem kupfernen Stück *E* eingefast war. Bei *F* sieht man die Glühspirale aus Wolfram und bei *H* die Richthülse. Sowohl die Kathode als auch die Antikathode sind mit Kühlung versehen. Auch der Röhrenkörper trägt eine Kühlvorrichtung. Diese besteht aus im Röhrenkörper ausgebohrten Kanälen, von denen in Fig. 1 zwei gestrichelt erscheinen. Durch die

Fig. 1.

Öffnung *M* steht die Röhre vermittelst eines biegsamen Tombakrohres mit der Molekularpumpe in Verbindung.

Bei *G* ist die Röhrenwand mit einem zylindrischen Kanal versehen, der zum Austritt der Röntgenstrahlung dient. Die äußere Öffnung ist mit einer kreisförmigen Platte *P* verschlossen, in welcher der Spalt *S* ($2 \times 0,1$ mm) angebracht ist. Der Abstand zwischen Spalt und Brennfleck beträgt etwa 3 cm. Durch die Röhre *V* wird die Verbindung zwischen Röntgenröhre und Vakuumspektrograph ver-

mittelt. Die Öffnung der Röhre ist mit einer Platte P_1 mit großer Spaltöffnung geschlossen. Mit Hilfe der an der Röhre angelöteten Metallplatte L kann man mit den Schrauben K die Röntgenröhre und den Vakuumspektrographen verbinden. Als Spaltbedeckung habe ich mit Erythrosin gefärbte Goldschlägerhaut¹⁾ verwendet. Der benutzte Vakuumspektrograph hatte zwischen Kristall und Platte einen Abstand von 118,50 mm. Als Gitter habe ich einen Gipskristall ($\log 2d = 1,18056 - 8$) verwendet.

Zum Betrieb der Röntgenröhre habe ich dasselbe Hochspannungsaggregat benutzt, welches früher von Stenström²⁾ beschrieben worden ist. Doch habe ich keine besondere Stromquelle für den Heizstrom benutzt, sondern diesen Strom durch eine Nebenschlußleitung von dem Einankerumformer abgenommen. Durch einen Transformator wurde dann dieser Wechselstrom zu niedriger, geeigneter Spannung transformiert.

Neben freiem Chlorgas habe ich bisher die folgenden Chlorverbindungen untersucht: LiCl , NaCl , KCl , KClO_3 , KClO_4 , ThCl_4 ,

Fig. 2.

$(\text{H}_4\text{N})_2\text{SnCl}_6$ und $(\text{Cr}[\text{H}_2\text{O}]_4\text{Cl}_2)\text{Cl}$. Die von mir benutzte Versuchsmethodik ist im Prinzip dieselbe wie die von Fricke³⁾. Bei der Aufnahme von freiem Chlorgas wurde das in Fig. 2 abgebildete Absorptionsgefäß benutzt. Es besteht aus einem Glaszylinder, in dessen beiden Enden zwei durchbohrte zylindrische Kohlenstücke C festgekittet sind. Die freien Teile dieser sind mit Messingmänteln M umgeben, an welche die Deckel D geschraubt werden können. Das Gefäß wurde mit freiem Chlorgas (aus CaCl_2O hergestellt) gefüllt, die beiden Enden der Röhre mit Goldschlägerhaut verschlossen und dann diese mit den Deckeln festgespannt. Während der Exposition wurde das Gefäß in der Röhre V (Fig. 1) angebracht. Die Absorptionsschichten wurden so hergestellt, daß schwarzes Seidenpapier mit der feingepulverten Substanz eingerieben wurde, oder auch so, daß das Papier in eine Lösung der betreffenden Substanz getaucht und dann schnell getrocknet wurde, um nicht zu große Kristallstückchen

¹⁾ ZS. f. Phys. 1, 440, 1920.

²⁾ Ann. d. Phys. (4) 57, 347, 1918.

³⁾ Phys. Rev. 16, 202, 1920.

in die Schicht zu bekommen. Die Absorptionsschichten wurden während der Exposition zwischen Spalt und Kristall angebracht.

Die Expositionszeit betrug im allgemeinen bei einer Stromstärke von 70 bis 60 Milliamp. 3,5 bis 4,5 Stunden, nach welcher Zeit man eine gut definierbare Absorptionskante erhielt. In bezug auf die Spannung muß man sehr vorsichtig sein, daß sie nicht zu hoch steigt, um nicht Spektren von höheren Ordnungen zu bekommen. Bei den Aufnahmen der Chlorkante wurde darauf geachtet, daß die Spannung nicht weit über das Doppelte der Erregungsspannung stieg. Als Referenzlinien wurden die $K\alpha$ - und $K\beta_1$ -Linien des Vanadins in zweiter Ordnung benutzt. Um noch ein Beispiel der Brauchbarkeit der Röntgenröhre zu geben, mag erwähnt werden, daß die $K\beta_1$ -Linie in zweiter Ordnung nach nur 10 Minuten Exposition bei einer Spannung von 15 Kilovolt und etwa 16 Milliamp. sehr scharf und kräftig auf der Platte hervortrat.

Das Ausmessen der Platten wurde mittels Photometrierung ausgeführt in derselben Weise, wie vorher von Stenström (l.c.) und Fricke (l.c.) beschrieben worden ist. Die jetzige Photometrierungsanordnung des Instituts weicht jedoch in vieler Hinsicht von der früheren ab und wird unten näher beschrieben.

Bei einer Vergleichung der erhaltenen Platten zeigte sich, daß der Abstand Absorptionskante-Referenzlinie bei den Aufnahmen von Chlor aus den Verbindungen $KClO_3$ und $KClO_4$ etwas größer war als bei den übrigen. Die Absorptionskanten waren also nach kleineren Wellenlängen verschoben, derart, daß die Verschiebung bei $KClO_4$ am größten war. Um mich davon zu überzeugen, daß dies nicht von Versuchsfehlern herrühren könnte, nahm ich zwei Kontrollplatten in solcher Weise auf, daß ich auf der Platte gleichzeitig die drei Absorptionskanten des Chlors in den Verbindungen KCl , $KClO_3$ und $KClO_4$ bekam. Für jede Aufnahme wurden neue Absorptionsschichten hergestellt. Die Aufnahme der drei Schichten geschah so, daß drei schmale Papierstreifen mit den betreffenden Substanzen in einem kleinen Rahmen vertikal übereinander festgespannt und der Rahmen in einem Abstände von etwa 1 cm vor der Platte angebracht wurde. Es ergab sich nach dem Entwickeln, daß die auf den vorher exponierten Platten beobachtete Differenz auch hier sehr deutlich hervortrat. Fig. 3 zeigt in vergrößertem Maße eine der zwei erwähnten Kontrollaufnahmen. Die drei Kanten liegen in der Reihenfolge von oben nach unten KCl , $KClO_3$ und $KClO_4$. Man sieht auch die von Fricke (l.c.) beschriebene Feinstruktur der Kanten. Bei dem Ausmessen sämtlicher Platten habe ich für einwertiges Chlor innerhalb

der Fehlergrenzen keine Abweichungen der von Fricke (l.c.) bestimmten Wellenlänge ($\lambda = 4,384 \text{ \AA-E.}$) für die Absorptionskante des Chlors in der Verbindung NaCl finden können. Die Meßfehler betragen etwa $\pm 1 \text{ X-E.}$ Die Differenz zwischen der oben erwähnten Wellenlänge und der Wellenlänge der Absorptionskante des fünf- bzw. siebenwertigen Chlors betrug 7 bzw. 11 X-E.¹⁾ Berechnet man mit Hilfe der Einsteinschen Relation $h\nu = e \cdot V \Delta V$, so erhält man für das fünf- und siebenwertige Chlor 4,5 bzw. 7,0 Volt, wenn man

Fig. 3.

V für Cl in NaCl als Normal nimmt. Ob Chlor in dieser Hinsicht eine Ausnahmestellung einnimmt oder nicht, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Die Photometrierungsanordnung. Die Photometrierungsanordnung, die gegenwärtig hier im Institut benutzt wird, ist, was die Hauptteile betrifft, dieselbe, welche von Siegbahn²⁾ konstruiert und beschrieben worden ist. Zurzeit wird jedoch ein anderes Prinzip für die Registrierung benutzt und einige Veränderungen, die auch von Siegbahn stammen, an den zugehörigen Apparaten gemacht.

Das gegenwärtig benutzte Prinzip ist in der Hauptsache das folgende: Mit Hilfe eines Linsensystems wird das Bild der geraden Glühspirale einer Lampe auf die zu photometrierende Platte gebracht. Ein zweites Linsensystem gibt ein Bild von den zu photometrierenden Teilen der Platte, welches auf eine Thermosäule (von Kipp und

¹⁾ In einer vorläufigen Mitteilung (C. R. 172, 1175, 1921) habe ich diese Werte näherungsweise als 6 bzw. 12 X-E. angegeben.

²⁾ Ann. d. Phys. (4) 42, 689, 1913.

Zonen) geworfen wird. Die Thermosäule steht in Verbindung mit einem aperiodischen Drehspulgalvanometer. Die Platte wird mit dem Schlitten einer Teilmaschine fortbewegt, gleichzeitig bewegt sich die Registriertrommel, und die Galvanometerausschläge werden mit Hilfe einer Einfadenlampe und einer vor der Trommel sitzenden Zylinderlinse auf dem photographischen Papier der Trommel registriert. Fig. 4 gibt ein Bild der Betriebsvorrichtung der Platte und der Trommel. Man sieht hier die Teilmaschine, deren Schraube eine Ganghöhe von 0,5 mm hat. Auf dem Schlitten *S* ist der Plattenhalter *P* angebracht. Wie aus der Figur hervorgeht, kann man mittels der Schraube *S*₁ die zu photometrierende Platte auf verschiedene Höhen einstellen. Durch die Schraube *S*₂ kann die Platte auch seitwärts verschoben

Fig. 4.

werden. Fest an der Teilmaschine sitzen die Fassungen *F* für die Optik, eine an jeder Seite der Plattenhalter. Der Schlitten mit der Platte wird von einem kleinen Motor bewegt. Gleichzeitig wird die Trommel vermittelst des Stahlbandes *B*₁ in Drehbewegung versetzt. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Platte sich bewegt, wird so ausgeglichen, daß sie etwa 0,5 mm pro Minute beträgt. Dies entspricht auf der Trommel etwa 8 mm pro Minute. Das Stahlband ist bei *G* festgelötet und geht dann um die Peripherie des Rades *A*, wo sein Ende mit der Schraube *S*₃ festgeklemmt ist. Durch die Schraube *S*₄ kann das Band gespannt werden. Die Bewegungsvorrichtung der Trommel ist in Fig. 5 deutlicher zu sehen. An derselben Welle wie des Rades *A* sitzt ein anderes Rad *B*. Von diesem geht auch ein Stahlband zum Rade *C*, das mit der Trommelwelle fest verbunden ist. Rings um das Rad *D*

ist eine Schnur gelegt, an der ein Gewicht befestigt ist, um die Stahlbänder immer gleich gespannt zu halten. Aus den beiden Fig. 4 und 5

Fig. 5.

Fig. 6.

ersieht man auch, wie die Trommel gelagert ist. Die Stahlwelle W läuft in zwei Lagern, die von den Schneiden E und der Schraubenspitze H gebildet sind. Die Schrauben K hindern die Trommel, sich seitwärts zu verschieben. Die Trommel ist in einem mit Deckel ver-

sehenen, lichtdicht verschlossenen Holzkästchen eingebaut. Die oben erwähnte Zylinderlinse ist in der dem Galvanometer gegenüberstehenden Wand gefaßt. Fig. 6 gibt ein Gesamtbild der ganzen Anordnung.

Zusammenfassung. 1. Die Untersuchung des Röntgenabsorptionsspektrums des Chlors in den Verbindungen LiCl , NaCl , KCl , KClO_3 , KClO_4 , ThCl_4 , $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SnCl}_6$, $(\text{Cr}[\text{H}_2\text{O}]_4\text{Cl}_2)\text{Cl}$ und des freien Chlorgases hat ergeben, daß für einwertiges Chlor die Absorptionskante dieselbe Wellenlänge innerhalb der Fehlergrenzen besitzt. Für fünf- und siebenwertiges Chlor ist eine Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen festgestellt worden, eine Verschiebung, die für das siebenwertige Chlor am größten ist.

2. Eine für Absorptionsspektren sehr geeignete Metallröntgenröhre mit Glühkathode wird beschrieben.

3. Eine neu aufgebaute Photometrierungsanordnung für Spektralplatten wird beschrieben.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. M. Siegbahn, der mich zu dieser Untersuchung angeregt hat, danke ich herzlich für das große Interesse, das er meiner Arbeit immer bewiesen hat. Kungl. Fysiografiska Sällskapet i Lund danke ich gleichfalls verbindlichst für die finanzielle Unterstützung meiner Untersuchungen.

Lund, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1921.