

der gesamten Laserstrahlung getroffenen Photodiode mit Spektralanalysator und Überlagerungsempfänger untersucht.

In Abb. 6 sind die wesentlichen Ergebnisse vereinfacht dargestellt. Im Bereich 50 kHz bis 1 MHz ist das Rauschspektrum durch die Komponenten der Spikemodulation gekennzeichnet. Weiter sind bei 265 MHz, 530 MHz und 760 MHz klar drei Überlagerungslinien erkennbar, die den Differenzfrequenzen der ersten Transversalmoden entsprechen. Aus dem nichtkonstanten Frequenzunterschied dieser Linien kann bereits geschlossen werden, daß der gegebene Resonator nicht identisch mit dem ideal ebenen sein kann.

Die Anteile im Bereich 10 – 200 MHz bedürfen noch der Erklärung; vielleicht entsprechen sie Mischfrequenzen von Moden mit konstanter Indexsumme,

deren Eigenfrequenzen infolge der Anisotropie des Resonators nicht entartet sind.

## 7. Schlußbemerkung

Der Betrieb unter wohldefinierten thermischen Verhältnissen führt zu einer für Festkörperlaser ungewöhnlichen Stabilität und Reproduzierbarkeit der Gesamt-Emission.

Wie insbesondere die Untersuchung der Zeitabhängigkeit im Nah- und Fernfeld zeigt, ist ein solcher Impulslaser hoher Modenzahl ein außerordentlich komplizierter Oszillator. Die Stabilität integraler Größen wird durch schnelle dynamische Ausgleichsvorgänge erzeugt, welche den zeitlichen Wechsel zwischen zahlreichen verschobenen axialen und transversalen Moden überdecken.

# Röntgenspektroskopische Untersuchung der chemischen Bindung in Oxiden

HANS-ULRICH CHUN und DIETER HENDEL \*

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. 22 a, 1401–1407 [1967]; eingegangen am 3. Mai 1967)

This paper reports about the fine structure in the O–K-spectra of the oxides BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO and ZnO. The spectra show the satellite lines  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$ ,  $\alpha_5$ ,  $\alpha_6$  on the short wavelength side of the main line  $\alpha_{1,2}$  and a shoulder  $\beta'$  on its long wavelength side. The wavelengths of all lines depend on the nature of the oxide. For the positions of the lines  $K_{\alpha_{1,2}}$  in the spectra no systematic relation to other data of the oxides is observed. On the other hand the distance of the  $\alpha_4$ -satellite from the  $\alpha_{1,2}$ -line decreases with increasing electronegativity of the metal atom in the oxide. This distance can be used as a measure for the ionic character of the metal-oxygen bond in these compounds.

Seit der ersten Untersuchung der komplexen Natur der RÖNTGEN-K-Linien durch SIEGBAHN und STENSTRÖM<sup>1</sup> ist bekannt, daß auf der kurzwelligen Seite der Diagrammlinie  $K_{\alpha_{1,2}}$ , die dem Übergang  $K \rightarrow L_{III,II}$  entspricht, eine Reihe von Satellitenlinien auftritt, die sich nicht in ein Niveauschema einordnen lassen und deren Ursprung bis jetzt noch nicht sicher geklärt ist. Diese Satellitenlinien tragen nach SIEGBAHN die Bezeichnungen  $\alpha'$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$ ,  $\alpha_5$ ,  $\alpha_6$ , wobei  $\alpha'$  die der Diagrammlinie  $K_{\alpha_{1,2}}$  am nächsten liegende Linie ist.

Einer Untersuchung von NORDFORS<sup>2</sup> zufolge unterscheiden sich bei Al-Metall und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Wellenlängen und das Intensitätsverhältnis der Al–K-Satelliten  $\alpha_3$  und  $\alpha_4$ . BAUN und FISCHER<sup>3,4</sup> sowie DEMJOCHIN und SATSCHENKO<sup>5</sup> beobachteten bei Mg-, Al- und Si-Verbindungen ebenfalls einen Zusammenhang zwischen den Intensitätsverhältnissen der  $K_{\alpha}$ -Satelliten von Mg, Al, Si und der chemischen Bindung.

O'BRYAN und SKINNER<sup>6</sup> sowie TYRÉN<sup>7</sup> zeigten schon von längerer Zeit, daß auch bei Fluoriden und

\* Der experimentelle Teil dieser Untersuchung wurde im Rahmen der Diplomarbeit von D. HENDEL, Frankfurt a. M. 1967, ausgeführt.

<sup>1</sup> M. SIEGBAHN u. W. STENSTRÖM, Phys. Z. 75, 319 [1916].

<sup>2</sup> B. NORDFORS, Arkiv Fysik 10, 279 [1956].

<sup>3</sup> W. L. BAUN u. D. W. FISCHER, Advances X-Ray Analysis 8, 371 [1965].

<sup>4</sup> W. L. BAUN u. D. W. FISCHER, Spectrochim. Acta 21, 1471 [1965].

<sup>5</sup> W. F. DEMJOCHIN u. W. P. SATSCHENKO, Röntgenspektren und chem. Bindung, Vortr. intern. Sympos., Leipzig 1965; 58 [1966].

<sup>6</sup> H. M. O'BRYAN u. H. W. B. SKINNER, Proc. Roy. Soc. London A 176, 229 [1940].

<sup>7</sup> F. TYRÉN, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, 12, No. 1 [1940].



Oxiden einer Reihe von Metallen sehr intensive  $F-K_{\alpha}$ - und  $O-K_{\alpha}$ -Satellitenlinien auftreten, deren Wellenlängen von Verbindung zu Verbindung verschieden sind, und stellten fest, daß sich die Wellenlängen der entsprechenden  $K_{\alpha_{1,2}}$ -Linien ebenfalls unterscheiden. In jüngster Zeit untersuchte erst FISCHER<sup>8</sup> wieder den Einfluß der chemischen Bindung auf die  $O-K$ - und  $F-K$ -Spektren. Die Ergebnisse seiner Arbeit zeigen zwar ebenfalls eine von der Natur des untersuchten Oxids abhängige Form der  $O-K$ -Emissionsbande, jedoch treten, offenbar wegen des geringen Auflösungsvermögens seines Spektrographen für das längerwellige Gebiet, die von O'BRYAN, SKINNER und TYRÉN beschriebenen  $O-K$ -Satelliten nicht hervor.

Die vorliegende Arbeit teilt nun das Resultat einer Untersuchung mit, die ausgeführt wurde, um die Möglichkeit zu prüfen, ob sich die in dem chemischen Verhalten hervortretenden Unterschiede des Charakters der Metall-Sauerstoffbindung in Oxiden mit Hilfe der Röntgenspektroskopie verfolgen lassen und ob mit dieser Methode quantitative Aussagen über den Charakter dieser Bindung zu erhalten sind.

### Meßmethode

Für die Messungen der  $O-K$ -Emissionsspektren diente ein von CHUN<sup>9</sup> nach dem ROWLAND-Prinzip konstruierter Vakuumspektrograph. Das ursprünglich in dieses Gerät eingebaute SIEGBAHN-Glasgitter mit einem Krümmungsradius von 3036 mm und 576 Strichen/mm ersetzten wir durch eine Gitterkopie der Firma Bausch & Lomb mit 2998,3 mm Krümmungsradius und 1200 Strichen/mm, um die Spektren mit größerem Auflösungsvermögen und größerer Dispersion aufnehmen zu können. Das neue Beugungsgitter ist ein „blaze“-Gitter<sup>10</sup> mit einem „blaze“-Winkel von  $2^{\circ} 35'$  und hat eine goldbedampfte Oberfläche. Bei dem für die Messungen eingestellten Glanzwinkel von  $2^{\circ} 26'$  entfiel der größte Teil der Intensität der Sauerstoffspektren auf die 1. Ordnung, d. h. in den Wellenlängenbereich um 23 Å, während die 2. Ordnung nur noch schwach sichtbar war.

Die zu untersuchenden Oxide wurden in dünner Schicht auf die Anode der von CHUN<sup>9</sup> beschriebenen RÖNTGEN-Röhre aufgetragen. Die Oberfläche der Anode bestand aus elektrolytisch aufgebrachtem Zink. Nach der Evakuierung von Spektrograph und RÖNTGEN-Röhre auf  $5 \times 10^{-6}$  Torr wurden die  $O-K$ -Spektren durch Anlegen einer Röhrenspannung von 4 kV und Einstellen eines Röhrenstroms, je nach der Art des untersuchten Oxids, von 8–12 mA angeregt.

Zur Aufnahme der Spektren dienten SC 5-Filme der Kodak Pathé, Vincennes, zur Entwicklung der Filme Kodak-RÖNTGEN-Entwickler D-19 b. Die Belichtungszeiten betragen 1–4 Stunden.

Vor jeder Aufnahme des  $O-K$ -Spektrums eines Oxids wurde auf einer Hälfte des Filmstreifens das  $Zn-L$ -Spektrum 2. Ordnung als Vergleichsspektrum aufgenommen. Dazu verwendeten wir die Zinkanode, auf die später zur zweiten Aufnahme eines der Oxide aufgetragen wurde, und stellten eine Röhrenspannung von 6 kV und einen Röhrenstrom von 15–18 mA ein. Die Belichtungszeit für das Vergleichsspektrum betrug 40–60 Minuten. Abb. 1 zeigt die Photometerkurve einer Aufnahme des  $Zn-L$ -Spektrums mit den zur Wellenlängeneichung verwendeten  $Zn-L_{\alpha_{1,2}}$ - und  $Zn-L_{\beta_1}$ -Linien 2. Ordnung. Ihre Wellenlängenwerte betragen nach TYRÉN<sup>11</sup> für  $L_{\alpha_{1,2}}$  ( $12,257 \pm 0,002$ ) Å und für  $L_{\beta_1}$  ( $11,985 \pm 0,002$ ) Å.

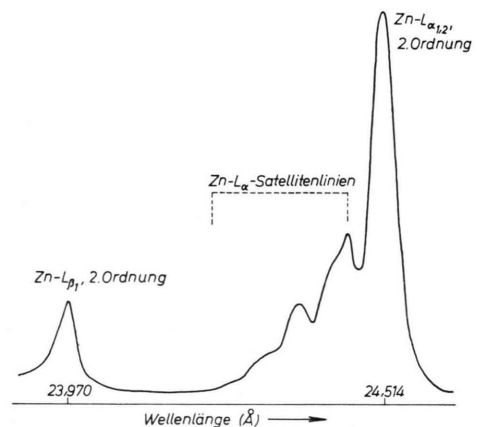


Abb. 1. Photometerkurve des  $Zn-L$ -Spektrums von  $Zn$ -Metall.

Die Aufnahmen wurden mit dem registrierenden Mikrophotometer L 459 der Firma Hilger & Watts photometriert. Zur Bestimmung des Abstands der  $O-K$ -Linien von den Referenzlinien nahmen wir zunächst die Photometerkurve des  $Zn$ -Vergleichsspektrums auf und verschoben den Film während des Transportes im Photometer senkrecht zur Vorschubrichtung, so daß das Oxidspektrum direkt im Anschluß an das Vergleichsspektrum photometriert werden konnte. Die Wellenlängen der Linien des  $O-K$ -Spektrums bestimmten wir dann durch lineare Extrapolation des zwischen den Referenzlinien  $L_{\beta_1}$  und  $L_{\alpha_{1,2}}$  liegenden Wellenlängenintervalls. Dieses Verfahren ist dadurch gerechtfertigt, daß die Referenzlinien nur etwa 0,37 und 0,90 Å vom Maximum der Sauerstoffbande entfernt liegen, so daß die Dispersion in diesem kleinen Wellenlängenbereich als konstant angenommen werden kann. Die Berücksichtigung der Nichtlinearität der Dispersionskurve

<sup>8</sup> D. W. FISCHER, J. Chem. Phys. **42**, 3814 [1965].

<sup>9</sup> H.-U. CHUN, Dissertation, Frankfurt a. M. 1963.

<sup>10</sup> J. B. NICHOLSON, C. F. MOONEY u. G. L. GRIFFIN, Advances X-Ray Analysis **8**, 301 [1965].

<sup>11</sup> F. TYRÉN, Arkiv Mat. Astron. Fysik **25 A**, No. 32 [1937].

würde einer Korrektur an den gemessenen Wellenlängenwerten von  $0,001 \text{ \AA}$  entsprechen.

Der Fehler der Messung des Abstandes der scharfen, intensiven Linien der O-K-Bande von den Vergleichslinien auf den Photometerkurven beträgt  $\pm 1 \text{ mm}$ , in Wellenlängen umgerechnet  $\pm 0,004 \text{ \AA}$ . Die Standardabweichung, ermittelt an mehreren Aufnahmen, zeigt aber eine größere Streuung von  $\pm 0,008 \text{ \AA}$  für die Wellenlängen der  $\alpha_{1,2}$ ,  $\alpha_3$ - und  $\alpha_4$ -Linien an. Die unterschiedliche Schrumpfung der Filme bei dem sich an die photographische Entwicklung anschließenden Trocknungsvorgang scheint unter den zusätzlichen Fehlerquellen, die zu dem Fehler des Auswertungsverfahrens hinzutreten, den größten Beitrag zu liefern. Die Fehler der Wellenlängenmessung der breiten, intensitätsschwachen  $\alpha_5$ - und  $\alpha_6$ -Satelliten sind größer als die der gut definierten  $\alpha_{1,2}$ ,  $\alpha_3$ - und  $\alpha_4$ -Linien und betragen  $\pm 0,012 \text{ \AA}$ .

### Meßergebnisse

Die Abb. 2–6 zeigen die Photometerkurven der O-K-Spektren der untersuchten Oxide in der Reihenfolge BaO, SrO, CaO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, ZnO und NiO. Um den Einfluß der Filmkörnung auf die Photometerkurven zu beseitigen, photometrierten wir die Spektrallinien an drei verschiedenen Stellen und mittelten die Streuung in den einzelnen Photometerkurven Millimeter für

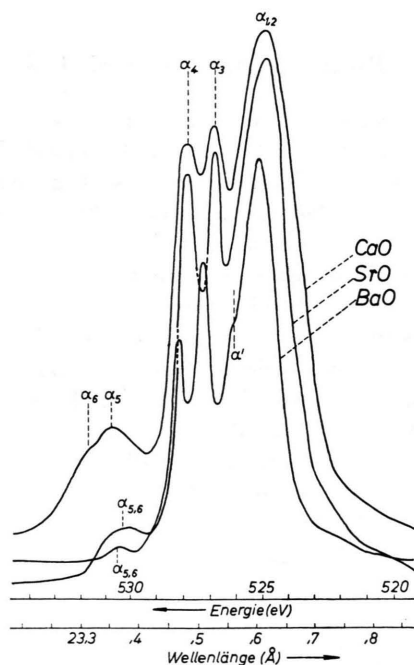


Abb. 2. Photometerkurven der O-K-Spektren von CaO, SrO und BaO.

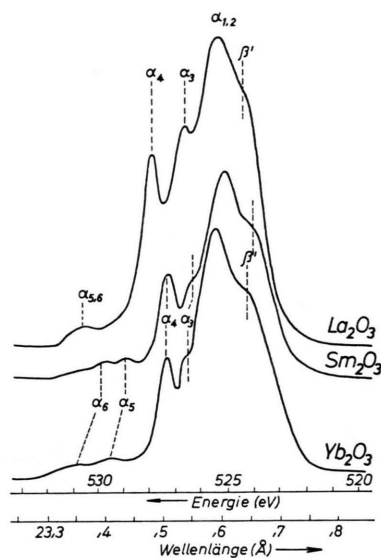


Abb. 3. Photometerkurven der O-K-Spektren von La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

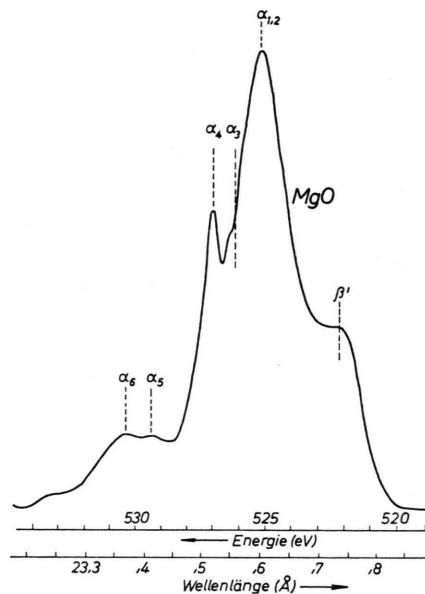


Abb. 4. Photometerkurve des O-K-Spektrums von MgO.

Millimeter. Die geglätteten Kurven wurden dann auf transparentem Papier übereinandergezeichnet, und ihre Mittelung ergab die endgültige Photometerkurve, die für die einzelnen Oxide in den Abb. 2–6 angegeben ist. Eine Korrektur der Linienformen bezüglich der Fensterkurve des Spektrographen wurde nicht durchgeführt.

CaO und BaO stellten wir durch Glühen der Carbonate, SrO und NiO durch Glühen der Nitrate her.

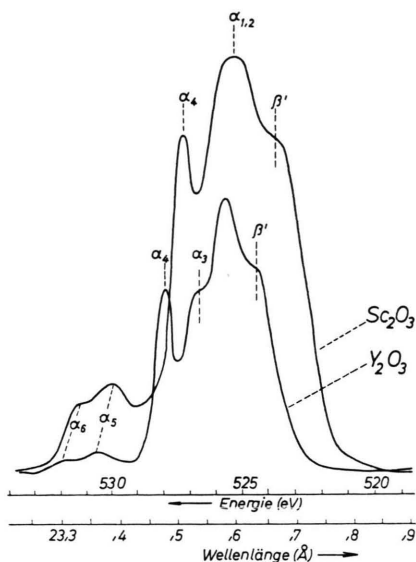


Abb. 5. Photometerkurven der O-K-Spektren von  $Y_2O_3$  und  $Sc_2O_3$ .

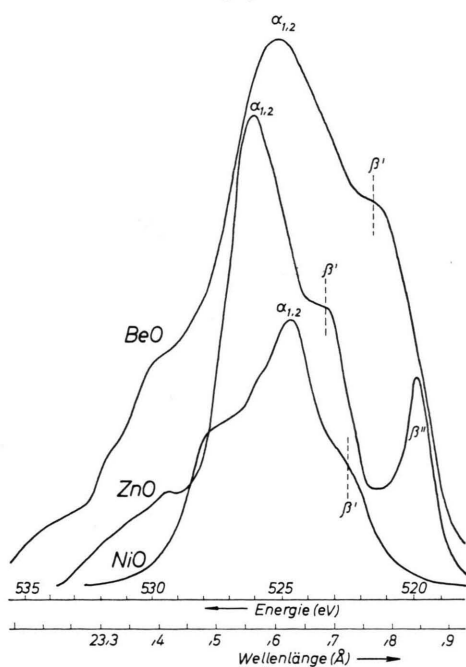


Abb. 6. Photometerkurven der O-K-Spektren von  $BeO$ ,  $ZnO$  und  $NiO$ .

Die übrigen Oxide, bis auf  $Sm_2O_3$  und  $Yb_2O_3$ <sup>12</sup>, waren Handelspräparate (Fluka, Merck). Außer den O-K-Spektren der genannten Oxide wurden

<sup>12</sup> Proben von  $Sm_2O_3$  und  $Yb_2O_3$  wurden uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. W. FISCHER, Technische Hochschule Hannover, zur Verfügung gestellt.

noch die von  $CdO$ ,  $CoO$  und  $MnO$  aufgenommen. Die hierbei erhaltenen Photometerkurven werteten wir jedoch nicht aus, da diese Oxide durch den Beschuß mit Elektronen starke Veränderungen zeigten, wie sich auch an dem großen Druckanstieg in der RÖNTGEN-Röhre zu Beginn der Aufnahmen erwies, der bei den anderen Oxiden nicht auftrat. An ihnen beobachteten wir nach den Aufnahmen keine Veränderungen.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die gemessenen Wellenlängen der bei den einzelnen Oxiden beobachteten Linien  $\alpha_{1,2}$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$ ,  $\alpha_5$ ,  $\alpha_6$  und  $\beta'$  in Å- und eV-Einheiten. Mit  $\beta'$  ist die bei den meisten Oxiden auf der langwelligen Seite der Hauptlinie  $\alpha_{1,2}$  zu beobachtende Schulter bezeichnet.

Die Photometerkurven in den Abb. 2–6 und die Werte in Tab. 1 sind nach steigender Elektronegativität<sup>13</sup> des Metallatoms im Oxid geordnet, da, wie aus dem folgenden Abschnitt hervorgeht, ein Zusammenhang zwischen dem Typ des Spektrums und dieser Größe besteht. In den Fällen, in denen die Elektronegativitäten der Metallatome übereinstimmen, weil die Differenzen in den PAULINGSchen Werten nicht zum Ausdruck kommen, sind die Oxide nach kleiner werdenden GOLDSCHMIDTSchen Kationenradien<sup>13</sup> geordnet, da diese Radien mit wachsenden Elektronegativitäten abnehmen.

### Diskussion der Meßergebnisse

Die Wellenlängen der  $K_{\alpha_{1,2}}$ -Linien in Tab. 1 zeigen nur geringe Unterschiede, die innerhalb eines Intervalls von 0,06 Å liegen, das etwa dem Zehnfachen der Meßgenauigkeit von 0,008 Å entspricht. Ordnet man die Oxide nach den Wellenlängen von  $K_{\alpha_{1,2}}$ , so lassen sich weder zum Typ des O-K-Spektrums noch zu irgendwelchen anderen Größen, wie Kristallstruktur, Kationenradius und Valenz, Beziehungen erkennen. Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen von LUNDQUIST<sup>14</sup>, FAESSLER und GOEHRING<sup>15</sup> überein, die auch bei Sulfiden keine Einflüsse der Bindungsart auf die Lage des S-K $_{\alpha}$ -Dubletts feststellten, obwohl die untersuchten Sulfide Ionenkristalle, kovalente Kristalle und metallische Phasen umfaßten. Es scheint aber nicht ausgeschlossen, daß sich bei einer Korrektur der Form der

<sup>13</sup> L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 2. Aufl., 1964.

<sup>14</sup> O. LUNDQUIST, Z. Phys. **77**, 778 [1932]; **89**, 273 [1934].

<sup>15</sup> A. FAESSLER u. M. GOEHRING, Z. Phys. **142**, 558 [1955].

Oxid	$X_{Me}^a$	$\alpha_{1,2}^b$	$\alpha_3^c$	$\alpha_4^b$	$\alpha_5^d$	$\alpha_6^d$	$\beta'^d$	
BaO <sup>e</sup>	0,9	23,595 525,32	23,501 527,42	23,460 528,35		23,363 530,54	—	
SrO	1,0	23,605 525,10	23,519 527,02	23,475 528,0		23,372 530,30	—	
CaO	1,0	23,609 525,01	23,525 526,88	23,481 527,87	23,359 530,63	23,317 531,59	—	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1–1,2	23,583 525,59	23,532 526,72	23,473 528,05		23,355 530,72	23,630 524,54	
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1–1,2	23,604 525,12	23,557 526,17	23,508 527,26	23,435 528,90	23,396 529,79	23,653 524,03	
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1–1,2	23,585 525,54	23,538 526,59	23,501 527,42	23,408 529,52	23,349 530,86	23,642 524,28	
MgO	1,2	23,599 525,23	23,560 526,10	23,521 526,97	23,412 529,43	23,371 530,35	23,736 522,20	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	23,578 525,70	23,535 526,66	23,478 527,94	23,360 530,61	23,299 531,99	23,633 524,48	
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	23,597 525,27	—	23,515 527,11	23,387 529,99	23,334 531,20	23,668 523,70	
BeO	1,5	23,596 525,30	Struktur an der kurzwelligen Seite der Hauptlinie $\alpha_{1,2}$ nicht zu identifizieren					23,761 521,65
ZnO <sup>f</sup>	1,6	23,564 526,01					23,686 523,30	
NiO	1,8	23,622 524,71					23,720 522,55	

Tab. 1. Wellenlängen der O–K-Linien von Oxiden. Obere Werte in Å-, untere Werte in eV-Einheiten.

<sup>a</sup>  $X_{Me}$  = Elektronegativitäten der Metallatome nach PAULING <sup>12</sup>.

<sup>b</sup> Fehlergrenze:  $\pm 0,008$  Å bzw.  $\mp 0,18$  eV.

<sup>c</sup> Fehlergrenze:  $\pm 0,008$  Å, ab Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\sim \pm 0,01$  Å, da der  $\alpha_3$ -Satellit dann nicht mehr deutlich abgegrenzt ist.

<sup>d</sup> Fehlergrenze:  $\pm 0,012$  Å.

<sup>e</sup>  $\alpha_3$ -Satellit bei 23,556 Å bzw. 526,19 eV.

<sup>f</sup>  $\beta'$ -Satellit bei 23,843 Å bzw. 519,86 eV.

O–K-Banden bezüglich der Fensterkurve des Spektrographen geringe Änderungen der  $K_{\alpha_{1,2}}$ -Wellenlängen ergeben, so daß ein systematischer Zusammenhang zwischen der Lage der  $K_{\alpha_{1,2}}$ -Linien und der Bindungsart im Oxidkristall erkennbar wird.

Vergleicht man die Spektren der untersuchten Oxide insgesamt, so lassen sich drei verschiedene Typen von Spektren erkennen. Beim Typ A, z. B. BaO, liegen auf der kurzwelligen Seite des Hauptmaximums zwei scharf getrennte Satelliten ( $\alpha_3$  und  $\alpha_4$ ). Beim Typ B, z. B. MgO, liegt dort nur noch ein scharfer Satellit ( $\alpha_4$ ); auf der langwelligen Seite tritt eine Schulter ( $\beta'$ ) hervor. Beim Typ C, z. B. BeO, liegt auf der kurzwelligen Seite kein scharfer Satellit mehr; auf der langwelligen Seite ist dagegen  $\beta'$  stark ausgeprägt.

Die Form der O–K-Emissionsbande ist vom Gittertyp des Oxids unabhängig. Der Vergleich der Spektren von BaO, MgO und NiO läßt keine einheitliche Bandenform erkennen, obwohl die drei Oxide die gleiche Gitterstruktur (NaCl-Typ) haben. Die Spektren zweier Oxide mit unterschiedlicher Gitterstruktur, wie z. B. MgO und Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeigen dagegen

weitgehende Übereinstimmung der Spektrenform. Die beiden Oxide haben Elektronegativitäten  $X$  der Metallatome in der gleichen Größenordnung ( $X_{Mg} = 1,2$ ;  $X_{Sc} = 1,3$ ). Führt man  $X$  als Ordnungsmaß für alle Spektren ein, so beobachtet man einen stetigen Übergang vom Typ A mit  $X$ -Werten  $< 1,1$  zum Typ B mit mittleren  $X$ -Werten von  $1,1 - 1,3$ . Bei Werten von  $X > 1,3$  liegt Typ C vor. Wie aus den Abb. 2–6 und Tab. 1 hervorgeht, tritt  $\beta'$  bei  $X$ -Werten  $> 1$  auf und ist zunehmend deutlicher ausgeprägt, wenn  $X$  weiter anwächst.

Bei den meisten untersuchten Oxiden liegen auf der kurzwelligen Seite der  $K_{\alpha_{1,2}}$ -Linie Satelliten ( $\alpha_5$ ,  $\alpha_6$ ) geringer Intensität. Bei ZnO, BeO und NiO (Typ C) tritt ebenfalls eine Satellitenstruktur auf der kurzwelligen Seite hervor, die sich jedoch nicht eindeutig identifizieren läßt. Deshalb sind die Werte für  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$ ,  $\alpha_5$  und  $\alpha_6$  dieser Verbindungen in Tab. 1 offengelassen.

Die Form der Spektren ist sehr wesentlich bestimmt durch die Lage und Intensität der  $\alpha_3$ - und  $\alpha_4$ -Satelliten. Dies stimmt überein mit den Ergebnissen der in der Einleitung zitierten Arbeiten <sup>2–5</sup> über den Einfluß der chemischen Bindung auf die Lage und

die Intensitäten der  $\alpha_3$ - und  $\alpha_4$ -Satelliten von Mg, Al und Si in Verbindungen dieser Elemente. Der Abstand dieser Linien von der Hauptlinie  $K_{\alpha_{1,2}}$  wird in den O-K-Spektren mit wachsender Elektronegativität des Metallatoms kleiner. Für Oxide mit  $X < 1,1$  sind beide Satelliten in größerem Abstand von der Hauptlinie vorhanden. Liegt  $X$  zwischen 1,1 und 1,3, so ist der  $\alpha_4$ -Satellit noch deutlich von der Hauptlinie getrennt, der  $\alpha_3$ -Satellit dagegen schon mit ihr zunehmend überlagert. Bei  $X$ -Werten  $> 1,3$  sind keine scharf ausgeprägten Satelliten mehr zu sehen. Die Spektren lassen sich deshalb am besten durch den Abstand des  $\alpha_4$ -Satelliten von der Hauptlinie kennzeichnen, der von  $X$  und damit vom Ionencharakter der Metall-Sauerstoffbindung des Oxids abhängt. In Tab. 2 sind die Abstände der  $\alpha_4$ -Linien von der Hauptlinie zusammen mit den Elektronegativitäten der Metallatome für die einzelnen Oxide zusammengestellt.

Oxid	$X$	$\Delta E$ in eV $\pm 0,06$ eV
BaO	0,9	3,03
SrO	1,0	2,90
CaO	1,0	2,86
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1–1,2	2,46
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	2,24
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1–1,2	2,14
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1–1,2	1,88
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	1,84
MgO	1,2	1,74

Tab. 2. Elektronegativität  $X$  des Metallatoms<sup>13</sup> und Abstand  $\Delta E$  des  $\alpha_4$ -Satelliten von der Hauptlinie O-K $_{\alpha_{1,2}}$ .

Die Satellitenstruktur des O-K-Spektrums ist bei BaO am deutlichsten ausgeprägt. Es treten zwei scharfe Satelliten  $\alpha_3$  und  $\alpha_4$  im Abstand von 2,10 bzw. 3,03 eV von der Hauptlinie entfernt auf. Auf der kurzwelligen Seite dieser Satelliten liegt eine schwache Komponente  $\alpha_{5,6}$ . Außerdem ist auf der kurzwelligen Seite der Hauptlinie eine Schulter ( $\alpha'$ ) sichtbar. Vergleicht man das O-K-Spektrum von BaO mit dem von TYRÉN<sup>7</sup> gemessenen Na-K- und F-K-Spektrum von NaF in Abb. 7, so stellt man fest, daß der prinzipielle Aufbau aller drei Spektren genau der gleiche ist. Die Na- und F-Spektren haben ebenfalls die schwachen Komponenten  $\alpha_5$  und  $\alpha_6$ , die beiden scharfen Satelliten  $\alpha_3$  und  $\alpha_4$ , sowie den auf der kurzwelligen Seite der Hauptlinie  $K_{\alpha_{1,2}}$  liegenden  $\alpha'$ -Satelliten, der am deutlichsten bei Na und weniger ausgeprägt bei O in BaO auftritt.

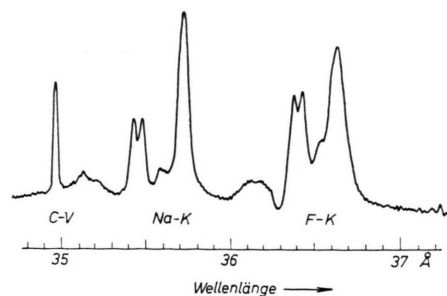


Abb. 7. Photometerkurven der Na-K- und F-K-Spektren von NaF für Na in dritter und F in zweiter Ordnung nach TYRÉN<sup>7</sup>.

Auf Grund der Elektronegativitätsdifferenzen von Na und F errechnet sich nach PAULING<sup>13</sup> für NaF ein Ionencharakter von 90%. Beiden Ionen in NaF kann man also die Neon-Elektronenkonfiguration  $1s^2, 2s^2, 2p^6$  zuschreiben. Der übereinstimmende Typ des RÖNTGEN-Spektrums von Na und F in NaF scheint demnach charakteristisch für diese Elektronenkonfiguration zu sein. Da das O-K-Spektrum von BaO mit diesen Spektren gut übereinstimmt, kann man daraus schließen, daß beim Sauerstoffion in BaO die gleiche Elektronenkonfiguration und damit eine ähnlich polare Bindung in diesem Oxid vorliegt. Darauf weist auch der Wert von 82% für den Ionencharakter der Ba-O-Bindung hin, der sich nach PAULING aus den Elektronegativitätsdifferenzen von Ba und O errechnet.

Bei den übrigen Oxiden ist die Satellitenstruktur mit wachsender Elektronegativität des Metallatoms zunehmend schwächer ausgeprägt; insbesondere nimmt der Abstand des  $\alpha_4$ -Satelliten von der Hauptlinie parallel dazu ab. Dieser Abstand ist also offenbar kennzeichnend für den Ionencharakter der Metall-Sauerstoffbindung in den Oxiden, der damit bei den in Tab. 2 angeführten Oxiden in der Reihenfolge von oben nach unten abnimmt, während der kovalente Charakter zunimmt<sup>16</sup>. Die gleiche Gesetz-

<sup>16</sup> In dem Zusammenhang zwischen steigender Elektronegativität der Metallatome und kleiner werdendem  $\alpha_4$ -Abstand besteht für Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO eine Diskrepanz. Nimmt man an, daß hinsichtlich des Ionencharakters der Bindung die Reihenfolge nach den  $\alpha_4$ -Abständen korrekt ist, so lassen sich die Abweichungen in der Reihe der Elektronegativitätswerte dadurch erklären, daß die Annahme konstanter Elektronegativität des O<sup>-</sup>-Ions in diesen Fällen möglicherweise nicht zutrifft<sup>17</sup>, so daß die effektiven Elektronegativitätsdifferenzen von Metall und Sauerstoff eine andere Reihenfolge bedingen, die mit der röntgenspektroskopisch ermittelten besser übereinstimmt.

<sup>17</sup> A. T. SCHUWAJEV, Röntgenspektren und chem. Bindung, Vortr. intern. Sympos., Leipzig 1965; 325 [1966].

mäßigkeit läßt sich auch an den von FISCHER<sup>8</sup> untersuchten Fluoriden NaF, LiF, CaF<sub>2</sub> und TbF<sub>3</sub> nachweisen, wie aus Tab. 3 hervorgeht, in der die von FISCHER angegebenen Abstände des  $\alpha_4$ -Satelliten von der Hauptlinie den Elektronegativitäten der einzelnen Metallatome gegenübergestellt sind. NORDFORS<sup>2</sup> beobachtete, daß die Abstände der  $\alpha_3$ - und  $\alpha_4$ -Satelliten von der Hauptlinie Al-K $\alpha_1$  bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> größer als bei Al-Metall sind. Dies weist darauf hin, daß auch beim Übergang von der metallischen Bindung zur Ionenbindung die Abstände dieser Satelliten von der Hauptlinie anwachsen.

Die O-K- und F-K-Spektren von Oxiden und Fluoriden gestatten also qualitative Aussagen über den relativen Ionencharakter der Metall-Sauerstoff- und Metall-Fluorbindung. Eine Theorie, die einen

Fluorid	X	$\Delta E$ in eV
NaF	0,9	4,64
LiF	1,0	4,24
CaF <sub>2</sub>	1,0	4,20
TbF <sub>3</sub>	1,1–1,2	4,13

Tab. 3. Elektronegativität X des Metallatoms<sup>13</sup> und Abstand  $\Delta E$  des  $\alpha_4$ -Satelliten von der Hauptlinie F-K $\alpha_{1,2}$ .  
(Werte nach FISCHER<sup>8</sup>.)

quantitativen Zusammenhang zwischen dem Ionencharakter dieser Bindungen und den Lagen und Intensitäten der RÖNTGEN-Satelliten liefern soll, muß auf die Natur der RÖNTGEN-Satelliten, hier speziell der K-Satelliten eingehen. Über die Entstehung dieser Satelliten liegt aber bis jetzt noch keine alle Beobachtungen deutende Theorie vor.

## Zusammenhang zwischen dem Kerr-Effekt und der Beeinflussung der optischen Absorption von Molekülen durch ein äußeres elektrisches Feld

Partieller Beitrag einer Absorptionsbande zum KERR-Effekt

H.-G. KUBALL

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforschg. 22 a, 1407–1414 [1967]; eingegangen am 13. Mai 1967)

Zwei senkrecht zueinander polarisierte Lichtstrahlen besitzen nach Durchdringen einer Flüssigkeit oder Lösung, die sich im elektrostatischen Feld befindet, eine komplexe Phasendifferenz, aus der sich Beziehungen zwischen dem KERR-Effekt und der Beeinflussung der Absorption durch ein äußeres elektrisches Feld (Elektrodichroismus) ergeben, die den KRAMERS-KRONIG-Relationen entsprechen. Eine geeignete Zerlegung der Integraltransformation erlaubt die Berechnung des partiellen Beitrags einer Absorptionsbande zum KERR-Effekt aus dem Elektrodichroismus. Für zwei Azamerocyanine wird aus dem experimentell bestimmten Elektrodichroismus die Dispersion der KERR-Konstanten innerhalb einer Absorptionsbande berechnet, die mit der gemessenen Dispersion übereinstimmt.

In einem elektrischen Feld wird eine Lösung oder Flüssigkeit doppelbrechend (KERR-Effekt), und die optische Absorption wird gegenüber dem feldfreien Zustand verändert (Elektrodichroismus). Die Meßgrößen beim KERR-Effekt<sup>1,2</sup> und beim Elektrodichroismus<sup>3</sup> enthalten dabei eine Abhängigkeit von  $|\mu_a - \mu_g|^2$ ,  $(\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) \mu_g$  und  $|\mu_g|^2$  und erlauben somit eine Bestimmung der Dipolmomente im angeregten Zustand  $\mu_a$  und im Grundzustand  $\mu_g$  und der Richtungen der Übergangsmomente der Absorp-

tionsbanden. Während der Elektrodichroismus zur Bestimmung dieser Molekülgrößen herangezogen werden konnte<sup>3</sup>, ist es bisher nicht möglich, die Messung des KERR-Effekts in dieser Weise auszuwerten. Die hierzu notwendigen Messungen des KERR-Effekts im Bereich der Elektronenanregungsbanden sind nicht mit genügender Genauigkeit zu erhalten. Die Dispersion ist nur für einige wenige einfache Moleküle bekannt<sup>2</sup>; daneben wurde von ORTTUNG<sup>4</sup> die KERR-Konstante eines Hämoglobins für einige

<sup>1</sup> A. D. BUCKINGHAM, Proc. Roy. Soc. London A 267, 271 [1962].

<sup>2</sup> H.-G. KUBALL u. W. GALLER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.

<sup>3</sup> W. KUHN, H. DÜRRKOP u. H. MARTIN, Z. Phys. Chem. B 45, 121 [1940]. — W. LIPTAY u. J. CZEKALLA, Z. Naturforschg. 15 a, 1072 [1960]; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 65, 721

[1961]. — W. LIPTAY, Z. Naturforschg. 20 a, 272 [1965]; Modern Quantum Chemistry, Part 3, S. 45, Herausgeber: O. SINANOGLU, Academic Press 1965. — L. LABHART, Optische Anregung organischer Systeme, 2. Internat. Farbensymposium, Verlag Chemie 1966, S. 160.

<sup>4</sup> W. H. ORTTUNG, J. Am. Chem. Soc. 87, 924 [1965].