

Zur Röntgenfluoreszenzanalyse, 3. Mitt.:

Die Änderung der relativen Intensitäten der $K\beta$ -Strahlung der Elemente Schwefel, Phosphor, Silicium und Aluminium bei Verbindungsbildung

Von

E. Schnell

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Mai 1963)

Die Intensität der $K\beta$ -Strahlung von 27 Verbindungen der Elemente S, P, Si und Al wird mit der Intensität der $K\alpha$ -Strahlung verglichen. Sie ist abhängig vom jeweiligen Element, von dessen Oxydationsstufe und vom Verbindungspartner. Für die Sauerstoffverbindungen ist die mit steigender Oxydationsstufe zunehmende Intensität des langwelligen Satelliten $K\beta'$ charakteristisch.

Die Intensität der $K\beta$ -Strahlung nimmt, verglichen mit der $K\alpha$ -Strahlung, von Schwefel zu Magnesium beträchtlich ab¹. Wie schon in einer früheren Arbeit gezeigt werden konnte, ist auch eine Erhöhung der Oxydationsstufe des Chlors in seinen Sauerstoffsäuresalzen mit einer Abnahme dieses Intensitätsverhältnisses verbunden². Es schien von Interesse, die Änderung des Intensitätsverhältnisses $K\beta/K\alpha$ einer größeren Zahl von Verbindungen der Elemente S, P, Si und Al in Abhängigkeit von der Art der Verbindung zu untersuchen.

Im folgenden soll das Verhältnis der gesamten $K\beta$ -Strahlung zur gesamten $K\alpha$ -Strahlung als „relative $K\beta$ -Intensität“ bezeichnet werden, wobei die gesamte $K\alpha$ -Intensität, die vornehmlich aus der Intensität der Linien $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ besteht, willkürlich mit 150 beziffert wird, um sie mit den in Tabellen³ üblichen Werten vergleichbar zu machen. Die

¹ E. Schnell, Mh. Chem. **94**, 175 (1963).

² E. Schnell, Mh. Chem. **93**, 1383 (1962).

³ Vgl. K. Sagel, „Tabellen zur Röntgen-Emissions- und Absorptions-Analyse“, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1959, S. 113 ff.

Intensität von Satelliten, wie $K\alpha_3$ und $K\beta'$, wird, auch wenn diese durch den Spektrographen getrennt erscheinen, zur Intensität der entsprechenden Linien hinzugezählt. Obwohl für qualitative Überlegungen die direkt gemessenen Impulszahlen herangezogen werden können, ist es angezeigt, eine Korrektur für die Absorption durch die Matrix anzubringen. Dies ist mit Hilfe der Massenabsorptionskoeffizienten, deren Werte durch graphische Interpolation aus Tabellen⁴ gewonnen werden können, durchführbar (vgl. ⁶).

Die, wenn auch geringen, Unterschiede der Massenabsorptionskoeffizienten für $K\alpha$ - und $K\beta$ -Strahlung desselben Elementes machen sich dahingehend bemerkbar, daß die längerwellige $K\alpha$ -Strahlung gegenüber der $K\beta$ -Strahlung etwas stärker von den Matrixelementen absorbiert wird, die relative $K\beta$ -Intensität stets — abhängig vom Verbindungspartner — zu hoch gemessen wird, vorausgesetzt, daß keines der Matrixelemente eine Absorptionskante zwischen der zu messenden $K\alpha$ - und $K\beta$ -Strahlung hat.

Wenn man, wie es bei den beschriebenen Messungen geschieht, die Intensität und Wellenlänge der anregenden Strahlung (I_A), die Probenoberfläche (A) sowie den Einfall- und Austrittswinkel der Primär- bzw. Sekundärstrahlung (φ und ψ) konstant hält und die Probe hinreichend dick ist, so daß vollständige Absorption der Primärstrahlung erfolgt, wobei die Anregungswahrscheinlichkeit (W) infolge des gleichen Primäraktes bei der Anregung der K -Strahlung gleichbleibt, vereinfacht sich die zur Korrektur verwendbare Gleichung^{5, 6}

$$I_F = \frac{I_A(\lambda_A) \cdot W \cdot A \cdot N_F}{\frac{\mu(\lambda_A)}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda_F)}{\sin \psi}}$$

auf

$$I_F = \text{Const.} \times \frac{N_F}{\mu(\lambda_A) + \mu(\lambda_F)}$$

wobei I_F die Intensität der Fluoreszenzstrahlung und N_F die Anzahl der λ_F emittierenden Atome ist. Somit kann die gemessene relative $K\beta$ -Intensität wie folgt korrigiert werden:

$$K\beta \text{ rel.} = K\beta \text{ rel. gem.} \times \frac{\mu(\lambda_A) + \mu(\lambda_F, K\beta)}{\mu(\lambda_A) + \mu(\lambda_F, K\alpha)}$$

⁴ H. A. Liebhafsky, H. G. Pfeiffer, E. H. Winslow und P. D. Zemaný, „X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry“, Wiley, New York 1960, S. 314ff.

⁵ K. Sagel, l. c. S. 19.

⁶ Vgl. H. J. Beattie und R. H. Brissey, *Analyt. Chem.* **26**, 980 (1954).

Eine Korrektur für Verstärkungseffekte durch Fluoreszenzstrahlung anderer Matrixelemente — so bewirkt z. B. die Kalium-K-Strahlung eine geringe zusätzliche Anregung der hier gemessenen K-Strahlungen, die nicht nach obiger Formel korrigiert werden kann — wurde nicht durchgeführt. Ebenso wurden Korrekturen für eine Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten des Zählrohrfensters und für die Quantenausbeute des Zählrohres⁷, oder für das Reflexionsvermögen des Analysatorkristalls nicht durchgeführt. Die zuletzt erwähnten Faktoren sind jedoch Apparatekonstanten und für die späteren Betrachtungen belanglos. Da bei den zu beschreibenden Messungen eine Röntgenröhre mit Chrom-anode verwendet wurde, wurde für $\mu(\lambda_A)$ der Absorptionskoeffizient der Matrix für die $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung eingesetzt, in der Annahme, daß diese hauptsächlich zur Anregung beiträgt. Bei Flüssigkeiten mußte ein Flüssigkeitsbecher verwendet werden, dessen Hostaphanfolie eine beträchtliche Absorption zeigt. Durch Vergleichsmessung von festen Proben mit und ohne vorgeschaltete Folie wurde ein Korrekturfaktor für die zu messende Strahlung ermittelt, der der stärkeren Absorption der längerwelligen $\text{K}\alpha$ -Strahlung in der Folie Rechnung trägt.

Zu einem Intensitätsvergleich der $\text{K}\alpha$ - mit der $\text{K}\beta$ -Strahlung ist ein nichtfokussierender Spektrograph mit Zählrohrregistrierung gut geeignet, da bei entsprechender Zähldauer ein gut reproduzierbares Ergebnis erzielt werden kann. Infolge der Fluoreszenzanregung und der relativ großen bestrahlten Probenfläche können auch empfindliche Substanzen, wie z. B. Chlorate und Perchlorate, oder niedrig siedende Flüssigkeiten, wie z. B. SO_2Cl_2 und SiCl_4 , untersucht werden. Die Auflösung des verwendeten Gerätes reicht natürlich nicht an die eines fokussierenden Spektrographen heran, doch zeigt die Messung der $\text{K}\beta$ -Strahlung des SiO_2 , daß dort die Trennung des $\text{K}\beta'$ -Satelliten von der Hauptbande schon recht gut ist (vgl. dazu auch⁸). Eine Verbesserung der Auflösung kann durch Verwendung eines Analysatorkristalls größerer Dispersion erzielt werden. Auch durch Messung der Chlor-K-Strahlung in 2. Ordnung konnte dies erreicht werden¹. Durch Heranziehung von Vergleichslinien und entsprechend langsame Registrierung können Wellenlängenverschiebungen des Schwerpunktes von Banden festgestellt werden (vgl. auch⁹). Hier sollen diese jedoch nur qualitativ erfaßt und zur Diskussion gestellt werden.

⁷ H. Neff, Siemens-Z. **33**, 655 (1959).

⁸ B. Kern, Z. Physik **178**, 186 (1960).

⁹ E. W. White, H. A. McKinstry 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., New York 1960, S. 239.

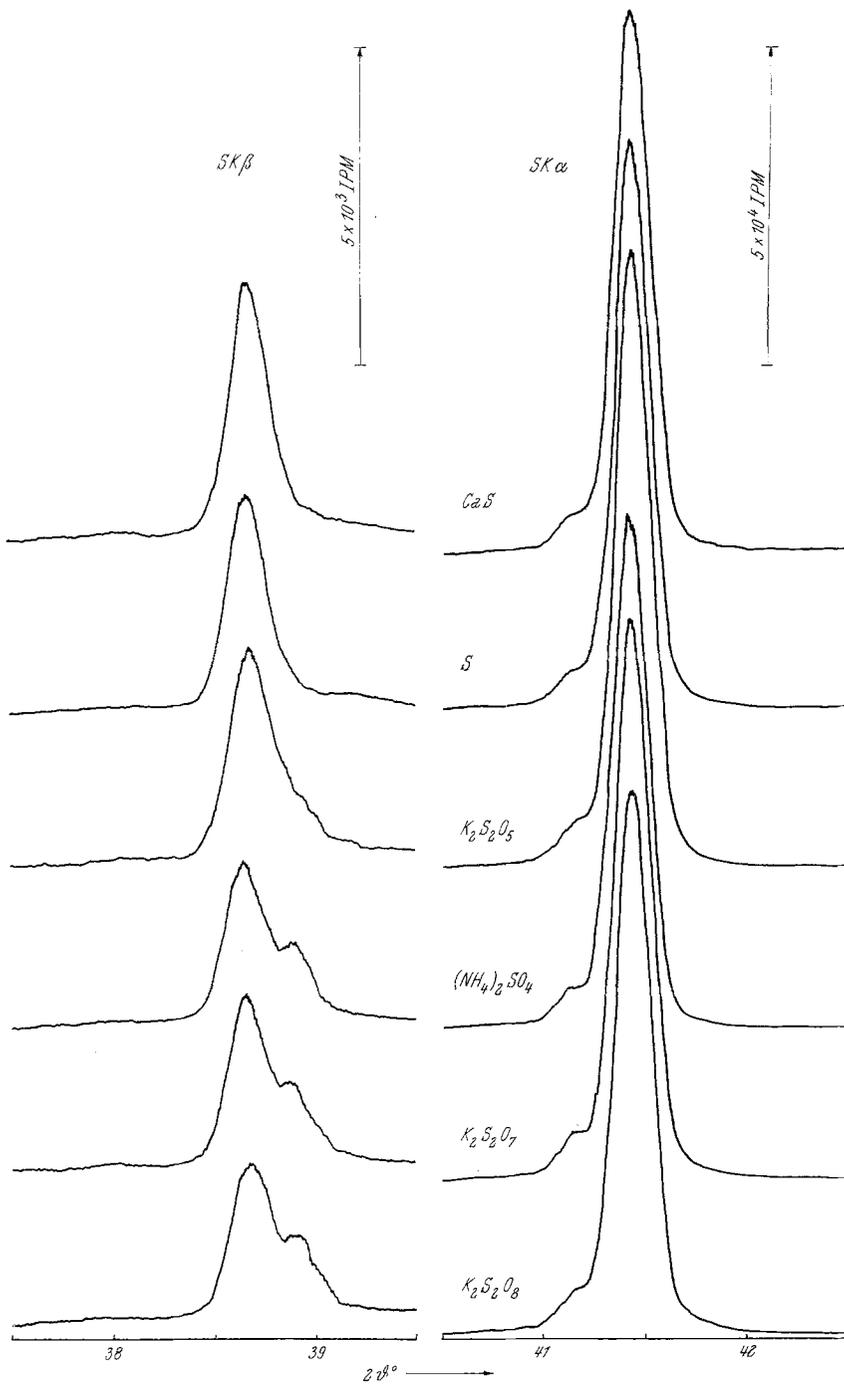
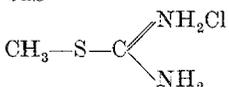
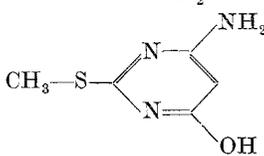


Abb. 1. Registrierkurven der SK-Strahlung

Tabelle 1. Relative $K\beta$ -Intensität von Elementen und Verbindungen der M-Periode

Substanz	$K\beta$ rel. gemessen	$K\beta$ rel. korrr.	Substanz	$K\beta$ rel. gemessen	$K\beta$ rel. korrr.
KCl	13,0	12,2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	6,7	5,9
CCl_4	11,9	10,4	K_2SO_4	6,35	5,7
SiCl_4	13,2	10,9	SO_2Cl_2	6,9	5,6
KClO_2	10,9	9,9	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$	6,4	5,7
KClO_3	10,1	9,1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$	7,3	5,7
KClO_4	7,3	6,6	Ca_3P_2	6,0	5,6
K_2S	8,35	7,75	P (rot)	5,8	5,2
CaS	7,85	7,0	H_3PO_3	6,5	5,7
	7,55	7,05	HPO_3	6,35	5,45
	8,25	7,1	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	7,3	5,45
S rhomb.	6,37	6,0	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	6,0	5,35
CS_2	6,95	5,8	P_2O_5	5,65	4,9
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	6,6	5,95	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$	7,6	5,45
KHSO_4	6,5	5,8	$(\text{PNCl}_2)_4$	5,95	5,35
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	6,5	5,8	P_3N_5	6,25	5,5
			P_2S_5	6,25	5,8
			Si	5,5	5,3
			SiC	5,8	5,2
			SiO_2	5,2	4,55
			Al	2,8	2,5
			Al_2O_3	3,3	3,0
			LiAlH_4	3,85	3,5

Die Abb. 1—4 zeigen die Zählrohr-Registrierkurven der Elemente Schwefel bis Aluminium und einiger ihrer Verbindungen. Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind nur die wichtigsten Registrierkurven wiedergegeben.

Tab. 1 enthält die relativen $K\beta$ -Intensitäten vor und nach der Korrektur. Da in einer früheren Arbeit² eine etwas andere Art des Vergleiches für die $\text{ClK}\alpha$ - und $\text{K}\beta$ -Strahlung verwendet und keine Absorptionskorrektur angebracht wurde, sind in dieser Tabelle die aus den früheren Messungen in der oben beschriebenen Art errechneten Werte mit aufgenommen worden. Die Dispersion des verwendeten Analysatorkristalles (Gips, $2d = 15,19 \text{ \AA}$) ist in den Schwefel—Sauerstoff-Verbindungen zur Trennung der $K\beta$ -Bande vom $K\beta'$ -Satelliten nicht ausreichend, was für die Intensitätsmessungen, wie sie hier durchgeführt werden, jedoch ohne Belang ist. Bei Verwendung eines Analysatorkristalles mit kleinerem Gitterabstand (Äthylendiamin-tartrat, $2d = 8,803 \text{ \AA}$) kann jedoch die Trennung verbessert werden, wie in Abb. 1a gezeigt wird.



Abb. 1 a. Die $\text{SK}\beta$ -Strahlung von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ mit EDDT-Analysator gemessen

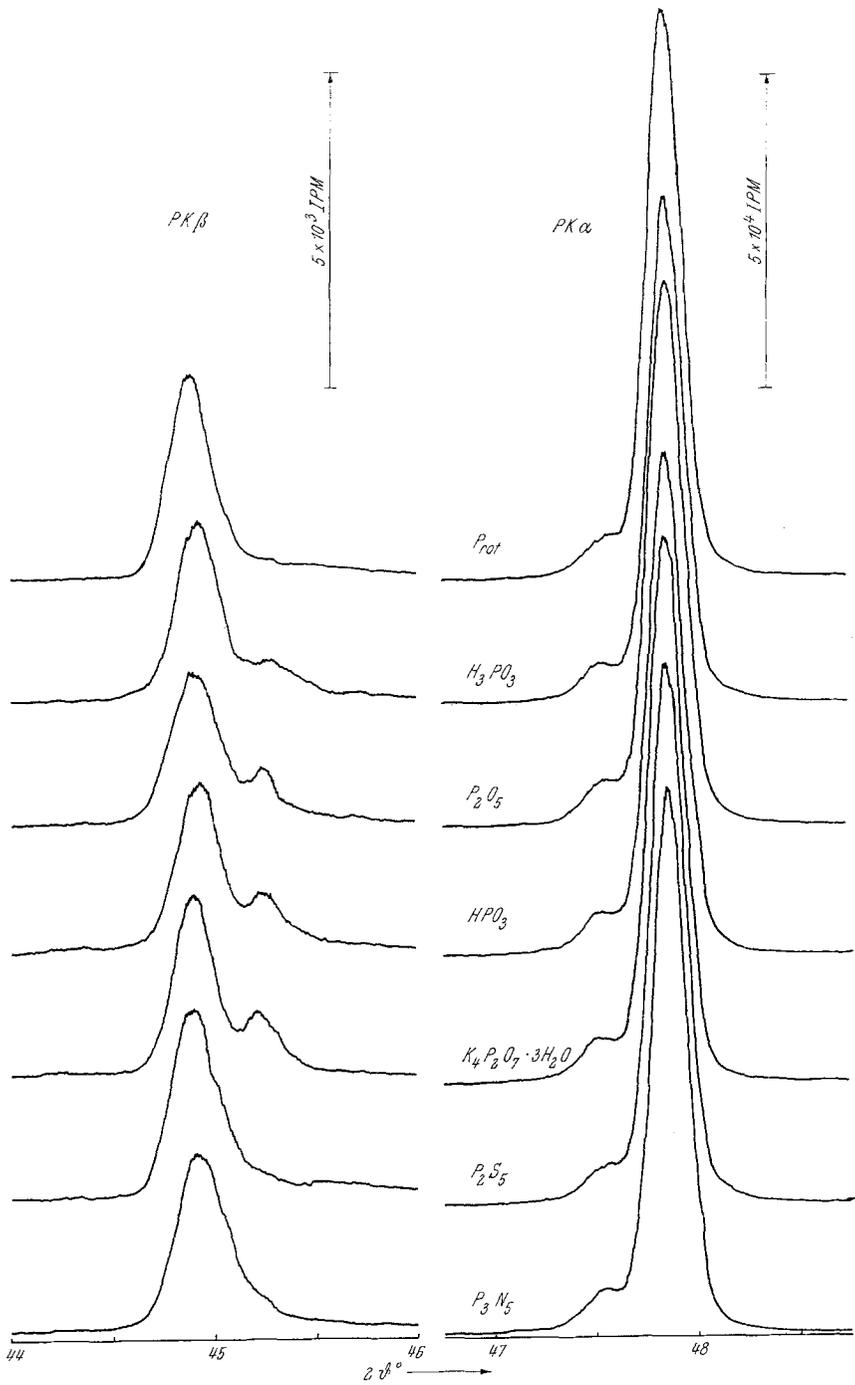


Abb. 2. Registrierkurven der PK-Strahlung

Diskussion der Ergebnisse

Am stärksten tritt die Abnahme der $K\beta$ -Intensität mit Erhöhung der Oxydationsstufe bei den Chlorverbindungen zutage, weniger stark

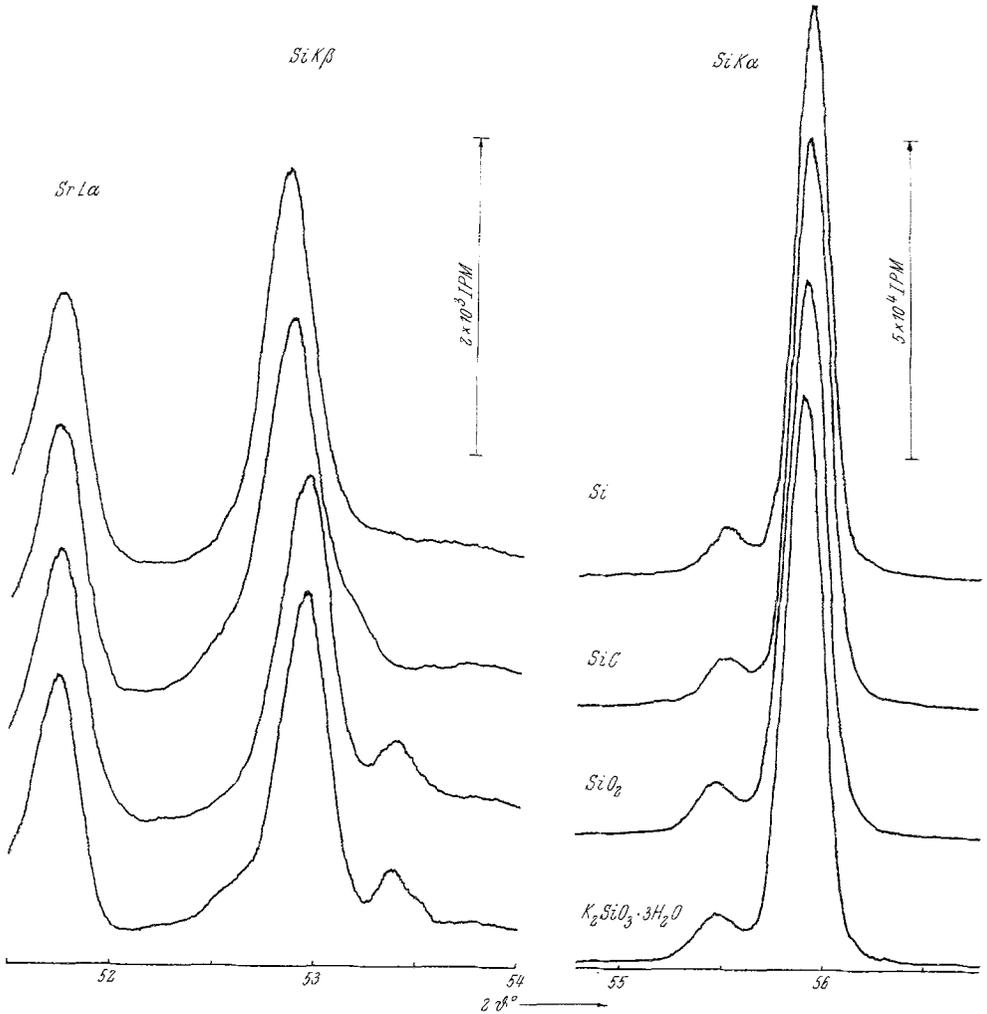


Abb. 3. Registrierkurven der SiK-Strahlung, $SrLa$ als Referenzlinie

bei Schwefel- und Siliciumverbindungen. Beim Phosphor beobachten wir eine Abnahme vom Calciumphosphid zum roten Phosphor, dann ein Ansteigen zur phosphorigen Säure, und von dort wieder einen Abstieg zur Phosphorsäure bzw. den Phosphaten mit einer Ausnahme im P_2S_5 , die möglicherweise mit einem Verstärkungseffekt durch die stark angeregte SK-Strahlung zusammenhängt. Die rel. $K\beta$ -Intensität des

Aluminiums nimmt beachtlich zu vom Metall über das Oxyd zum Lithiumaluminiumhydrid.

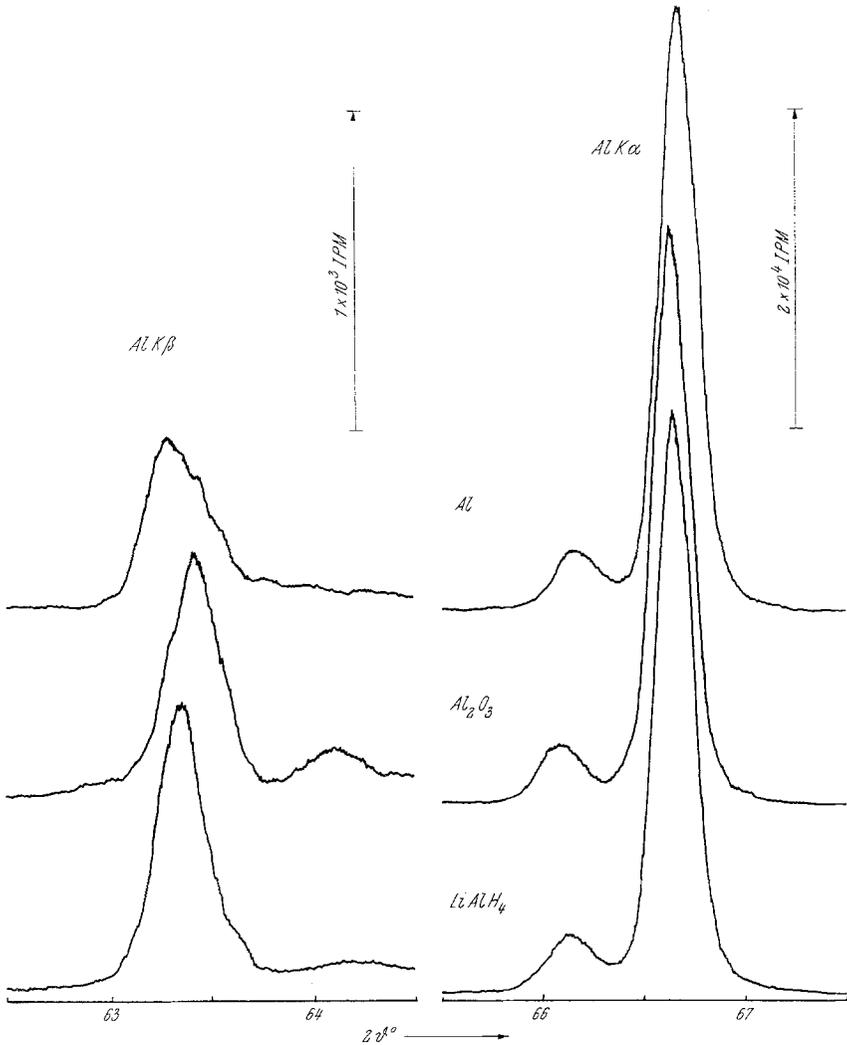


Abb. 4. Registrierkurven der AlK-Strahlung

Die Hauptemission der $K\beta$ -Bande entspricht dem Übergang $3p-1s$. Verarmt das $3p$ -Niveau bei Oxydation an Elektronen, so wird damit auch die relative $K\beta$ -Intensität geringer, vorausgesetzt, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten sich nicht sprunghaft, sondern höchstens kontinuierlich ändern⁸. Werden zur Bindung auch $3s$ -Elektronen herangezogen, so scheint auch der verbotene Übergang $3s-1s$ stattzufinden.

So wurde der langwellige $K\beta'$ -Satellit in den Sulfaten einem solchen Übergang zugeordnet¹⁰. Obzwar für die Entstehung des $K\beta'$ -Satelliten verschiedene Theorien diskutiert wurden^{8, 11}, scheint obige Erklärung den hier gezeigten Ergebnissen nicht zu widersprechen. Tritt Hybridisierung ein, so scheint der Satellit zur Hauptemission zu wandern bzw. darin zu verschwinden und deren Gesamtintensität zu verstärken.

Nimmt man an, daß die relative $K\beta$ -Intensität bei Elementen und Verbindungen der M-Periode der Anzahl der $3p$ -Elektronen proportional ist und bei Hybridisierung oder Heranziehung der s -Elektronen zur chemischen Bindung auch diese zur Gesamtintensität beitragen können, so lassen sich damit die hier beschriebenen Beobachtungen erklären. So scheinen bei den Elementen Schwefel und Phosphor die $3s$ -Elektronen nicht merklich zur Emission der $K\beta$ -Bande beizutragen, die relativen $K\beta$ -Intensitäten sind daher geringer als auf Grund der Oxydationszahl angenommen werden sollte, während Silicium und Siliciumcarbid infolge sp^3 -Hybridisierung eine relativ hohe $K\beta$ -Intensität zeigen.

Wie aus Abb. 1 und 2 ersichtlich und bei den Chlorverbindungen schon früher gezeigt wurde², nimmt bei Erhöhung der Oxydationszahl gegenüber Sauerstoff die Intensität der Hauptemissionsbande noch stärker ab, als, wegen der gleichzeitigen Intensitätszunahme des $K\beta'$ -Satelliten, die gesamte $K\beta$ -Intensität abnimmt, doch ist diese stärkere Abnahme nicht allgemein als Maß für die Oxydationszahl anzusprechen, da bei anderen Verbindungen der erwähnte Satellit nicht bzw. mit geringerer Intensität auftritt. So sieht man im P_2S_5 und P_3N_5 wohl eine Verstärkung des Bandes, doch keinen getrennten Satelliten wie z. B. im P_2O_5 . Die gleichen Beobachtungen konnten beim PCl_5 und $(PNCl_2)_4$ gemacht werden, während im SO_2Cl_2 die Satellitenintensität nur etwa halb so groß ist wie in den Sulfaten. Beim Vergleich der Abb. 1—4 läßt sich qualitativ eine Wellenlängenverschiebung des Maximums der Emissionsbande mit Erhöhung der Oxydationszahl feststellen:

Während beim Chlor eine Verschiebung zu kürzeren Wellen feststellbar ist^{2, 9}, ist sie beim Schwefel zwar auch noch vorhanden, doch weniger charakteristisch¹⁰. Bei Phosphor ist kaum eine Verschiebung feststellbar, während bei Silicium und Aluminium eine beträchtliche Verschiebung zu längeren Wellen beobachtbar ist.

Zur qualitativen Erklärung darf man von der Annahme ausgehen, daß Chlor in CCl_4 von 7 Elektronen, Chlor in $KClO_4$ nur von 4 Elektronen umgeben ist, wenn man von der Bildung von Doppelbindungen absieht. Die einzelnen Elektronen des Chlors im Perchlorat sollten dadurch im Mittel energiereicher werden und die Bande ins Kurzwellige verschoben

¹⁰ A. Faessler und E. D. Schmid, Z. Physik **138**, 71 (1954).

¹¹ J. Valasek, Physic. Rev. **52**, 250 (1937); **53**, 274 (1938).

sein. Silicium hat im SiC und SiO₂ — von Doppelbindungen oder Verstärkung der Bindung durch Polarität abgesehen — jeweils 4 Elektronen, und es wäre denkbar, daß diese im SiO₂ mehr dem Sauerstoff als negativerem Partner angehören und dadurch niedrigere Energie besitzen. Schwefel und Phosphor liegen zwischen diesen beiden Systemen.

Die in Abb. 4 sichtbare Verzerrung der AlK β -Bande des Metalles Aluminium dürfte bei diesen Messungen neben der natürlichen Bandenform¹² vor allem dem Umstand zuzuschreiben sein, daß auch die Strahlung der oberflächlichen Oxydschicht zur Gesamtemission beitrug.

Durchführung der Messungen

Die Messungen erfolgten mit der Siemens-Röntgeneinrichtung „Kristalloflex IV“ mit Vakuumzusatz und Zählrohrgoniometer, Gips-Analysatorkristall und Argon—Methan-Durchflußzählrohr. Der Kollimator erlaubte eine Winkeldivergenz von 0,15°. Die Anregung erfolgte mit einer Chromröhre, deren Strahlungsdosis jeweils so eingestellt wurde, daß die untersuchte K α -Linie für alle Proben etwa dieselbe Intensität hatte, um Totzeitkorrekturen überflüssig zu machen und vergleichbare Registrierdiagramme zu erhalten. Wie Vergleichsmessungen ergaben, wirkt sich verschieden starke Bestrahlung der Proben auf das Verhältnis der rel. K β -Intensität nicht meßbar aus. Die Hochspannung des Zählrohres wurde für jede Strahlung so eingestellt, daß die verstärkten Impulse nach weiterer 250facher Verstärkung im Linearverstärker optimal im Kanal zwischen 10 und 30 V des Diskriminators lagen, um dadurch unerwünschte Streustrahlung oder in höheren Ordnungen gebeugte kurzweilige Strahlung auszuschalten. Im Falle der SiK α -Strahlung würden z. B. die CrK α -III-Linie der anregenden Strahlung oder in Silicaten auch die CaK α -II- und KK β -II-Linien stören.

Die Drehung des Goniometers erfolgte mit einer Geschwindigkeit von 1° in 4 Min. von höheren zu niedrigeren Winkeln. Im allgemeinen betrug somit die Registrierzeit für jede Linien- oder Bandengruppe 8 Min., bei den geringeren Intensitäten der Silicium- und Aluminiumstrahlung 16 Min. (1° in 8 Min.). Während des Registrierens des Mittelwertes der Impulszahlen wurde die Dämpfung des Mittelwertmessers so eingestellt, daß statistische Schwankungen größtenteils unterdrückt wurden, um gut vergleichbare Kurven zu erhalten. Die durch diese Dämpfung hervorgerufenen Verzögerungen konnten zum Vergleich oder zur Messung von Wellenlängen durch gleichzeitiges oder nachfolgendes Registrieren einer Vergleichslinie unter gleichen Bedingungen ausgeschaltet werden. Beim Silicium z. B. wurde nach Registrieren der K β -Bande ohne Unterbrechung der Messung — durch Austausch des Präparates gegen einen Strontiumnitrat enthaltenden Preßling, was mittels der Vakuumschleuse einfach durchgeführt werden kann — die SrL α -Linie bei gleichbleibender Empfindlichkeit und Dämpfung des Mittelwertmessers aufgenommen.

Während der Registrierung wurden in jeder Minute die Impulse gezählt und durch einen Zählbetrag—Zeit-Drucker ausgedruckt. Von der Gesamtsumme der Impulse einer registrierten Linien- oder Bandengruppe wurde die Summe der Untergrundstrahlung in Abzug gebracht, welche aus den Impulszahlen während der ersten und letzten Minute eines Registriervorganges dieser Linien- oder Bandengruppe errechnet wurde.

¹² J. Farineau, Ann. Physique [Paris] **10**, 20 (1939).

Die Proben bestanden zum größten Teile aus analysenreinen Substanzen, in einigen Fällen, besonders bei Flüssigkeiten, war die Reinheit „besser als 98%“. Die festen Proben waren zu einer einheitlichen Größe von 21 mm Durchmesser gestanzt, geschmolzen oder gepreßt und waren jeweils dicker als 2 mm. Die Flüssigkeiten wurden in Flüssigkeitsbechern; die mit einer ca. 20 μ dicken Hostaphanfolie versehen waren, gemessen. Dabei wurde der Vakuumzusatz nicht evakuiert, sondern mit H_2 durchströmt. Der Korrekturfaktor für die stärkere Absorption der $K\alpha$ - gegenüber der $K\beta$ -Strahlung — durch die Folie oder möglicherweise den Wasserstoff — wurde an festen Proben ermittelt. Diese wurden einmal im Vakuum gemessen, daraufhin mit einer Folie, wie sie in den Flüssigkeitsbechern Verwendung fand, bedeckt und erneut im Wasserstoffstrom gemessen. Das Verhältnis von $K\beta$ rel. der ersten Messung zu $K\beta$ rel. der Messung mit Folie im Wasserstoffstrom diente zur Korrektur. Feuchtigkeitsempfindliche Substanzen, wie P_2O_5 und PCl_5 , wurden im Stickstoffkasten zum Pressen vorbereitet, das Preßgerät in einer Polyäthylenfolie zur Presse gebracht, der Preßling im Stickstoffkasten aus der Matrize entfernt und der Probenträger mit einem Deckglas, das sich erst in der Vakuumschleuse von diesem löste, abgedeckt. Alle beschriebenen Messungen wurden mindestens zweimal durchgeführt, wobei die Reproduzierbarkeit der Werte der rel. $K\beta$ -Intensität in allen Fällen besser als $\pm 0,1$ war.

Die Vergleichsmessung der $K\beta$ -Bande im $K_2S_2O_7$ wurde mit einer Philips-Röntgenanlage mit Vakuumspektrographenzusatz PW 1540 und Äthylendiamindextrotartrat-Analysatorkristall durchgeführt. Für die Erlaubnis zur Durchführung dieser und ähnlicher Vergleichsmessungen sei dem Metallwerk Plansee, Reutte, gedankt.

Dank gebührt vor allem dem verstorbenen Herrn Kommerzialrat *Alfred Swarovski* für die großzügige Stiftung der Röntgenanlage.