

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

Von A. MEISEL, M. KÖSTLER und A. MERKEL

*Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 70. Geburtstag gewidmet*

### Inhaltsübersicht

Mit steigender Wertigkeit des Titans und mit zunehmender Elektronegativität der umgebenden Atome vergrößert sich die Wellenlänge der Ti K $\alpha_1$ -Linie; in den TiO<sub>2</sub>-Modifikationen und den untersuchten Titanaten(IV) erreicht die Verschiebung einen durchschnittlichen Wert von +0,62 X bzw. -1,02 eV. Bei den Ti K $\alpha_2$ -Linien nimmt die Wellenlänge in den vierwertigen Verbindungen im Mittel nur um +0,37 X (-0,61 eV) zu und zeigt keine so deutliche Abhängigkeit von der Wertigkeit. Die Abnahme der K $\alpha_1$ -Linienbreite und -asymmetrie verläuft gleichsinnig mit der Anzahl ungepaarter Elektronen bzw. dem magnetischen Moment der Verbindungen. Die röntgenspektroskopischen Messungen ergaben, daß im LaTiO<sub>3</sub> dreiwertiges und im EuTiO<sub>3</sub> vierwertiges Titan vorliegen muß.

In Fortführung bereits veröffentlichter Untersuchungen der Bindungsabhängigkeit des Röntgenemissionsspektrums der 3d-Übergangselemente<sup>1)2)</sup> befaßt sich die vorliegende Arbeit mit dem Studium der Lage und Form der Ti K $\alpha_{1,2}$ -Linien in mehreren Titanverbindungen. Sie dient einerseits der Überprüfung der bei den Elementen Vanadin bis Nickel festgestellten Gesetzmäßigkeiten der Linienverschiebungen sowie der Änderungen von Linienbreite und -asymmetrie in Abhängigkeit von Wertigkeit und Bindungszustand und ihrer Erweiterung auf das Titan. Zum anderen sollte versucht werden, die Frage nach der Wertigkeit des Titans im Lanthan- und Europiumtitanat<sup>3)</sup> auf Grund röntgenspektroskopisch erhaltener Daten zu beantworten.

<sup>1)</sup> Die letzten Arbeiten über Vanadin- und Chromverbindungen wurden veröffentlicht in Z. anorg. allg. Chem. **339**, 1 (1965) bzw. J. prakt. Chem. **29**, 192 (1965).

<sup>2)</sup> Zusammenfassende Betrachtungen enthält der vom Physikalisch-Chemischen Institut der Karl-Marx-Universität herausgegebene Sammelband der auf dem internationalen Symposium „Röntgenspektren und chemische Bindung“ im September 1965 in Leipzig gehaltenen Vorträge. Eine Literaturübersicht findet man in Physica status solidi **10**, 365 (1965).

<sup>3)</sup> Für die Überlassung dieser beiden Verbindungen danken wir Herrn Dr. J. STELER vom Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Zur photographischen Registrierung der sekundär angeregten  $Ti K_{\alpha_{1,2}}$ -Linien wurde ein nach dem JOHANN-Verfahren fokussierender Hochvakuum-Röntgenspektrograph großen Auflösungsvermögens verwendet. Die Reflexion der Röntgenstrahlung erfolgte an der Glimmer-(001)-Ebene in 5. Ordnung, der Krümmungsradius der gebogenen Kristallplatte betrug 1217 mm. Die damit erreichte Dispersion, von 3,49 X/mm (entsprechend 6,01 eV/mm) gestattete eine vollständige Trennung der  $Ti K_{\alpha_{1,2}}$ -Linien, deren Dublett-Abstand 3,65 X beträgt. Die Biegung und Ausblendung des Analysatorkristalles wurde so oft wiederholt, bis sich nach röntgenspektroskopischer Ermittlung des genauen Fokus eine  $Ti K_{\alpha_1}$ -Halbwertsbreite für metallisches Titan ergab, die den bisher erhaltenen kleinsten unkorrigierten Werten möglichst nahe kam. Sie betrug in der vorliegenden Untersuchung 0,93 X bzw. 1,53 eV; der Asymmetrieindex (Verhältnis des langwelligen Teils zum kurzwelligen Teil der Halbwertsbreite) dieser Linie wurde zu 1,13 ermittelt.

Zur möglichst schonenden Fluoreszenzanregung der untersuchten Titanverbindungen wurde die Leistung der Röntgenröhre zu maximal 0,6 kW (30 kV und 20 mA) gewählt. Um gut auswertbare Filme mit Schwärzungen im linearen Bereich der Schwärzungskurve zu erhalten, ergaben sich bei dieser Fahrweise der Röhre Belichtungszeiten von 2 Stunden für das Element und von 8 bis 26 Stunden für die Verbindungen. Erst der Einsatz des im VEB Filmfabrik Wolfen neu entwickelten Röntgenfilms RF 64, dessen Empfindlichkeit die des alten Agfa-Laue-Röntgenfilms um das Zwei- bis Dreifache übersteigt, führte zu Belichtungszeiten, die auch für die Titanate der Seltenen Erden in erträglichen Grenzen lagen. Auf jedem Film wurden drei Streifen belichtet: oben und unten das  $Ti K_{\alpha}$ -Dublett der zu untersuchenden Verbindung und in der Mitte zum Vergleich das  $Ti K_{\alpha}$ -Dublett des Elements. Als Referenzlinien dienten die  $Cu K_{\alpha_{1,2}}$ -Linien des metallischen Kupfers in 9. Reflexionsordnung.

Von jeder Substanz wurden drei Filme belichtet, und jeder Film wurde dreimal in verschiedenen Höhen mit dem Zeiss-Schnellphotometer bei 30-facher Vergrößerung punktweise vermessen, die Spaltbreite betrug 0,4 mm. Die Auswertung geschah in der früher<sup>1)</sup> beschriebenen Weise. Tab. 1 enthält die gemessenen Änderungen der Lage der  $K_{\alpha_{1,2}}$ -Linien  $\delta\lambda$  bzw.  $\delta E$  (der Index 1 bezieht sich stets auf die  $K_{\alpha_1}$ -Linie, der Index 2 auf die  $K_{\alpha_2}$ -Linie) und ihres Dublett-Abstands  $(\delta\lambda)_{21}$  bzw.  $(\delta E)_{21}$  im Wellenlängen- und Energie-maß, den Verbreiterungsindex (Verhältnis der Linienbreite der Verbindung zu der des Metalls)  $v_1$  und die relative Asymmetrieänderung (Verhältnis der Differenz der Asymmetrieindizes von Verbindungs- und Metallinie zum Asymmetrieindex der Linie des Metalls)  $a_1$  der  $K_{\alpha_1}$ -Linie. Die  $K_{\alpha_1}$ -Linienverschiebungen sind mit einem Fehler von etwa 0,06 X behaftet, die Genauigkeit der angegebenen Verbreiterungsindizes sowie der Asymmetrie-

indizes beträgt 10%. Bei den  $K_{\alpha_2}$ -Linien haben die Meßfehler etwa die doppelte Größe wie bei den  $K_{\alpha_1}$ -Linien, weshalb von einer Auswertung der  $K_{\alpha_2}$ -Linienform abgesehen wurde.

Tabelle 1  
Änderungen der Lage der  $Ti K_{\alpha_{1,2}}$ -Linien und der Form der  $Ti K_{\alpha_1}$ -Linie in Titanverbindungen

Verbindung	$(\delta\lambda)_1$	$(\delta E)_1$	$(\delta\lambda)_2$	$(\delta E)_2$	$(\delta\lambda)_{21}$	$(\delta E)_{21}$	$v_1$	$a_1$
TiO	+0,23	-0,38	+0,25	-0,41	+0,02	+0,03	1,16	+0,12
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+0,29	-0,48	+0,20	-0,33	-0,09	-0,15	1,29	-0,04
TiO <sub>2</sub> (Rutil)	+0,64	-1,05	+0,41	-0,67	-0,23	-0,38	1,01	-0,25
TiO <sub>2</sub> (Anatas)	+0,60	-0,99	+0,39	-0,64	-0,21	-0,35	1,01	-0,23
TiO <sub>2</sub> (Brookit)	+0,57	-0,94	+0,30	-0,49	-0,27	-0,45	1,10	-0,20
MgTiO <sub>3</sub>	+0,61	-1,00	+0,35	-0,58	-0,26	-0,43	1,06	-0,18
SrTiO <sub>3</sub>	+0,56	-0,92	+0,37	-0,61	-0,19	-0,31	1,01	-0,16
K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	+0,73	-1,20	+0,43	-0,71	-0,30	-0,49	0,92	-0,19
LaTiO <sub>3</sub>	+0,39	-0,64	+0,22	-0,36	-0,17	-0,28	1,20	-0,06
EuTiO <sub>3</sub>	+0,62	-1,02	+0,36	-0,59	-0,26	-0,43	1,16	-0,14

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, wirkt sich die Wertigkeit der untersuchten Titanverbindungen sehr deutlich auf die Lage der  $Ti K_{\alpha_1}$ -Linie aus, so daß man ohne weiteres auf das Vorliegen von dreiwertigem Titan im  $LaTiO_3$  und von vierwertigem im  $EuTiO_3$  schließen kann. Dieser Befund deckt sich mit den Kristallstrukturuntersuchungen von HOLZAPFEL und SIELER<sup>4)</sup> und stimmt auch mit den magnetischen Messungen von SIELER und HENNIG<sup>5)</sup> an diesen Verbindungen überein. Die besonders hohe Linienverschiebung des  $K_2TiF_6$  dürfte auf die große Elektronegativität des Fluors zurückzuführen sein. Der Wertigkeitseinfluß zeigt sich ebenfalls — allerdings in nicht so ausgeprägtem Maße — bei den Verschiebungen der  $Ti K_{\alpha_2}$ -Linie und den Änderungen des  $K_{\alpha}$ -Dublettabstandes.

Ein Vergleich unserer Linienverschiebungen mit den von BLOCHIN und SCHUWAJEW<sup>6)</sup> unter ähnlichen experimentellen Bedingungen erhaltenen ergibt eine gute Übereinstimmung. In einer neueren Arbeit veröffentlichten SCHUWAJEW und TSCHETSCHIN<sup>7)</sup> die Ergebnisse von Berechnungen der Energieniveaus der drei Konfigurationen des Titanatoms  $3d^2 4s^2$ ,  $3d^0 4s^2$

<sup>4)</sup> H. HOLZAPFEL u. J. SIELER, Z. anorg. allg. Chem. **343**, 174 (1966).

<sup>5)</sup> J. SIELER u. H. HENNIG, J. prakt. Chem. [4] **34**, 168 (1966).

<sup>6)</sup> M. A. BLOCHIN u. A. T. SCHUWAJEW, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, phys. Ser. **26**, 429 (1962).

<sup>7)</sup> A. T. SCHUWAJEW u. G. M. TSCHETSCHIN, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, phys. Ser. **28**, 934 (1964).

und  $3d^2 4s^0$  nach der Self-Consistent-Field-Methode. Danach führt die Entfernung der beiden  $4s$ -Elektronen beim Übergang  $3d^2 4s^2 \rightarrow 3d^2 4s^0$  nur zu einer unbedeutenden Verschiebung der  $Ti K \alpha_1$ -Linie nach kurzen Wellen um  $+0,14$  eV, während die Abgabe der beiden  $3d$ -Elektronen beim Übergang  $3d^2 4s^2 \rightarrow 3d^0 4s^2$  eine  $K \alpha_1$ -Verschiebung nach langen Wellen um  $-3,0$  eV verursacht. Für die vollständige Ionisierung des Titanatoms ( $3d^2 4s^2 \rightarrow 3d^0 4s^0$ ) sollte sich eine Verschiebung der  $K \alpha_1$ -Linie um  $-2,3$  eV ergeben.

Wenn auch die experimentell bestimmten und die theoretisch erhaltenen Linienverschiebungen in ihrer Größe schlecht übereinstimmen, so wird doch bestätigt, daß das  $Ti^{2+}$ -Ion durch Abgabe der beiden  $4s$ -Elektronen und nicht der beiden  $3d$ -Elektronen entsteht und daß die Lage der Röntgenlinien im wesentlichen vom Grad der Einbeziehung der  $3d$ -Elektronen in die chemische Bindung bestimmt wird. Eine quantitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung ist wegen des Näherungscharakters der letzteren kaum zu erwarten; muß man auch bedenken, daß die experimentelle Bestimmung der Linienverschiebung sich auf die Lage der Linien im Metall und nicht im freien Atom bezieht und daß man ferner nicht die Wellenlängenänderungen der Linienmaxima, sondern der Dublettschwerpunkte betrachten sollte.

Der Einfluß der chemischen Bindung auf jedes der am Zustandekommen des  $K \alpha_{1,2}$ -Dubletts beteiligten Energieniveaus spiegelt sich bei den  $3d$ -Elementen nicht nur in der Lage, sondern auch in der Breite und Asymmetrie dieser Linien wider. Die bei den anderen Übergangselementen der 4. Periode<sup>1) 2)</sup> festgestellte gleichsinnige Änderung der Linienform mit der Anzahl ungepaarter  $3d$ -Elektronen bzw. der Größe des magnetischen Moments der untersuchten Verbindungen bestätigt sich auch im Falle des Titans und erhärtet die Zuordnung des  $LaTiO_3$  zu den dreiwertigen und des  $EuTiO_3$  zu den vierwertigen Titanverbindungen. Ein Vergleich der  $Ti K \alpha_1$ -Linienbreite in den diamagnetischen Verbindungen mit dem entsprechenden Wert des Elements stimmt damit überein, daß metallisches Titan keine ungepaarten  $4s$ - oder  $3d$ -Elektronen enthält.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Januar 1966.