

Untersuchungen an Röntgenemissionsprofilen von leichten Elementen mit der „Makrosonde“

Von

H. Malissa und M. Grasserbauer*

Aus dem Institut für Analytische Chemie und Mikrochemie
der Technischen Hochschule Wien

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 20. April 1971)

*Studies of the X-Ray Emission Profiles of Light Elements
with the Primary X-Ray Analyzer*

The shifts of the position of the intensity maxima in the X-ray emission profile of an element in different compounds are correlated with chemical parameters by recording the X-ray emission profiles of oxygen in a series of oxides with the "makrosonde" and determining the shifts of the intensity maximum in the oxygen emission profile. It can thus be shown that between the so-called line shift of oxygen and the standard enthalpies of formation of the oxides a direct and continuous relationship exists. In compounds of the type Me_2O_3 there is in addition an almost linear dependence of the energy of the intensity maximum in the oxygen emission profile from the ionic character of the metal-oxygen bond.

Interpretation of the line shifts of carbon, nitrogen, fluorine and chlorine according to literature data shows that in all these systems a continuous relationship between line displacement and enthalpy of formation likewise exists. In a few systems—such as those of carbon and chlorine—there is furthermore a direct relationship between the energy of the intensity maximum in the emission profile and the ionic character of the metal—nonmetal bond.

Die Verschiebungen der Lage der Intensitätsmaxima im Röntgenemissionsprofil eines Elementes in verschiedenen Verbindungen werden mit chemischen Parametern in Zusammenhang gebracht, indem die Röntgenemissionsprofile von Sauerstoff in einer Reihe von Oxiden mit der „Makrosonde“ aufgenommen und die Verschiebungen des Intensitätsmaximums im Sauerstoffemissionsprofil ermittelt werden. Dabei zeigt sich, daß die sogenannte Linienverschiebung von Sauerstoff in einem direkten stetigen Zusammenhang mit der Standardbil-

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

dungsenthalpie der Oxide steht. Bei dem Verbindungstyp Me_2O_3 zeigt sich außerdem eine annähernd lineare Abhängigkeit der Energie des Intensitätsmaximums im Sauerstoffemissionsprofil vom Ionencharakter der Metall—Sauerstoffbindung.

Die Auswertung der Linienverschiebungen von Kohlenstoff, Stickstoff, Fluor und Chlor nach Literaturdaten zeigt, daß bei allen diesen Systemen ebenfalls ein stetiger Zusammenhang zwischen Linienverschiebung und Bildungsenthalpie besteht. Bei einigen Systemen — wie bei denen von Kohlenstoff und Chlor — besteht auch ein direkter Zusammenhang zwischen der Energie des Intensitätsmaximums im Emissionsprofil und dem Ionencharakter der Metall—Nichtmetallbindung.

1. Einführung

Das Gebiet der weichen Röntgenstrahlung (10—230 Å) erlangte in den letzten Jahren in der analytischen Chemie eine sehr große Bedeutung, weil einerseits durch die Verwendung des Elektronenstrahls als analytisches Reagens die „leichten“ Elemente in einfacher Weise zugänglich wurden und andererseits Werkstoffe, die Elemente niedriger Ordnungszahl als wesentliche Verbindungsbestandteile enthalten, in starkem Vordringen begriffen sind (z. B. Hartmetalle oder Cermets).

Der in dieser Arbeit behandelte Bereich beinhaltet die *K*-Banden der Elemente der 2. Periode (Li—F) und die $L_{2,3}$ -Banden der Elemente der 3. Periode (Na—Cl). Diese Röntgenemissionsbanden unterscheiden sich von der kurzwelligen charakteristischen Röntgenstrahlung schwerer Elemente vor allem dadurch, daß die Erzeugung von Röntgenquanten durch einen Elektronensprung aus dem Valenzniveau des Atoms erfolgt. Das Valenzniveau eines Atoms weist eine große Unschärfe der Elektronendichteverteilung auf, während die inneren Niveaus, auf denen der signalerzeugende Elektronensprung endet, eine sehr geringe Unschärfe der Elektronendichteverteilung aufweisen^{1, 2}. Diese Tatsache bewirkt, daß die sogenannten „Röntgenlinien“ leichter Elemente nicht als scharfe Linien, sondern als breite Emissionsbanden auftreten. Da also die Elektronensprünge, die zur Röntgenemission führen, zwischen dem breiten Valenzniveau und einem im Verhältnis dazu sehr schmalen inneren Niveau stattfinden, geben sie oft in guter Näherung die Elektronendichteverteilung im Valenzniveau des emittierenden Ions im Kristallverband wieder¹.

Die Emissionsbanden der leichten Elemente, auch Emissionsprofile genannt, können mit ihren charakteristischen Größen, wie 1. Form des Emissionsprofils, 2. Lage des Intensitätsmaximums im Emissionsprofil und 3. Intensität, beschrieben und ausgewertet werden.

¹ W. Weisweiler, Ber. dtsch. Keram. Ges. **47**, 306 (1970).

² K. Siegbahn et al., ESCA. Uppsala: Almqvist & Wiksells. 1967.

Von besonderem analytischen Interesse ist (neben der Intensität des Emissionsprofils eines leichten Elementes) die Lage des Intensitätsmaximums im Emissionsprofil, weil von der Einstellung auf das Meßmaximum bei Probe und Standard die Genauigkeit der Analyse abhängt. Die Änderungen in der Lage des Intensitätsmaximums hängen eng mit den Verschiebungen des Maximums der Elektronendichte im Valenzniveau und der Verschiebung der Lage des inneren Orbitals, auf dem der Elektronensprung endet (1s-Niveau bei der K-Bande), zusammen.

Die Auswirkungen, die das Auftreten der Verschiebungen des Intensitätsmaximums eines Elementes in verschiedenen Verbindungen hervorrufen, sind sowohl in Hinblick auf die Analysetechnik als auch im Hinblick auf die quantitative Auswertung von Röntgenemissionsbanden, vielfältig und bedürfen besonderer Beachtung. Die Ursachen für Verschiebungen in der Lage des Intensitätsmaximums des Emissionsprofils eines Elementes in verschiedenen Verbindungen können auf Einflüsse des Verbindungspartners auf die Energieniveaus der Elektronen zurückgeführt werden, z. B. auf die atomaren Wechselwirkungen (Elektronegativität und Valenzzustand der Verbindungspartner), Koordination oder Kristallstruktur. In der Mehrzahl der Verbindungen mit leichten Elementen werden diese Parameter gemeinsam die Linienverschiebungen beeinflussen³. In den meisten Fällen wird es daher nicht möglich sein, die einzelnen Einflüsse zu trennen.

Aus diesem Grunde erscheint es sinnvoll, die Linienverschiebungen verschiedener Leichtelement-Verbindungen mit makroskopischen Parametern, die atomare und molekulare Änderungen summarisch beschreiben, z. B. mit der Bildungsenthalpie, zu korrelieren.

Da die Volumsarbeit bei Feststoffsystemen im Verhältnis zu der bei der Bildung einer Verbindung auftretenden Änderung der inneren Energie sehr klein ist und daher vernachlässigt werden darf, kann die Standardbildungsenthalpie als Maß für die innere Energie eines Systems gelten, denn sie beschreibt die energetische Änderung eines aus Reinelementen bestehenden Systems bei der Bildung einer Verbindung unter Einbeziehung der Volumsarbeit.

2. Emissionsprofile von Sauerstoff in Oxiden

Die Makrosonde vom Typ Jeol JPX-3 besitzt ein Planspektrometer, dessen Konstruktion es erlaubt, den großen Beugungswinkelbereich von $2\Theta = 9^\circ$ bis 135° zu erfassen; man kann für die Aufnahme der Sauerstoffemissionsprofile den hochauflösenden KAP-Kristall ($2d = 26,653 \text{ \AA}$) verwenden⁴. Somit ist eine befriedigende Wiedergabe von Detailstrukturen des Emissionsprofils ermöglicht.

³ D. W. Fischer und W. L. Baun, Adv. in X-Ray Anal. **9**, 329. New York: Plenum Press. 1966.

⁴ H. Malissa und M. Grasserbauer, Mikrochim. Acta [Wien] **1970**, 914.

Da zwischen den bisher publizierten Angaben⁵⁻⁷ über die Emissionsbanden von Sauerstoff oft beträchtliche Unterschiede bestehen und die Zahl der untersuchten oxidischen Systeme beschränkt ist, wurden sowohl die Emissionsprofile von Sauerstoff von bereits in der Literatur behandelten Oxiden als auch von noch nicht vermessenen Oxiden aufgenommen.

Als Proben standen pulverförmige p. A.-Präparate von 21 Oxiden zur Verfügung, die als mehlfines Pulver in einer Vakuumpresse zwischen metallographisch polierten Preßstempeln zu Preßlingen mit einer vollkommen glatten Oberfläche (Oberflächenunebenheiten kleiner als 1 μm) verpreßt und gleichmäßig mit Kohlenstoff bedampft wurden.

Die Aufnahme der Emissionsprofile von Sauerstoff in den Oxiden wurde unter folgenden Analysenbedingungen ausgeführt:

Anregungsspannung: 15 kV

Durchmesser des Elektronenstrahls: 4 mm

Probenstrom: etwa 70—90 μA

Analysatorkristall: KAP

Integrale Messung, Meßzeit pro Spektrum etwa 10 Minuten.

Die Eichung der Wellenlängenskala erfolgte unter Verwendung der Eisen- $L\alpha_1$ -Linie (17,602 \AA), die Aufzeichnung der Emissionsprofile erfolgte mit Hilfe des gekoppelten Kompensationsschreibers.

Die Emissionsprofile von Sauerstoff in den untersuchten Oxiden sind in Abb. 1 und 2 wiedergegeben und zeigen die graphisch als Schnittpunkt der an den oberen Teil der beiden Flanken des Peaks gelegten Tangenten ermittelte Wellenlänge des Intensitätsmaximums im Hauptpeak. Die Form der Emissionsprofile von Sauerstoff ist von Oxid zu Oxid recht unterschiedlich und reicht von schmalen Peaks mit geringer Halbwertsbreite, wie BeO mit 2,4 eV, zu breiten Peaks mit großer Halbwertsbreite, wie TiO_2 mit 5,4 eV bzw. Co_2O_3 mit 6,1 eV. Neben dem Hauptpeak ist vor allem der bei allen untersuchten Oxiden (mit Ausnahme von Cr_2O_3 , Co_2O_3 , Bi_2O_3 und UO_2) registrierte kürzerwellige Satellitenpeak interessant. Auch *Vollath*⁵ findet bei den von ihm gemessenen Oxiden (Al_2O_3 , MgO und SiO_2) einen kurzwelligen Satelliten.

Die Ursache für die Entstehung der kurzwelligen Satellitenpeaks ist derzeit noch ungeklärt. Einige Autoren^{8,9} stellen fest, daß der kurzwellige Satellitenpeak bei Verwendung eines Clinochlorkristalls

⁵ R. A. Mattson und C. E. Ehlert, Adv. in X-Ray Anal. **9**, 471 (1966). New York: Plenum Press.

⁶ T. Shiraiwa und N. Fujino, X-Ray Optics and Mikroanalysis, S. 365. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1968.

⁷ D. Vollath, Mikrochim. Acta [Wien] Suppl. **3**, 1 (1968).

⁸ W. L. Bawn und E. W. White, Anal. Chem. **41**, 831 (1969).

⁹ A. El Goresy, Privatmitteilung.

nicht auftritt und sehen die Ursache für den Satellitenpeak in der Verwendung eines Phthalatkristalls. Gegen diese Interpretation spricht, daß *Fischer*¹⁰ bei Verwendung eines Rubidiumphthalats ebenfalls keinen kurzwelligen Satellitenpeak erhält und weiters, daß die Lage des Satellitenpeaks sowie seine relative Intensität von der analysierten Verbindung abhängen.

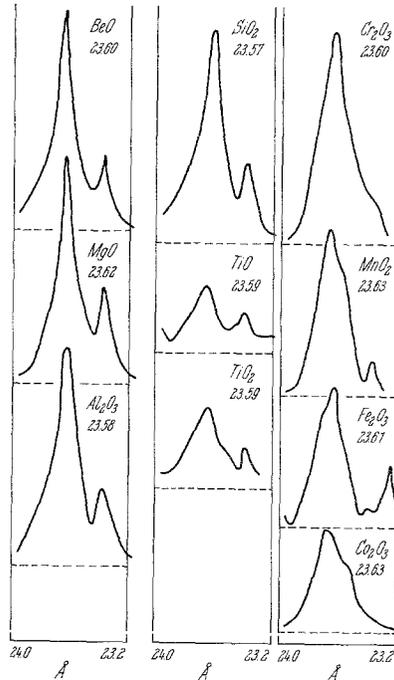


Abb. 1. Sauerstoff-Emissionsprofile

Die langwelligen Satelliten^{6, 7} haben wir wegen ihrer geringen Intensität, die eine exakte Auswertung in Frage stellte, nicht zur Untersuchung herangezogen.

Einzelne starke Abweichungen von der charakteristischen Form der Emissionsprofile, wie sie bei CeO_2 und UO_2 auftreten, sind auf interferierende Linien der Metallkomponente der Verbindung zurückzuführen, z. B. dürfte eine $\text{ZrL}\beta_1$ vierter Ordnung die Satellitenlinie in ZrO_2 sein.

Die mittlere Wellenlänge des Intensitätsmaximums im Sauerstoffemissionsprofil aller von uns untersuchten Oxide beträgt 23,600 Å und stimmt zufällig mit dem üblicherweise in Röntgentabellen angegebenen Wellenlänge von 23,6 Å für die Sauerstoff-K-Linie exakt überein. In

¹⁰ D. W. Fischer, J. Chem. Physics **42**, 3814 (1965).

diesem Zusammenhang soll nun besonders darauf hingewiesen werden, daß eine kritiklose Verwendung des üblichen Tabellenwertes (23,6 Å) zur Sauerstoffanalyse einen bis zu 25% betragenden Fehler zur Folge haben kann, wenn die Linienverschiebung nicht berücksichtigt wird.

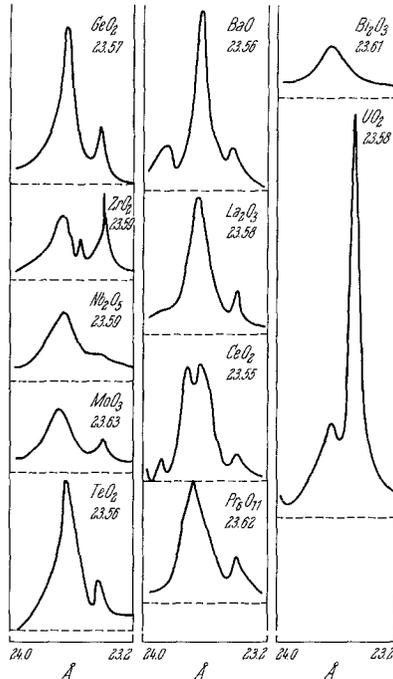


Abb. 2. Sauerstoff-Emissionsprofile

3. Zusammenhänge zwischen Emissionsprofilen und chemischen Daten

3.1. Sauerstoff

In der Literatur finden sich bei der Behandlung von Sauerstoffemissionsprofilen nur wenige Hinweise auf Zusammenhänge zwischen charakteristischen Größen der Emissionsprofile, vor allem zwischen der Energie des Intensitätsmaximums des Hauptpeaks und chemischen Daten. *Mattson* und *Ehlert*⁵ weisen darauf hin, daß ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Energie des Intensitätsmaximums und der Elektronegativität des Verbindungspartners nicht besteht. Auch *Fischer*¹⁰ findet keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen Kristallstruktur, Valenzzustand oder Koordination und der Linienverschiebung; er vertritt die Ansicht, daß alle Einflüsse mehr oder weniger stark gleichzeitig wirken und so eine Auftrennung in Einzeleffekte nicht möglich ist.

Abb. 3 zeigt, daß zwischen der Energie des Intensitätsmaximums von Sauerstoff in den Oxiden und der Standardbildungsenthalpie der Oxide bei einem bestimmten Verbindungstyp ein annähernd stetiger Zusammenhang besteht. Alle gemessenen Oxide des Typs MeO (BaO , TiO , BeO , CaO und MgO) liegen auf einer Geraden, die einen steilen Anstieg aufweist und zeigt, daß eine relativ geringe Änderung der Bildungsenthalpie mit einer großen Linienverschiebung korrespondiert.

Die Oxide des Verbindungstyps MeO_2 liegen auf einer schwach gekrümmten Kurve (CeO_2 , SiO_2 , UO_2 , TiO_2 , MnO_2). Diese Kurve weist

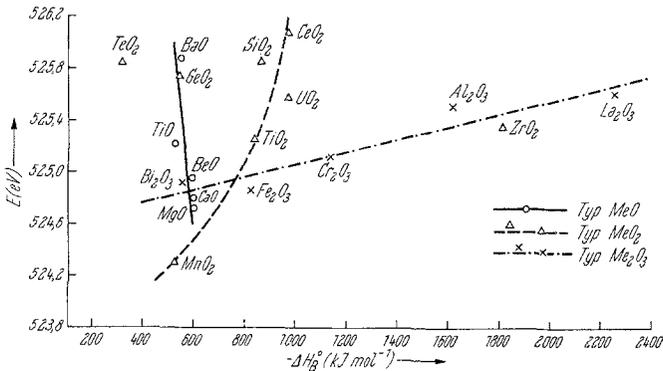


Abb. 3. Sauerstoff-Emissionsprofile. Abhängigkeit der Linienverschiebung von der Bildungsenthalpie

einen geringeren Anstieg auf. Die Oxide GeO_2 , TeO_2 und ZrO_2 lassen sich nicht in den angegebenen Zusammenhang einfügen.

Die Oxide vom Verbindungstyp Me_2O_3 (La_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 und Bi_2O_3) liegen ebenfalls auf einer Geraden mit geringem Anstieg; das zeigt, daß große Änderungen in der Bildungsenthalpie mit geringeren Linienverschiebungen im Zusammenhang stehen. Die Reihenfolge der Oxide innerhalb des linearen Zusammenhanges konnte nur bei den Oxiden vom Typ Me_2O_3 eindeutig mit der Elektronegativität korreliert werden. Bei den Oxiden dieses Verbindungstyps ist die Reihenfolge der Oxide durch die Stellung des Metallatoms in der Elektronegativitätsskala gegeben: Mit fallender Energie nimmt die Elektronegativität zu.

Damit ergibt sich auch (Abb. 4) eine direkte Beziehung zwischen der Energie des Intensitätsmaximums im Sauerstoffemissionsprofil und dem Ionencharakter der Metall—Sauerstoffbindung. Die Energie des Emissionsmaximums ist um so größer, je höher der Ionencharakter der Bindung ist. Dieses Ergebnis paßt gut zur Vorstellung von der Wechselwirkung zwischen Atomen: je größer die Elektronegativitätsdifferenz

zwischen Sauerstoff und seinem Verbindungspartner ist, desto stärker werden die Elektronen des elektropositiveren Verbindungspartners von Sauerstoff angezogen, desto größer wird die Elektronendichte im

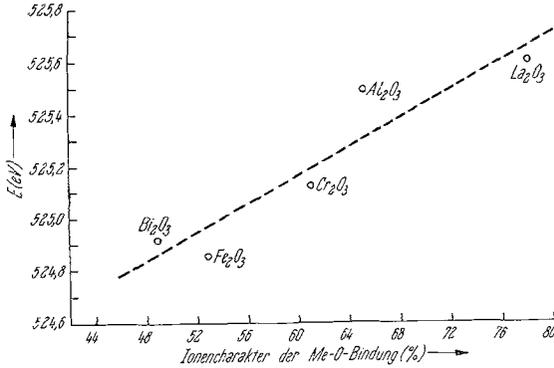


Abb. 4. Sauerstoff-Emissionsprofile. Abhängigkeit der Linienverschiebung vom Ionencharakter der $\text{Me}-\text{O}$ -Bindung

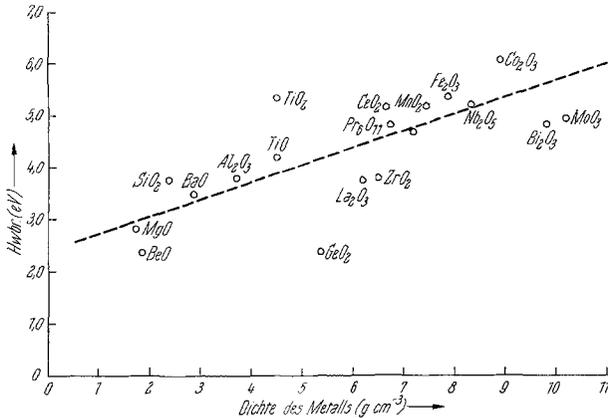


Abb. 5. Sauerstoff-Emissionsprofile von Oxiden. Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Dichte der Metalle

Valenzorbital des Sauerstoffs; diese Erhöhung bewirkt eine Aufweitung des Valenzorbitals, der Radius (Abstand des Ortes höchster Elektronendichte vom Kern) wird größer. Damit erhöht sich die Energiedifferenz zwischen Valenzorbital und $1s$ -Niveau und die emittierte Röntgenstrahlung hat eine höhere Energie.

Eine weitere Auswertung der Meßdaten brachte das Ergebnis, daß die Halbwertsbreite mit steigender Dichte des Metalls, das als Verbindungspartner von Sauerstoff in den Oxiden agiert, zunimmt (Abb. 5).

Auf die große Bedeutung der Halbwertsbreite des Hauptpeaks in Hinblick auf quantitative Aussagen wird in einer anderen Arbeit noch besonders hingewiesen werden.

3.2. Kohlenstoff

*Holiday*¹¹ ermittelte die Lage der Intensitätsmaxima im Kohlenstoffemissionsprofil einer Reihe von Carbiden und wies auf die Abhängigkeit der Linienverschiebung von verschiedenen chemisch-physikalischen Parametern hin. So besteht eine direkte lineare Abhängigkeit der

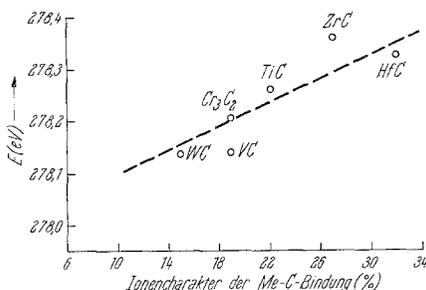


Abb. 6. Kohlenstoffemissionsprofile. Abhängigkeit der Linienverschiebung vom Ionencharakter der Bindung

Energie des Kohlenstoffemissionsmaximums von der Elektronegativität des Verbindungspartners und damit vom Ionencharakter der Metall—Kohlenstoffbindung. Die Energie des Intensitätsmaximums im Emissionsprofil von Kohlenstoff nimmt mit steigendem Ionencharakter zu (Abb. 6).

Ebenso zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Energie des Intensitätsmaximums und der Bildungsenthalpie (Abb. 7). Die Energie des Intensitätsmaximums nimmt mit steigendem Absolutwert der Bildungsenthalpie zu.

3.3. Stickstoff

Die Emissionsprofile von Stickstoff in den Nitriden, BN, Si₃N₄, AlN und TiN wurden von *Fischer* und *Baun*³ aufgenommen. Eigene Messungen von Emissionsprofilen von TiN, ZrN, NbN, TaN und HfN, die im Rahmen der quantitativen Stickstoffbestimmung in Carbonitriden mit der Makrosonde durchgeführt worden waren, ergänzen diese Werte. (Diese Untersuchungen gewinnen beim Studium von Härtungs- und Bedampfungsvorgängen in der Metallurgie immer größere Bedeutung. Einer genauen und gesonderten Betrachtung müssen die Carbo-Nitrid-

¹¹ *J. E. Holiday*, Adv. in X-Ray Anal. **13**, 137 (1970). New York: Plenum Press.

schichten unterworfen werden. Ein erster Anfang wurde bereits gemacht¹².)

Abb. 8 gibt den Zusammenhang zwischen der Energie des Intensitätsmaximums im Emissionsprofil und der Bildungsenthalpie der Nitride

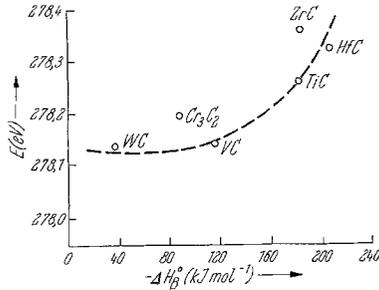


Abb. 7. Kohlenstoffemissionsprofile. Abhängigkeit der Linienverschiebung von der Bildungsenthalpie

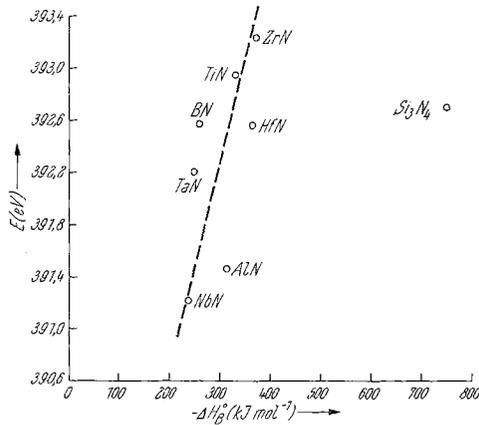


Abb. 8. Stickstoffemissionsprofile. Abhängigkeit der Linienverschiebung von der Bildungsenthalpie

wieder. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen diesen beiden Parametern bei den Nitriden vom Verbindungstyp MeN . Das Nitrid Si_3N_4 liegt weit entfernt von der Geraden, da es einen anderen Verbindungstyp aufweist. Die Energie des Intensitätsmaximums im Emissionsprofil nimmt mit steigendem Absolutwert der negativen Bildungsenthalpie zu.

¹² H. Malissa und H. Grasserbauer, Arch. Eisenhüttenw. **42**, 277 (1971).

3.4. Fluor

Die Emissionsprofile von Fluor in einer Reihe von Fluoriden wurden besonders von *Holiday* untersucht¹¹.

Auch bei den Fluoriden zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Bildungsenthalpie des Fluorids und der Energie des Intensitätsmaximums im Emissionsprofil (Abb. 9). Die Fluoride des Verbindungstyps MeF und MeF_2 liegen jeweils auf einer Geraden, wobei die Verbindung PbF_2 aus dem Zusammenhang stark herausfällt. Die Energie des

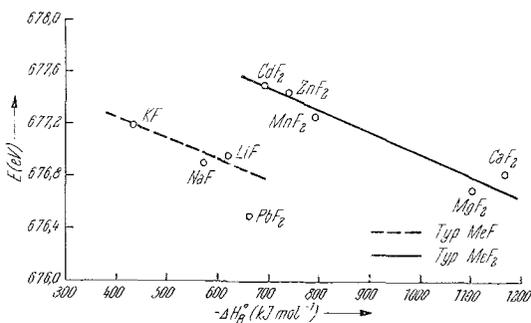


Abb. 9. Fluoremissionsprofile. Abhängigkeit der Linienverschiebung von der Bildungsenthalpie

Emissionsmaximums nimmt bei den Fluoriden mit steigendem Absolutwert der negativen Bildungsenthalpie ab.

3.5. Chlor

Die Emissionsprofile von Chlor in einer Reihe von Chloriden wurden hauptsächlich von *Fischer* und *Baun*³ untersucht. Die Autoren geben Wellenlängen für das Intensitätsmaximum in der $Cl-L_{2,3}$ -Emissionsbande an.

Die Energie des Intensitätsmaximums der $L_{2,3}$ -Bande von Chlor steht jeweils bei einem bestimmten Verbindungstyp in stetiger Beziehung mit der Bildungsenthalpie der Chloride. In dieser Beziehung zeigt sich der gleiche Zusammenhang zwischen diesen beiden Parametern wie bei den Oxiden. Die Chloride des Typs MeX liegen auf einer steil ansteigenden Kurve, die Chloride des Verbindungstyps MeX_2 auf einer flacheren Geraden und die Chloride des Typs MeX_3 auf einer sehr flachen Geraden. Bei allen Chloriden steigt die Energie des Intensitätsmaximums im $Cl-L_{2,3}$ -Emissionsprofil mit steigendem Absolutwert der negativen Bildungsenthalpie an (Abb. 10).

Sowohl bei Mono- und Di- als auch bei Trichloriden hängt die Energie des Intensitätsmaximums mit dem Ionencharakter der Metall—Chlor-Bindung in einer stetigen Funktion zusammen (Abb. 11). Die Energie des Intensitätsmaximums steigt mit zunehmendem Ionencharakter der Metall—Chlor-Bindung an.

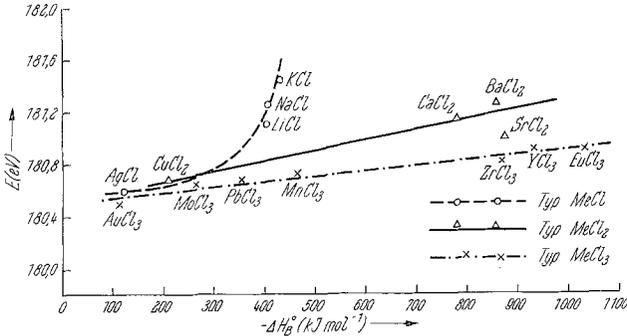


Abb. 10. Chloremissionsprofile. Abhängigkeit der Linienverschiebung von der Bildungsenthalpie

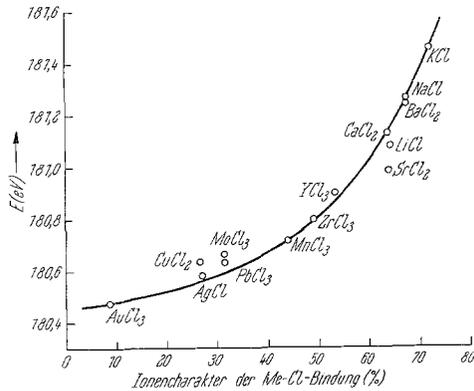


Abb. 11. Chloremissionsprofile. Abhängigkeit der Linienverschiebung vom Ionencharakter der Bindung

4. Zusammenfassung der Ergebnisse der Korrelation von Energie des Intensitätsmaximums im Emissionsprofil und chemisch-physikalischen Parametern

Bei allen Systemen der eigenen Untersuchungsreihe und denen, die mit Hilfe des vorhandenen Datenmaterials ausgewertet werden konnten, wurde ein Zusammenhang zwischen der Energie des Intensitätsmaximums im Emissionsprofil und der Standard-Bildungsenthalpie festgestellt.

Dieser Zusammenhang besteht bei Systemen, wo mehrere Verbindungstypen vorkommen (wie Oxide, Chloride), jeweils bei den Verbindungen gleichen Typs — also beispielsweise bei den Mono-, Di- oder Trichloriden.

Bei allen Systemen (mit Ausnahme des Typs MeO und der Fluoride) steigt die Energie des Intensitätsmaximums mit steigendem Absolutwert der negativen Bildungsenthalpie an. Wenn in einem System mehrere Verbindungstypen vorliegen, dann ist die Abhängigkeit der Energie des Intensitätsmaximums im Emissionsprofil von der Bildungsenthalpie um so größer, je geringer die Anzahl der Atome des gemessenen leichten Elementes im Molekül ist.

Bei einer Reihe von Systemen besteht neben den beschriebenen Zusammenhängen zwischen Energie des Intensitätsmaximums und Bildungsenthalpie auch eine Abhängigkeit der Energie des Intensitätsmaximums vom Ionencharakter der Metall—Nichtmetall-Bindung. Diese Wechselbeziehung wurde festgestellt bei den Emissionsprofilen von Kohlenstoff in Carbiden, Sauerstoff in Oxiden des Typs Me_2O_3 , Chlor in Chloriden.

Bei diesen Systemen überwiegt also der Einfluß der Elektronegativität des Verbindungspartners auf die Linienverschiebung im Vergleich zu den anderen möglichen Parametern.

Bei allen Verbindungen steigt die Energie des Intensitätsmaximums im Emissionsprofil des leichten Elementes mit zunehmendem Ionencharakter der Metall—Nichtmetall-Bindung an.

Der Oesterreichischen Nationalbank sei an dieser Stelle dafür der Dank ausgesprochen, daß sie diese Forschungsarbeiten durch den Ankauf der Makrosonde aus den Mitteln der Jubiläumsstiftung „150 Jahre Technische Hochschule Wien“ ermöglicht hat.