photographische Platten angebracht, auf denen sich die Intensitätsverteilung der Sekundärstrahlen registrieren sollte. Gegen nicht gewollte Strahlen war die Anordnung durch Bleiwände geschützt.

Meine Erfahrungen über die Intensität der Sekundärstrahlen sagten mir, daß recht beträchtliche Expositionszeiten notwendig waren, um ein Resultat erwarten zu dürfen. Sonst wäre ja die Erscheinung längst gefunden worden, da gelegentlich des Suchens nach Doppelbrechung und Polarisation schon des öfteren Kristalle mit Röntgenstrahlen durchstrahlt worden waren. Glücklicherweise stand uns aus dem Institut für theoretische Physik ein größerer Induktor sowie eine Intensivröhre von Gundelach dank dem Entgegenkommen *Sommerfelds* zur Verfügung. Schwieriger gestaltete sich schon die Wahl eines geeigneten Kristalles. Wir glaubten anfangs, es mit einer Erscheinung der charakteristischen Sekundärstrahlung des Kristalles zu tun zu haben. Infolgedessen bewegten sich die ersten Versuche in einer ungünstigen Richtung. Die parallel zum Primärstrahl aufgestellten photographischen Platten zeigten nur wenig charakteristische Schwärzungserscheinungen. Wenn auch die Theorie der Interferenzerscheinung im Prinzip schon fertig war, so war sie doch von *Laue* noch nicht genauer durchgearbeitet; vor allen Dingen war die Form der Erscheinung noch nicht bekannt. Erst als wir auch eine Platte hinter dem Kristall aufstellten, erhielten wir nach mehrstündiger Expositionszeit das bekannte erste Photogramm der Interferenzerscheinung, das in Fig. 2 nochmals abgebildet sei. Es ist mir ein unvergeßliches Er-

lebnis, als ich spät abends ganz allein in meinem Arbeitszimmer des Institutes vor der Entwicklungsschale stand und die Spuren der abgelenkten Strahlen auf der Platte hervortreten sah. Am nächsten Tage war mein erster Gang in aller Frühe zu *P. Knipping*, um ihm die Platte zu zeigen. Wir eilten zu *Laue* und zu meinem Chef, wo die Aufnahme naturgemäß auf das lebhafteste besprochen wurde. Dank dem großen Interesse und Entgegenkommen *A. Sommerfelds* war es uns möglich, mit den reichlichen Mitteln des Institutes die Untersuchung weiter fortzusetzen. In hochherziger Weise wurde ich von meiner begonnenen Bremsstrahlenarbeit dispensiert. Auch *Röntgen* und *Groth*, die gleichfalls von den Versuchen erfahren hatten, ließen es an Unterstützungen durch Rat und Tat nicht fehlen. So wurde denn eine neue bessere Versuchsanordnung gebaut und bald zeigte uns die Durchstrahlung regulärer Kristalle in den kristallographisch ausgezeichneten Richtungen die volle Schönheit der Interferenzerscheinung in den bekannten Diagrammen. Unterdessen hatte *Laue* auch die Theorie der Erscheinung niedergeschrieben, und am 8. Juli 1912 konnte *Sommerfeld* der Münchener Akademie unsere bekannte Arbeit über Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen vorlegen, durch die die Wellennatur der Röntgenstrahlen endgültig bewiesen wurde.

Die außerordentliche Bedeutung der Laueschen Entdeckung für die Wissenschaft und Technik ist bekannt. Ganz neue Forschungsgebiete sind dadurch erschlossen worden. Ich schätze mich glücklich, daß ich einen, wenn auch bescheidenen, Teil zur Entdeckung beitragen konnte.

Zehn Jahre Röntgenspektroskopie.

Von Paul Knipping, Berlin-Dahlem.

Nun sind zehn Jahre verflossen seit dem Tage, an dem das erste Lauediagramm zum erstenmal sichere Kunde gab von zwei vorher lange umstritten gewesenen Tatsachen, von der Wellennatur des Röntgenlichtes und der geordneten Struktur der Kristalle. Zehn Jahre sind eine kurze Zeit, gemessen am Fortschritt der Wissenschaft, und der größte Teil *dieser* Spanne war nicht sonderlich dazu angetan, wissenschaftliche Arbeiten leicht zu machen. Aber trotz aller Hemmungen ist unsere Erkenntnis in Riesensprüngen vorwärts gegangen, wie es selten bei einem Wissenszweig in gleich kurzer Zeit vorkommt.

Der Lauesche Gedanke war gleichsam der Schlüssel, mit dem früher verschlossen gewesene Gebiete von weit umfassender Bedeutung, wie das des Atombaues, der Strahlung, der Spektroskopie, des Kristallbaues aufgetan wurden. Die Spektroskopie des sichtbaren, wie des ultravioletten und ultraroten Teiles beispielsweise, die vordem jahr-

zehntelang im Dunkeln tastend, eine ganz eigenartige Wissenschaft, fast jeder führenden Theorie bar, gewesen war, wurde durch die Röntgenspektroskopie im Verein mit der fast gleichzeitig bekanntgewordenen Bohrschen Theorie auf eine verständliche Grundlage gehoben. Das Atom selbst, also der Körper, welcher ein Spektrum aussendet, vor zehn Jahren noch ein Buch mit sieben Siegeln, nach einem klassischen Ausspruch „komplizierter als ein Klavier“, ist uns jetzt bis in viele kleine Einzelheiten bekannt. Heute spricht jedermann vom Atomkern und seinen Elektronenhüllen, ja sogar beginnt man, dem Kern zu Leibe zu rücken und ihn weiter zu zerlegen. (In diesem Zusammenhang soll die *Atonsche* Massenspektroskopie, obwohl nicht hierher gehörend, nicht unerwähnt bleiben.) Angesichts der wunderbaren Errungenschaften, die sich wesentlich auf die Röntgenspektroskopie aufbauen, möge es heute erlaubt sein, in kurzen

Zügen ihre Methoden, Eigentümlichkeiten und Leistungen sich zu vergegenwärtigen.

Das erste Röntgenspektroskop haben wir seinerzeit eigenhändig hergestellt. Seine wesentlichen Teile waren ein Collimator, dargestellt durch ein mit zwei feinen Lochblenden B_1, B_2 verschlossenes Rohr, das auf den Brennfleck der Antikathode A gerichtet, ein dünnes, fast paralleles Röntgenstrahlbündel auf den Kristall K fallen ließ. Der Kristall, anfangs von einer primitiven Justiervorrichtung getragen, später in exakter Weise auf einem kristallographischen Goniometer montiert, behielt während der Exposition seine Stellung bei. Die (wesentliche) Aufnahmeplatte P stand in der Verlängerung des Primärstrahles. Dessen Durchstoßungspunkt auf der Platte war dann nach der Aufnahme von einem System von Punkten umgeben, die nach der Laueschen Theorie durch Interferenz von Wellen der weißen Bremsstrahlung an den Gitterpunkten entstanden waren. Als Lichtquelle diente eine gewöhnliche technische Röntgenröhre, von deren Gesamtstrahlung nur bestimmte, zufällig passende Wellenlängen des kontinuierlichen Spektrums zur Interferenz gebracht wurden, während die Linien des Fluoreszenzspektrums überhaupt keinen Beitrag zu der Bilderzeugung lieferten. Insofern, als diese Methode nur ganz eng begrenzte Teile aus dem Röntgenspektrum isoliert, kommt ihr jetzt keine

Fig. 1. Lauesche Methode.

spektroskopische Bedeutung mehr zu, jedoch ist sie früher oft und mit Erfolg zu Zwecken der Kristallanalyse angewendet worden. Heute ist sie durch die im folgenden zu beschreibenden Methoden verdrängt, doch muß sie an erster Stelle genannt werden, weil sich alle weiteren Methoden auf ihr aufbauen.

Während v. Laue, wie oben gesagt, die Erscheinung durch Beugung erklärte, lehrten uns noch im gleichen Jahre Bragg, Vater und Sohn, sie als Spiegelung an den sogenannten Netzebenen des Kristalles aufzufassen. Diese Reflexion war von der bekannten optischen nicht verschieden, was die Gleichheit von Einfallswinkel und Reflexionswinkel angeht, aber eigener Art insofern, als sie nur dann für eine bestimmte Wellenlänge zustande kam, wenn eine bestimmte Beziehung zwischen dieser reflektierten Wellenlänge λ und dem Reflexionswinkel φ , heute konsequent „Glanzwinkel“ genannt, stattfand, die also lautet:

$$n\lambda = 2d \sin \varphi$$

wobei n eine kleine, ganze Zahl, die Ordnungszahl, und d den Abstand zweier Netzebenen darstellt.

Setzen wir, im einfachsten Fall, die Ordnungs-

zahl $n = 1$, und lassen wir die Reflexionen an einer bestimmten Kristallfläche eines bestimmten Kristalls vor sich gehen, etwa an der Würfel- fläche eines Steinsalzkristalles, so bleibt $2d$ konstant und der obige Ausdruck reduziert sich zu dem Verhältnis:

$$\lambda \propto \sin \varphi$$

oder in Worten: der auffallende Primärstrahl wird in ein regelrechtes Spektrum, die Röntgen- impulsstrahlung in das kontinuierliche Spektrum, die Fluoreszenzstrahlung in das Linienspektrum zerlegt. Der hiermit ausgedrückte Gedanke läßt sich in verschiedener Weise experimentell verwirklichen. (Zunächst sei noch vermerkt, daß eine natürliche Kristalloberfläche oder eine Spalt- fläche immer eine wichtige Netzebene ist.) Wir unterscheiden zunächst vier weitere Methoden:

Fig. 2. Reflexionsmethode.

A = Antikathode
 A' = ihr virtuelles Bild
 K = Kristall
 P = Platte
 $\varphi_1 \cdot \varphi_2$ = zwei Glanzwinkel
 $\lambda_1 \cdot \lambda_2$ = zwei zugehörige Wellenlängen

Bei der ersten steht der Kristall K fest. Er wird von einem weit geöffneten Strahlenbündel getroffen, und entsprechend den verschiedenen Einfallswinkeln φ_1, φ_2 , die zugleich die Glanzwinkel sind, werden die verschiedenen Wellenlängen λ_1, λ_2 nebeneinander auf der Platte P ausgebreitet. Dieses Verfahren, von Herweg, Seemann, Moseley angewandt, zeigte uns bereits 1913 in den Händen des letzteren die Linienstruktur der Fluoreszenzstrahlung. Seemann hat es weiterhin in einem Grade verbessert, daß es hoher

Fig. 3. Glimmerblattemethode.

Genauigkeit fähig ist (Schneiden-, Lochkamera-, Fenstermethode). Siegbahn hat den Apparat derart ausgebaut, daß er leicht und sicher zur chemischen Röntgenspektroalanalyse verwendet werden kann.

Die zweite Methode, eigentlich nur eine Variante der ersten, ziemlich gleichzeitig von de Broglie und Lindemann sowie Rohmann ausgeführt, benutzt gleichfalls den feststehenden Kristall und ein weit geöffnetes Strahlenbüschel, sie bringt aber die Variation in den Winkeln dadurch zustande, daß der Kristall, ein Glimmer-

blatt G , zu einem Kreisbogen gebogen ist. Das Zustandekommen des Spektrums, das Auseinanderlegen verschiedener Wellenlängen, ist nach der obigen Darlegung durch die Bezeichnungen auf der Figur ohne weiteres verständlich.

Als dritte Methode ist die von *Debye* und *Scherrer* erdachte zu nennen. Sie nimmt eine Sonderstellung ein, die dadurch charakterisiert wird, daß das Gitter nicht aus einem einzigen Kristall, sondern aus einem Pulver P von unzähligen vielen, durcheinanderliegenden, kleinsten Kristallsplitterchen besteht, das von einem engen Primärbündel getroffen wird. Jede Netzebene, die in einigen der ungeordneten Kriställchen zufällig die richtige Orientierung besitzt, reflektiert die durch sie ausgesonderte Wellenlänge unter

Fig. 4. Methode von *Debye* und *Scherrer*.

dem zugehörigen Winkel auf den Film F , der konzentrisch um das Präparat angebracht ist. Die Methode, der Analyse der Kristallstruktur unentbehrlich geworden, kommt indessen wegen der relativen Unschärfe der so erhaltenen Spektrallinien als rein spektroskopische weniger in Frage. Eine interessante Variation dieser Methode stammt von *Seemann* und *Bohlin*.

An vierter Stelle, aber als wichtigste, ist die von *de Broglie* und *Bragg* selbst benutzte Methode zu nennen, die wie die vorhergehende einen feinen, durch enge Blenden abgegrenzten Primärstrahl benutzt, der auf einen einheitlichen Kristall fällt. Diese Methode zeigt zwei wesent-

Fig. 5. Braggsche Methode.

liche Kennzeichen: einmal wird der Winkel φ mechanisch variiert, und zweitens werden durch richtige Dimensionierungen die Spektrallinien unter allen Umständen scharf. Die Winkeländerung wird dadurch erreicht, daß der Kristall durch ein Uhrwerk langsam und gleichmäßig gedreht wird (gefiederte Pfeil). Die Schärfe der Spektrallinien kommt dadurch zustande, daß der Abstand „Blende—Drehachse“ gleich dem Abstand „Drehachse—Film“ gemacht ist, und daß die Kristalloberfläche exakt durch die Drehachse geht. Demnach liegt der Film auf einem Kreisbogen, dessen Mittelpunkt die Drehachse ist. *Bragg* verwandte, ohne dadurch methodisch etwas

zu ändern, an Stelle der photographischen Registrierung eine Ionisierungsmethode. Dabei wurde die Ionisierungskammer mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit wie der Kristall gedreht, und ihr Eintrittsspalt lag in der Ebene des Films.

Es ist bekannt, daß die Braggsche Methode den besonderen Vorzug genießt, daß kleine Störungen im Gefüge des Kristalles, die nie ganz auszuschließen sind, keine Verschlechterung des Spektrums mit sich bringen, während solche Kristallfehler bei nicht so gut entwickelten Methoden früher zu falschen Spektrallinien Anlaß gaben. Eine weitere Annehmlichkeit liegt in der Länge des so erhaltenen Spektrums. Die früheren Methoden nämlich gestatteten in Wirklichkeit nur mäßig geöffnete Büschel und damit keinen allzu großen Variationsbereich des Glanzwinkels und somit der Wellenlängen, so daß ein längeres Spektrum aus mehreren Teilaufnahmen zusammengesetzt werden muß. Bei der Braggschen Methode erhält man das Gesamtspektrum in einer einzigen Aufnahme. Die Methode wird dadurch zur Präzisionsmethode, daß infolge exakter Meßbarkeit von Abständen und Winkeln die Wellenlängen auf kleine Bruchteile eines Promille sicher werden.

Die Braggsche Methode ist später von *Siegbahn* in vollendeter Weise ausgebaut worden. Dieser Forscher (und seine Schule) hat wohl das Verdienst, wie kein anderer röntgenspektroskopisches Material zusammengetragen zu haben. Dadurch, daß er den Spektrographen gasdicht baute und sein Inneres evakuierte, schaltete er die Luftabsorption aus und fand und maß die weichen Anteile der Strahlung. Seinen Bemühungen verdanken wir, daß das Spektrum nach der langwelligen Seite weit über zehn Å-E vorgezogen ist, wohingegen nach der kurzwelligen Seite radioaktive γ -Strahlung (λ bis 0,02 Å-E, *Compton*, *Phys. Rev.* 1921) den Abschluß bildet.

Die größte, auf solche Weise zurzeit gemessene Röntgenwellenlänge ist durch die Gitterkonstante des betreffenden Kristalls gegeben. Da wir in bezug auf diese Größe wohl an eine unüberschreitbare Grenze gelangt sind, konnte es noch vor einem Jahre den Anschein haben, als ob es hoffnungslos wäre, jemals in das Zwischengebiet zwischen diesen langen Röntgenstrahlen und den Schumannwellen ($\lambda = 1000$ Å-E) vorzudringen. In diesem Wellenlängenbereich liegen aber gerade die charakteristischen Frequenzen der leichten Atome, über die wir bisher keine Kenntnis hatten. Dieses Gebiet ist nun von zwei Seiten in Angriff genommen, einerseits von *Lyman* und seinen Mitarbeitern, die im Jahre 1920 gezeigt haben, daß man mit Flußpathoptik oder Vakuumgitterapparaten bis zu Wellenlängen von etwa 250 Å-E photographieren kann. Die *Lyman*-Serie, also die K -Strahlung des Wasserstoffatoms, ist ja schon seit langem bekannt, nun gelang die Auffindung der entsprechenden Serie für das nächst schwerere, das Heliumatom.

Während sich die eben genannten Methoden

durchaus an die bekannten spektroskopischen anlehnen und ihre Mittel benutzen, ist schließlich einer völlig andersartigen Arbeitsweise Erwähnung zu tun, die gleich bei der Entstehung des Röntgenstrahls die Meßwerkzeuge anlegt, und die faktisch die *K*-, *L*-Serien ganz leichter Atome hat finden lassen. *Franck* und *Knipping* haben anlässlich ihrer Arbeit über die Resonanzspannung und Ionisierungsspannung des Heliums bemerkt, daß unter Umständen auch die Linien durch Elektronenstoß angeregt werden, die auf die Resonanzlinie folgen. Weiter hat *Einsporn* im Quecksilberdampf eine Anzahl von neuen Linien durch Elektronenstoß bekommen. In beiden Fällen konnte gezeigt werden, daß die betreffenden Anregungsspannungen, nach der Einsteinschen Beziehung

$$eV = \frac{hc}{\lambda}$$

in Wellenlängen umgerechnet, exakt mit der Lage von bekannten (Hg-) resp. eben bekanntgewordenen (He-)Linien übereinstimmen. So war es durchaus gerechtfertigt, seinerzeit diese Methode als Ultravioletspektroskopie zu bezeichnen. Diese Arbeitsweise, die im Grunde genommen auf *Demmer* zurückgeht, ist auch auf das Röntgengebiet angewendet worden und soll als fünfte röntgenspektroskopische Methode bezeichnet und kurz erläutert werden.

Sie ist dadurch charakterisiert, daß man aus einem als Kathode dienenden Glühdraht *K* Elektronen (gefiederter Pfeil) austreten läßt, die unter dem Einfluß eines variierbaren Beschleunigungsfeldes (durch die Batterie *B* und den als Spannungsteiler dienenden Widerstand *W*) beschleunigt auf die Anode *A* fallen, wo sie

Strahlung erzeugen, die durch die lichtelektrische Erregung an der Auffangevorrichtung *L* nachgewiesen wird. Die Anode wird dabei mit den zu untersuchenden Substanzen bedeckt. Auf diese Weise gelang es kürzlich *Kurth* (Phys. Rev. 1921), die *K*- und *L*-Strahlung von Kohlenstoff und Sauerstoff sowie die *M*- und *N*-Serie von Eisen und Kupfer nachzuweisen. In ähnlicher

Fig. 6. Lichtelektrische Methode.

K = Glühkathode   *W* = Potentiometerwiderstand
A = Antikathode   *L* = Lichtelektrischer Aufwandler
B = Beschleunigungsbatterie

Weise haben *Mohler* und *Foot* (ebenda) die Strahlung von Kalium, Natrium und Magnesium, *Richardson* und *Bazzoni* (Phil. Mag. 1921) die *K*-Strahlung des Kohlenstoffs und die *M*-Strahlung des Molybdäns gemessen. Die gefundenen Wellenlängen sind sowohl untereinander, soweit sie vorliegen, als auch mit den theoretisch errechneten in guter Übereinstimmung.

In den genannten Arbeiten sind bis jetzt Wellenlängen bis 375 Å-E erreicht, so daß wir nun tatsächlich die Lücke zwischen den kurzen ultravioletten Wellen und den Röntgenstrahlen geschlossen sehen. So genießen wir die schöne Aussicht, nach Vervollkommen der eben genannten Methode in Bälde die gesamten Röntgenlinien sämtlicher bekannter Elemente zu besitzen, kaum, daß das erste Jahrzehnt nach der Laueschen Entdeckung verflossen ist.

Bericht über neuere Ergebnisse der Röntgenspektroskopie.

Von Gregor Wentzel, München.

Man kennt heute drei prinzipiell verschiedene Methoden der Röntgenwellenlängenmessung: 1. die spektrale Zerlegung der Röntgenstrahlen durch Beugung in Kristallen, wobei die Wellenlängen gemäß der Gleichung:

$$2d \sin \vartheta = n\lambda$$

direkt mit der Kristallgitterkonstanten verglichen werden; 2. die Methode des Elektronenstoßes, bei welcher Anregungsspannungen gemessen und vermittelst der Gleichung:

$$eV = \frac{hc}{\lambda}$$

auf Wellenlängen von Absorptionskanten umgerechnet werden; 3. die Bestimmung von Geschwindigkeiten sekundärer (photoelektrischer) Kathodenstrahlen durch magnetische Ablenkung, von wo aus man mittels der Gleichung:

$$\frac{mv^2}{2} = hc \left(\frac{1}{\lambda_p} - \frac{1}{\lambda_s} \right)$$

auf die charakteristischen Wellenlängen λ_p und λ_s des primären bzw. sekundären Radiators schließen kann¹⁾. Von diesen drei Methoden liefert die erste, die unmittelbar auf der Laueschen Entdeckung fußt, weitaus die genauesten Resultate. Die beiden anderen Methoden haben bisher noch keine wesentlich neuen Zahlenergebnisse geliefert und können im folgenden ohne Schaden übergangen werden; doch versprechen sie für die Wellenlängenmessung der ganz harten Röntgenstrahlen und der γ -Strahlen²⁾ wertvoll zu werden, wo die Laue-Braggsche Methode wegen der relativen Größe der Kristallgitterkonstanten versagt.

¹⁾ Vgl. etwa *M. de Broglie*, J. de Physique, Sept. 1921, S. 265.

²⁾ Vgl. *Ellis*, Proc. Roy. Soc. 99A, 261 (1921).