

Über den Einfluß der chemischen Bindung auf das Röntgen- $K\alpha$ -Dublett des Chroms

VON A. MEISEL UND TO BA TRONG

Mit 2 Abbildungen

Dr.-Ing. Karl Smeykal zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Mit einem fokussierenden Röntgenspektrographen wurden die Lage und die Form der Cr $K\alpha_{1,2}$ -Linien in mehreren einfachen und komplexen Chromverbindungen in Abhängigkeit von der chemischen Bindung untersucht. Es ergaben sich eindeutige Beziehungen zwischen den einzelnen Wertigkeitsstufen und den Verschiebungen und Änderungen der Halbwertsbreite und des Asymmetrieindex dieser Linien. Auf die damit verbundenen Möglichkeiten zur Lösung gewisser bindungstheoretischer Fragen mit Hilfe röntgenspektroskopischer Messungen wird hingewiesen.

Mit der Entdeckung der Bindungsabhängigkeit der charakteristischen Röntgenspektren erwies sich die bis dahin gültige Auffassung, daß das Röntgenspektrum eines Elementes eine reine Atomeigenschaft sei, als unzureichend. Die größten Unterschiede zeigten die Lage und Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten sowie die Lage, Form und Intensität solcher Röntgenemissionslinien, an deren Entstehung äußere Elektronen unmittelbar beteiligt sind. Bei den normalen und intensivsten Röntgenlinien, die auch zur chemischen Analyse verwendet werden, wirkt sich der Einfluß des chemischen Zustands des untersuchten Strahlers nur für die leichteren Elemente im stärkeren Maße aus. Mit Röntgenspektrographen hohen Auflösungsvermögens kann man einen solchen Einfluß aber auch noch bei Elementen mittleren Atomgewichts nachweisen — besonders wenn man nicht nur die Lage sondern auch die Form der Linien einer exakten Auswertung unterzieht¹⁾.

Die vorliegende Arbeit erstreckt sich auf das Studium der Cr $K\alpha_{1,2}$ -Linien in mehreren einfachen und komplexen Verbindungen. Das Chrom zeichnet

¹⁾ A. FAESSLER, Röntgenspektrum und Bindungszustand. In LANDOLT-BÖRNSTEIN I/4. Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955; A. MEISEL, *Physica Status solidi* **10** (1965).

sich unter den Übergangselementen durch eine Vielzahl von Wertigkeitsstufen, seine Verbindungsbildung mit unterschiedlichen Bindungspartnern und seine große Tendenz zur Komplexbildung aus, so daß es ein interessantes Beispiel für die röntgenspektroskopische Untersuchung der Bindungsverhältnisse darstellt. Frühere diesbezügliche Messungen durch TANAKA und OKUNO²⁾, SANNER³⁾ und KRASNIKOW⁴⁾ sowie in neuerer Zeit durch MENSCHIKOW, NEMNONOW und MISCHTSCHENKO⁵⁾ und durch SCHUWAJEW und KULJABIN⁶⁾ wurden nur an wenigen einfacheren Chromverbindungen durchgeführt; sie lieferten widersprüchliche Ergebnisse und gestatten keine systematische Auswertung.

Zur Aufnahme der sekundär angeregten Röntgenemissionslinien diente ein im Institut gebauter, nach dem JOHANN-Verfahren fokussierender Hochvakuum-Röntgenspektrograph⁷⁾. Die Spektralzerlegung der Röntgenstrahlen erfolgte an der Spaltfläche einer Glimmerplatte, die unter ständiger Kontrolle mit Hilfe einer Zylinderspiegelprüfeinrichtung in einem Kristallhalter auf einen Radius von 1380 mm gebogen war. Der exakte Krümmungsradius wurde zuerst optisch und danach röntgenspektroskopisch bestimmt, indem das Minimum der Halbwertsbreite der Cr K α_1 -Linie in 5. Reflexionsordnung gesucht wurde. Die Röntgenröhre arbeitete bei 30 kV und 25 mA; die Belichtungszeit wurde so bemessen, daß die auf dem Film erhaltene Schwärzung der Röntgenlinien innerhalb des linearen Bereichs der Schwärzungskurve lag; sie betrug bei den einzelnen Verbindungen eine bis 18 Stunden.

Zur Registrierung der Spektren wurde doppelseitig begossener LAUE-Film verwendet. Der Filmhalter stand senkrecht zum reflektierten Strahl. Als Referenzlinie enthielten alle Filme noch die Zn K α_1 -Linie vom metallischen Zink in achter Reflexionsordnung. Die Dispersion betrug 4,08 X/mm. Auf jeden Film wurden drei Streifen exponiert: oben und unten das Cr K α -Dublett der Verbindung und in der Mitte zum Vergleich die K $\alpha_{1,2}$ -Linien des metallischen Chroms mit den Wellenlängen 2285,00 bzw. 2288,89 X. Die erhaltenen Aufnahmen wurden in verschiedenen Höhen wenigstens dreimal mit Hilfe eines Zeiß-Schnellphotometers bei 30facher Vergrößerung punkt-

²⁾ S. TANAKA u. G. OKUNO, Proc. phys. math. Soc. Japan **17**, 540 (1935).

³⁾ V. H. SANNER, Diss. Uppsala 1941.

⁴⁾ A. KRASNIKOW, J. exp. theor. Physik **14**, 285 (1944); Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. techn. Wiss. **1946**, 133.

⁵⁾ A. S. MENSCHIKOW, S. A. NEMNONOW u. L. B. MISCHTSCHENKO, Physik Metalle Metallkunde **14**, 383 (1962).

⁶⁾ A. T. SCHUWAJEW u. G. M. KULJABIN, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser. **27**, 322 (1963).

⁷⁾ A. MEISEL u. H. EHRHARDT, Exp. Techn. Physik **9**, 13 (1961); A. MEISEL, W. NEFEDOW u. H. EHRHARDT, Exp. Techn. Physik **10**, 63 (1962).

weise aller 0,01 mm vermessen und in 100facher Vergrößerung auf Millimeterpapier gezeichnet (Abb. 1). Die Verschiebungen $\delta\lambda$, Breiten $\Delta\lambda$ und Asymmetrieindizes α_5 der untersuchten Linien wurden nach dem schon früher⁸⁾ beschriebenen Verfahren ermittelt. Als Asymmetrieindex bezeichnet man das Verhältnis des in Abb. 1 eingetragenen langwelligigen Teiles zum

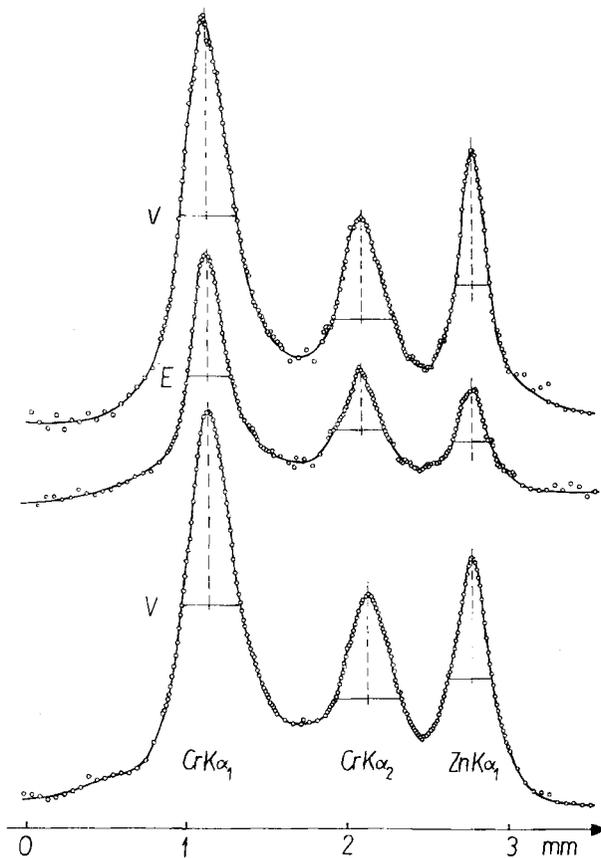


Abb. 1. Registrierkurven eines Röntgenfilmes

kurzwelligigen Teil der Halbwertsbreite. Lage und Breite der $CrK\alpha_1$ -Linie können bis auf 0,04 X genau angegeben werden. Für den zur Auswertung herangezogenen Verbreiterungsindex $v = (\Delta\lambda)_V / (\Delta\lambda)_E$ ($V =$ Verbindung, $E =$ Element) und für den Asymmetrieindex beträgt der relative Fehler etwa 6%. Unter der relativen Asymmetrieänderung verstehen wir den Wert

⁸⁾ A. MEISEL u. W. NEFEDOW, Z. Chemie **1**, 337 (1961); Z. physik. Chem. **219**, 194 (1962); A. MEISEL u. E. DÖRING, Z. physik. Chem. **220**, 397 (1962); A. MEISEL, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser. **28**, 811 (1964).

von $a = (\alpha_V - \alpha_B)/\alpha_E$ und unter dem Breitenverhältnis v_{21} den Quotienten der Halbwertsbreite von $K\alpha_2$ zu der von $K\alpha_1$. Die für die $K\alpha_2$ -Linie erhaltenen relativen Fehler sind ungefähr doppelt so groß wie die für $K\alpha_1$ angegebenen.

Tab. 1 enthält die ermittelten $K\alpha_{1,2}$ -Linienverschiebungen und die Änderungen des $K\alpha$ -Dublettabstands. Der Einfluß der Wertigkeit auf die Lage der Linien läßt sich deutlich erkennen: Im Mittel ist die $K\alpha_1$ -Linie in den zweiwertigen Chromverbindungen um 0,03 X nach kürzeren Wellen, in den drei- und sechswertigen Verbindungen aber um 0,14 bzw. 0,27 X nach längeren Wellen verschoben. Die $K\alpha_2$ -Linie hat in allen untersuchten Verbindungen eine größere Wellenlänge als im Metall, wobei die dreiwertigen Verbindungen eine größere Verschiebung als die sechswertigen ergaben. Der $K\alpha$ -Dublettabstand, der im Element 3,89 X beträgt, vergrößerte sich in den zweiwertigen Chromverbindungen um 0,16 X und in den dreiwertigen um 0,10 X, während er in den sechswertigen Verbindungen um 0,13 X abnahm. Berücksichtigt man, daß die sechswertigen Chromverbindungen keine 3d-Elektronen, metallisches Chrom nach LOMER und MARSHALL⁹⁾ 0 bis 1 3d-

Tabelle 1
 $K\alpha_{1,2}$ -Linienverschiebungen und Änderungen des $K\alpha$ -Dublettabstandes

Verbindung	$K\alpha_1$		$K\alpha_2$		$K\alpha_2 - K\alpha_1$	
	$\delta\lambda$ [X]	δE [eV]	$\delta\lambda$ [X]	δE [eV]	$\delta\lambda$ [X]	δE [eV]
Cr(CH ₃ COO) ₂	-0,04	+0,09	+0,12	-0,28	+0,16	+0,37
Himda-Salz ¹⁰⁾	-0,01	+0,02	+0,14	-0,33	+0,15	+0,35
CrN	+0,14	-0,33	+0,24	-0,57	+0,10	+0,24
CrCl ₃	+0,12	-0,28	+0,25	-0,59	+0,13	+0,31
Cr ₂ O ₃	+0,13	-0,31	+0,23	-0,55	+0,10	+0,24
CrF ₃	+0,11	-0,26	+0,20	-0,47	+0,09	+0,21
Cr(CH ₃ COO) ₃	+0,18	-0,43	+0,27	-0,64	+0,09	+0,21
Cr(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ ¹¹⁾	+0,11	-0,26	+0,21	-0,50	+0,10	+0,24
K ₃ [CrCl ₆]	+0,16	-0,38				
K ₃ [CrF ₆]	+0,15	-0,36	+0,25	-0,59	+0,10	+0,23
K ₃ [Cr(C ₂ O ₄) ₃]	+0,07	-0,17	+0,13	-0,31	+0,06	+0,14
[Cr(H ₂ O) ₆]Cl ₃	+0,19	-0,45				
[Cr(NH ₃) ₆]Cl ₃	+0,16	-0,38	+0,27	-0,64	+0,11	+0,26
[Cr(en) ₃](NO ₃) ₃	+0,13	-0,31	+0,24	-0,57	+0,11	+0,26
K ₃ [Cr(CN) ₆]	+0,17	-0,40	+0,29	-0,69	+0,12	+0,29
CrO ₃	+0,26	-0,62	+0,14	-0,33	-0,12	-0,29
K ₂ CrO ₄	+0,28	-0,66	+0,14	-0,33	-0,14	-0,33
K ₂ Cr ₂ O ₇	+0,28	-0,66				

⁹⁾ W. M. LOMER u. W. MARSHALL, Philos. Mag. **3**, 185 (1958).

¹⁰⁾ Himda = CH₂OHCH₂N(CH₃COOH)₂.

¹¹⁾ Tris-acetylacetonato-Cr(III).

Elektronen im Valenzband, die dreiwertigen Verbindungen drei und die zweiwertigen vier 3d-Elektronen enthalten, so stimmt die Änderung des Dublettabstands annähernd überein mit der Änderung der Anzahl der 3d-Elektronen.

Aus Tab. 2 geht hervor, daß die Form der $K\alpha_{1,2}$ -Linien (insbesondere die Halbwertsbreite und der Asymmetrieindex von $K\alpha_1$) hauptsächlich von der Wertigkeit des Chroms in den untersuchten Verbindungen bestimmt wird. Für die Wertigkeitsstufen 2, 3 und 6 erhielten wir als Mittelwerte für den Verbreiterungsindex der $K\alpha_1$ -Linie 1,48, 1,39 bzw. 0,96; für den Verbreiterungsindex der $K\alpha_2$ -Linie 1,24, 1,22 bzw. 1,04; für das Breitenverhältnis der beiden Linien 1,00, 1,05 bzw. 1,27; für die relative Asymmetrieänderung der $K\alpha_1$ -Linie +0,08, +0,05 bzw. -0,20 und für die relative Asymmetrieänderung der $K\alpha_2$ -Linie -0,13 (?), -0,02 bzw. -0,11. (Sofern man sein Hauptaugenmerk auf die $K\alpha_1$ -Linie richtet, erscheint die $K\alpha_2$ -Linie auf den belichteten Filmen gewöhnlich mit einer zum Erreichen einer großen Meßgenauigkeit ungenügenden Intensität, was sich besonders ungünstig auf die Ermittlung der $K\alpha_2$ -Linienasymmetrie auswirkt.) Genau wie bei den bisher von uns studierten Übergangselementen ergibt sich also auch hier ein gleichsinniger Verlauf der angegebenen Werte mit dem magnetischen Moment. Die sechswertigen Chromverbindungen sind diamagnetisch; für die drei- und zweiwertigen Chromverbindungen kann man über die Anzahl der ungepaarten Elektronen ein Moment von 3,87 bzw. 4,90 BOHRschen Magnetonen berechnen. Die Werte für die $K\alpha_{1,2}$ -Linienbreite und -asymmetrie des elementaren Chroms liegen im allgemeinen zwischen den für die drei- und sechswertigen Verbindungen gefundenen Größen, was die von LOMER und MARSHALL⁹⁾ angegebene Zahl der im Valenzband des Metalls befindlichen 3d-Elektronen bestätigt.

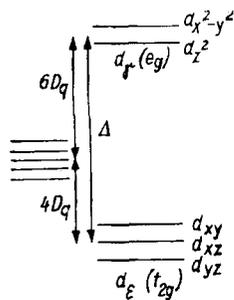


Abb. 2. Aufspaltung der fünf 3d-Orbitale in einem oktaedrischen Ligandenfeld

Bei den einfachen Cr(III)-Verbindungen scheint darüber hinaus die Elektronegativität des Bindungspartners die Linienbreite und -asymmetrie zu beeinflussen. Mit größerer Elektronegativität sollten demnach die Bindungspartner eine stärkere deformierende Wirkung auf das Chromatom ausüben, die zu einer Verbreiterung des L_{III} -Niveaus führt. In den Cr(III)-Komplexen verläuft die Zunahme der $K\alpha_1$ -Halbwertsbreite parallel der wachsenden Ligandenfeldstärke (Tab. 3). Abb. 2 gibt das Resultat der Aufspaltung

der fünf 3d-Orbitale in die drei energetisch günstig liegenden d_e -Orbitale und die zwei energetisch ungünstiger liegenden d_g -Orbitale in einem oktaedrischen Ligandenfeld wieder; die Termaufspaltung Δ ist ein Maß für die

Tabelle 2
 Form der Cr K $\alpha_{1,2}$ -Linien

Substanz	Linienbreite					Asymmetrie					
	$\Delta\lambda$ [X]	K α_1 ΔE [eV]	ν_1	$\Delta\lambda$ [X]	K α_2 ΔE [eV]	ν_2	ν_{21}	α_5	K α_1 a_1	α_5	K α_2 a_2
Cr	0,94	2,23		1,12	2,66		1,19	1,15		1,04	
Cr(CH ₃ COO) ₂	1,38	3,27	1,47	1,39	3,30	1,24	1,01	1,27	+0,10	0,92	-0,12
Himda-Satz ¹²⁾	1,39	3,30	1,48	1,38	3,27	1,23	0,99	1,22	+0,06	0,91	-0,13
CrN	1,24	2,94	1,32	1,28	3,04	1,14	1,04	1,21	+0,05	1,03	-0,01
CrCl ₃	1,28	3,04	1,36	1,30	3,08	1,16	1,02	1,16	+0,01	1,10	+0,06
Cr ₂ O ₃	1,20	2,84	1,28	1,30	3,08	1,16	1,08	1,24	+0,08	1,10	+0,06
CrF ₃	1,34	3,18	1,43	1,45	3,44	1,30	1,08	1,25	+0,09	1,01	-0,03
Cr(CH ₃ COO) ₃	1,28	3,04	1,36	1,38	3,27	1,23	1,08	1,23	+0,07	1,06	+0,02
Cr(C ₂ H ₇ O ₂) ₃ ¹³⁾	1,33	3,16	1,42	1,37	3,25	1,22	1,03	1,22	+0,06	0,96	-0,08
K ₃ [CrCl ₆]	1,29	3,06	1,37					1,17	+0,02		
K ₃ [CrF ₆]	1,30	3,08	1,38	1,39	3,30	1,24	1,07	1,21	+0,05	0,99	-0,05
K ₃ [Cr(C ₂ O ₄) ₃]	1,32	3,13	1,40	1,40	3,32	1,25	1,06	1,17	+0,02	0,98	-0,06
[Cr(H ₂ O) ₆][Cl ₃]	1,32	3,13	1,40					1,19	+0,04		
[Cr(NH ₂) ₆][Cl ₃]	1,35	3,20	1,44	1,39	3,30	1,25	1,03	1,20	+0,04	1,02	-0,02
[Cr(en) ₃](NO ₃) ₃	1,36	3,22	1,45	1,41	3,34	1,26	1,04	1,18	+0,03	0,92	-0,12
K ₃ [Cr(CN) ₆]	1,38	3,27	1,47					1,19	+0,04		
Cr ₂ O ₃	0,92	2,18	0,98	1,18	2,80	1,05	1,28	0,92	-0,20	0,92	-0,12
K ₂ CrO ₄	0,91	2,16	0,97	1,15	2,73	1,03	1,26	0,86	-0,25	0,95	-0,09
K ₂ Cr ₂ O ₇	0,88	2,08	0,94					0,97	-0,16		

¹²⁾ Himda = CH₂OHCH₂N(CH₃COOH)₂.

¹³⁾ Tris-acetylacetonato-Cr(III).

Stärke des Ligandenfeldes. (Eine erste und ausführlichere Betrachtung der Beziehungen zwischen Röntgenlinienbreiten und Aussagen der Kristallfeldtheorie enthält die Arbeit¹⁴.) Mit Hilfe röntgenspektroskopischer Untersuchungen der genauen Lage und Form der $K\alpha_{1,2}$ -Linien ist es also möglich, gewisse bindungstheoretische Probleme (wie Wertigkeitsfragen, Anzahl der ungepaarten Elektronen, Lage und Besetzung der Elektronenniveaus, Elektronegativität der Bindungspartner) auch beim Chrom klären zu helfen. In diesem Sinne stellt die vorliegende Arbeit auch eine Grundlage zur röntgenspektroskopischen Erforschung von Chromverbindungen enthaltenden Katalysatoren dar, wobei die beschriebene Röntgenmethode die Untersuchung der elektronischen Struktur eines Katalysators und ihrer Änderung durch Wechselwirkungen des Katalysators mit Trägersubstanzen und chemisorbierten Molekülen auch unter Reaktionsbedingungen gestattet.

Tabelle 3
Vergleich der Termaufspaltung Δ (nach ¹⁵) mit der Cr $K\alpha_1$ -Linienbreite

Liganden	6 Cl ⁻	6 F ⁻	3 C ₂ O ₄ ²⁻	6 H ₂ O	6 NH ₃	3 en	6 CN ⁻
Termaufspaltung	13600			17400	21600	21900	26300
Linienbreite	1,29	1,30	1,32	1,32	1,35	1,36	1,38

¹⁴) A. MEISEL u. G. LEONHARDT, Z. anorg. allg. Chem. **339**, 1 (1965).

¹⁵) C. K. JØRGENSEN, Diss. Kopenhagen 1957.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Dezember 1964.