

Zur Röntgenfluoreszenzanalyse, 1. Mitt.:

Die Intensitätsverhältnisse der K-Linien des Röntgenspektrums von Chlor in Abhängigkeit von der chemischen Bindung

Von

E. Schnell

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 14. September 1962)

Die Intensitätsverhältnisse des Chlor- K_{α} -Dubletts und der Chlor- K_{β} -Linie werden gemessen. Es zeigt sich eine beträchtliche Intensitätsverminderung der K_{β} -Linie bei Erhöhung der Oxydationsstufe des Chlors.

Bei den Elementen der 2. Periode (Na bis Cl) übt der chemische Bindungszustand einen beträchtlichen Einfluß auf das K-Spektrum aus. Während die Wellenlängenverschiebung des K_{α} -Dubletts hauptsächlich vom Oxydationsgrad des Elementes abhängig ist und besonders im Falle der Schwefel- und Siliciumverbindungen zur Identifizierung und Strukturklärung verwendet werden konnte^{1, 2, 3, 4}, schien zunächst die Verschiebung der K_{β} -Linie mehr von der Art des Bindungspartners als vom Oxydationsgrad des Elementes abhängig zu sein^{5, 6, 7}. Da die K_{β} -Linie der Elemente der 2. Periode mehr oder weniger Bandencharakter hat, kann, wie *Faessler* und *Schmidt*⁸ an Schwefel und dessen Verbindun-

¹ *A. Faessler* und *M. Goehring*, *Naturwiss.* **39**, 169 (1952).

² *E. Cremer*, *A. Faessler* und *H. Krämer*, *Naturwiss.* **46**, 377 (1959).

³ *A. Faessler* und *H. Krämer*, *Ann. Phys.* **4**, Nr. 1—5, 263 (1959).

⁴ *A. Faessler* und *P. Mecke*, *Z. Elektrochem.* **64**, 587 (1960).

⁵ *J. Valasek*, *Phys. Rev.* **51**, 832 (1937).

⁶ *J. Valasek*, *Phys. Rev.* **47**, 896 (1935).

⁷ *J. Valasek*, *Phys. Rev.* **53**, 274 (1938).

⁸ *A. Faessler* und *E. D. Schmidt*, *Z. Physik* **138**, 71 (1954).

gen gezeigt haben, die Änderung des K_{β} -Spektrums nicht wie im Falle des K_{α} -Dublets, als Linienverschiebung behandelt werden.

Bei analytischen Arbeiten ergaben sich bei einigen Verbindungen des Chlors sehr deutliche Unterschiede der Intensitätsverhältnisse von $Cl-K_{\alpha}$ zu $Cl-K_{\beta}$ -Strahlung, über die berichtet werden soll.

Über Untersuchungen von Verbindungen des Chlors, Schwefels und Eisens mit kommerziell verfügbaren Geräten und Feststellung von Wellenlängenverschiebungen von K_{α} und K_{β} liegen einige Ergebnisse bereits vor⁹.

Bei den hier zu behandelnden Versuchen konnten mit Hilfe eines nicht fokussierenden Vakuumspektrographen mit Zählrohrregistrierung die Impulszahlen der K_{α} - und K_{β} -Linien registriert und die Intensitätsverhältnisse bei verschiedenen Verbindungen des Chlors festgestellt werden. Verwendet wurde eine Siemens Röntgenanlage „Kristalloflex IV“ mit Vakuumzusatz und Zählrohrgoniometer. Um mit dem verwendeten Gips-Ansalytorkristall und einem Kollimatorsplatt von $0,15^{\circ}$ eine genügende Auflösung zu erhalten, wurden, wenn die Intensitätsverhältnisse es gestatteten, die K-Linien in 2. Ordnung gemessen. Die festen Substanzen wurden zu Pillen von jeweils 2 g Gewicht und einem Durchmesser von 22 mm verpreßt, während Flüssigkeiten und Lösungen in Flüssigkeitszellen mit Fenstern aus Hostaphanfolie untersucht wurden. Das Argon-Methan-Durchflußzählrohr wurde dabei optimal auf die Impulshöhe der zu messenden Linie eingestellt, der Vakuumzusatz bei allen beschriebenen Versuchen mit Wasserstoff durchströmt. Vergleichsmessungen im Vakuum ergaben innerhalb des statistischen Fehlers gleiche Impulszahlen.

Da auch bei dieser Versuchsanordnung die Verschiebung der Wellenlängen der K-Linien bemerkbar ist, wurden das Zählrohr mittels Schrittschaltwerk eine Gradminute pro Minute weiterbewegt und gleichzeitig mit einem Zählbetrag-Zeitdrucker die Impulszahlen während jeder Minute registriert. Der gleichzeitig mit einem „Kompensographen“ geschriebene Mittelwert der Impulszahlen diente lediglich als Vergleich. Auf diese Weise konnte das Maximum der Impulszahl wie auch dessen Wellenlängenverschiebung relativ rasch und genau festgestellt werden.

Abb. 1 zeigt das Ergebnis eines vergleichenden Versuches bei Chlor verschiedenen Oxydationsgrades. Bei gleicher Intensität der Primärstrahlung (Chrom-Röhre 40 kV, 12 mA) zeigt sich ein Intensitätsverhältnis von $K_{\alpha_{1,2}}$ zu K_{β_1} von 11,5 im Kaliumchlorid bis etwa 28 im Kaliumperchlorat. Während die Intensitäten des K_{α} -Dublets, die bei dieser Versuchsanordnung nicht mehr getrennt werden, infolge abneh-

⁹ E. W. White, H. A. Mc. Kinstry und T. F. Bates „Advances in X-Ray Analysis“ Vol. 2, Proc. 7th Annu. Confer. Applic. of X-Ray Analysis, Denver 1958, W. M. Mueller Ed., Plenum Press, New York 1960, S. 239.

menden Gehaltes an Chlor in den sauerstoffreicheren Verbindungen bzw. durch Absorption eines Teiles der Chlor-K α -Strahlung durch den Sauerstoff nur wenig abnehmen, ist die Intensitätsverminderung bei der K β_1 -Linie wesentlich größer. Da eine stärkere Absorption der kürzerwelligen K β -Strahlung durch den Sauerstoff oder das Kalium nicht erklärbar ist, wäre eine Deutung dieses Ergebnisses dahingehend möglich, daß die

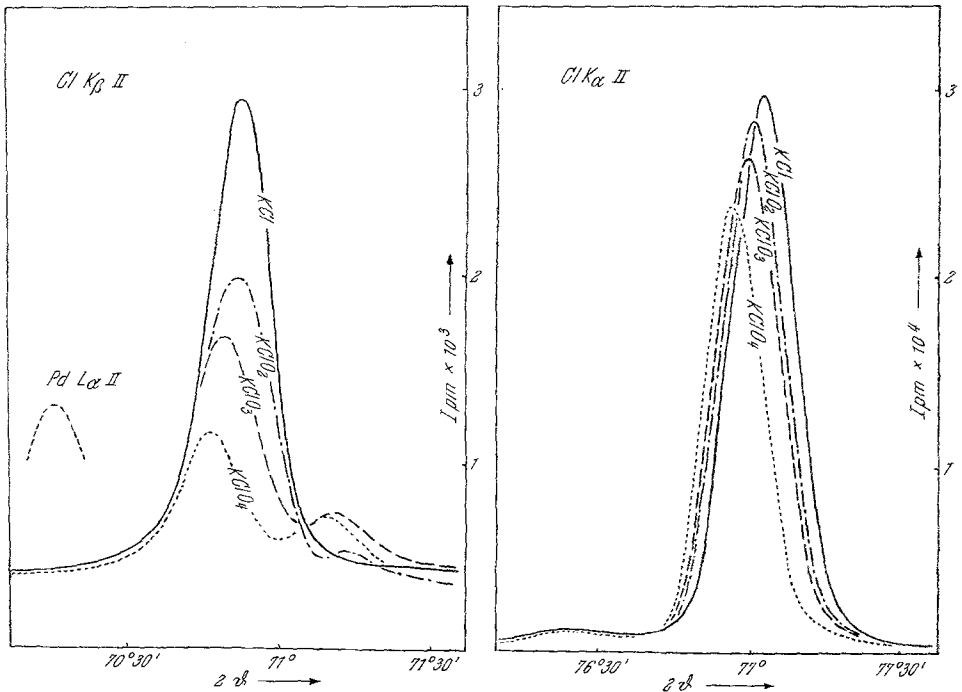


Abb. 1. Registrierkurven der K-Linien von Festsubstanzen

vom Chlor abgegebenen Elektronen nicht oder nur in beschränktem Umfange zur Emission einer K β -Linie beitragen können.

Gleichzeitig ist aus Abb. 1 ersichtlich, daß in den Chlor-Sauerstoff-Verbindungen eine zweite, schwache Linie als längerwelliger Begleiter der K β_1 -Linie erscheint. Die Intensität dieser Satellitenlinie nimmt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt zu. Daß diese Linie nicht durch ein Zersetzungsprodukt der Chlor-Sauerstoff-Verbindungen hervorgerufen wird, darf daraus geschlossen werden, daß ihre relative Intensität unabhängig von der Zeitdauer der Bestrahlung wie auch von der Intensität der anregenden Strahlung ist. Die festen Substanzen zeigen zwar nach längerer Bestrahlung Verfärbung und leichte Zersetzungserscheinungen, doch scheinen die Zersetzungsprodukte gasförmiger Natur zu sein (Cl₂, ClO₂ usw.), die mit dem Wasserstoff sofort weggespült werden. Debye-

Scherrer-Aufnahmen der bestrahlten Substanzen zeigen, daß diese praktisch unveränderte Zusammensetzung besitzen. Kaliumchlorid zeigt durch Anregung der Farbzentren starke Blaufärbung, die bei Zimmertemperatur nach einer Stunde fast vollständig verschwindet.

Wie Abb. 2 zeigt, kann auch bei Flüssigkeiten, wie CCl_4 und SiCl_4 , das Intensitätsverhältnis der K-Linien festgestellt werden. Manche

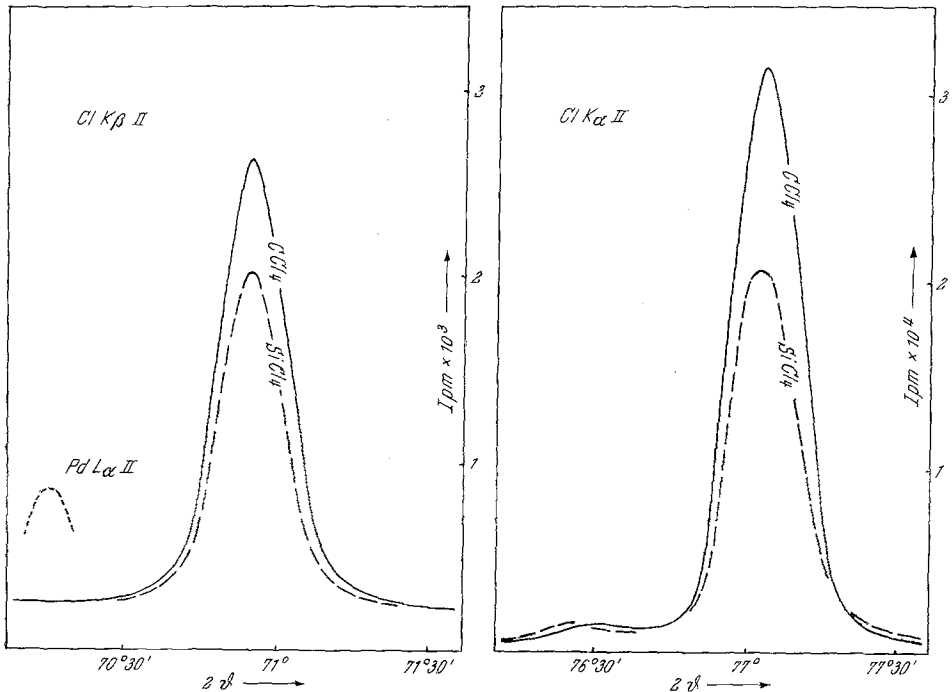


Abb. 2. Registrierkurven der K-Linien von Flüssigkeiten

organische Substanzen, wie Chlorbenzol und Benzoylchlorid, werden allerdings langsam zersetzt, wobei sich die Intensitätsverhältnisse bei längerer Bestrahlung verändern. Bei diesen wurde knapp vor dem Linienmaximum mit der Impulsregistrierung begonnen und danach der Untergrund zu beiden Seiten der gemessenen Linie registriert (s. Tab. 1).

In 1. Reflexionsordnung des Gipskristalles wird mit der beschriebenen Versuchsanordnung die erwähnte $\text{K}\beta$ -Satellitenlinie nicht mehr von der $\text{K}\beta_1$ -Linie getrennt, sondern tritt nur durch starke Unsymmetrie der registrierten Linie in Erscheinung. Trotzdem werden die Verhältnisse der Impulszahlen im Kurvenmaximum durch Überlagerung nicht sehr verändert und können ebenfalls als Maß für die Beeinflussung der Elektronen der M-Schale des Chlors durch die chemische Bindung herangezogen werden. Auf diese Weise konnten auch wäßrige Lösungen, die

eine geringe Fluoreszenzintensität zeigen, untersucht werden. In diesen wurden analoge Änderungen der Intensität der K_{β_1} -Linie des Chlors sowie das Auftreten eines langwelligen Satelliten im Falle der Sauerstoffenthaltenden Verbindungen festgestellt. In Tab. 1 sind die durch Impulszählung im Maximum der $K_{\alpha_{1,2}}$ - und K_{β_1} -Linien erhaltenen Intensitätsverhältnisse zusammengefaßt. Analoge Versuche mit Schwefelverbindungen zeigen ganz ähnliche Ergebnisse.

Tabelle 1. Intensitätsverhältnisse der K-Linien

Verbindung	Intensitätsverhältnis $K_{\alpha_{1,2}} : K_{\beta_1}$	
	In 2. Reflexionsordnung	In 1. Reflexionsordnung
KCl fest	11,5	11,7
KClO ₂ fest	17	15,5
KClO ₃	20	18
KClO ₄ fest	28	22
CCl ₄ flüssig	12,6	
CHCl ₃ flüssig	12,7	
Chlorbenzol flüssig*	ca. 10	
Benzoylchlorid flüssig*	ca. 10,5	
SiCl ₄	11,4	11,4
NaCl 2 n-Lösung		11,0
NaClO ₂ 2 n-Lösung		12,5
NaClO ₃ 2 n-Lösung		14,6
NaClO ₄ 2 n-Lösung		17,5

* Intensitätsverhältnisse ändern sich während der Bestrahlung.

Ich danke an dieser Stelle Herrn Professor Dr. A. Faessler, München, für eine Durchsicht dieser Arbeit und wertvolle Hinweise auf neuere Forschungsergebnisse. Von dem Vorschlag, nicht das Maximum der Registrierkurve, sondern die integrale Intensität zum Vergleich heranzuziehen, mache ich gerne Gebrauch und erhalte folgende Werte für das Verhältnis Cl- $K_{\alpha_{1,2}}$ zu Cl- $K_{\beta_{1,3}}$:

KCl 11,5, KClO₂ 15,3, KClO₃ 20,1, KClO₄ 27,8.

Da anscheinend die Breite des Kollimatorspaltes ($0,15^\circ$) noch immer breit im Vergleich zur Breite des K_{β} -Bandes ist, bleibt das oben gebrachte Ergebnis im wesentlichen unberührt.