Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 182

Die Komponenten der K β_1 -Linie von Eisen und seinen Verbindungen

Von

Gustav Ortner

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1926)

Die K β_1 -Linie von Eisen wird von zwei Komponenten begleitet, einer kurzwelligen (β_2) und einer langwelligen (β'). Die β_2 auch mit γ_1 bezeichnete — Komponente wurde zuletzt von M. Siegbahn und V Dolejsek,¹ die β' -Komponente von M. Siegbahn² und M. Siegbahn und V. Dolejsek¹ ausgemessen. Die genannten Autoren verwendeten einen Vakuumspektrographen von M. Siegbahn mit einem Radius von 183.5 mm.³ Bei dieser Dispersion fanden sie die β' -Linie von der β_1 -Linie nicht getrennt. Ob Eisen als Element oder in einer Verbindung verwendet wurde, wird in der Arbeit nicht erwähnt.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist eine Untersuchung hauptsächlich der β' -Linie von Eisen als Element und in Verbindungen, da sich gelegentlich herausstellte, daß hier eine Abhängigkeit von der Art des chemischen Zustandes von Eisen vorzuliegen scheint.

Die Hauptbestandteile der Apparatur waren ein Hochspannungstransformator von Siemens und Halske für 200 K. V. maximale Wechselspannung mit einfachem Nadelgleichrichter, der pulsierende Gleichspannung erzeugte, ein Siegbahnscher Vakuumspektrograph für relative Wellenlängenmessung mit damit verschraubter Metallröntgenröhre⁴ und ein Quarzpumpenaggregat von Hanff und Buest mit einer Gaede'schen Kapselpumpe als Vorpumpe.

Der Spektrograph⁵ hatte einen Radius (Abstand: Krystallmitte-Spalt) von etwa 125.2 mm. Die sekundäre Spannung betrug bei der vorliegenden Untersuchung durchschnittlich 35 K. V maximal bei einer Stromstärke von 5 bis 6 Milliampere. Der Gleich-

M. Siegbahn und V. Dolejsek, Zeitschr. f. Phy 10, p. 159, 1922. Anm. d. Phys., 9, p. 56, 1919.

Zeitschr. f. Phys., 9, p. 68, 1922.

3

4 Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin, Julius Springer,
1924, D. Coster, Zeitschr. f. Phys., 25, p. 83, 1924.

⁵ Spektrograph und Metallröhre wurden vom Mechaniker des Radiuminstitutes hergestellt.

strom für die Glühspirale wurde dem Straßennetz entnommen und beträgt bei frischer Spirale etwa 7 Ampere.

Die Verbindung der Pumpe mit der Röntgenröhre war aus Glas, und wegen störender Quecksilberdämpfe aus der Pumpe waren die Hähne so angeordnet, daß man die Pumpe von der Röhre absperren und in die Röhre unabhängig von der Pumpe Luft einlassen konnte. Eine Quecksilberfalle zwischen den beiden erwies sich als notwendig. Mit einer Gaede'schen Kapselpumpe als Vorpumpe erhielt man in wenigen Minuten das zum Betrieb der Röhre erforderliche Vakuum.

Als Krystall wurde Kalkspat verwendet (Steg u. Reuter, Bad Homburg), als Spaltbedeckung Goldschlägerhaut (rot gefärbt), die



Fig. 1b.

viel widerstandsfähiger und auch leichter zu beschaffen ist als lochfreies Aluminium von geeigneter Dicke.

Von einer genauen Beschreibung des Spektrographen und der Röhre sowie der Justierung des Krystalls wird hier abgesehen, da in der unter ⁴, p. 1, zitierten Literatur ausführlich darüber abgehandelt ist.

Die ersten Aufnahmen von Eisen wurden mit einer Spaltweite von etwa 0.1 mm gemacht. Bei Eisen als Element war die β' -Linie von der β_1 -Linie nicht getrennt, sondern erschien eher besonders auf schwächer exponierten Platten — als eine diffuse. Verbreiterung der β_1 -Linie nach größeren Wellenlängen, wenn auch mit einem beträchtlichen Intensitätsabfall an der Grenze zur β_1 -Linie. Die Aufnahmen wurden mit Eisenblechen verschiedener Herkunft, ferner auch mit Eisen in Pulverform gemacht, mit stets gleichem Resultat auf verschieden lang exponierten Platten: β' war von β_2 .



Fig. 1a.

nicht getrennt. Es wurden nun verschiedene Eisenverbindungen, und zwar: Fe_3O_4 , Fe_2O_3 verschiedener Herstellungsart, $FeSO_4 + H_2O$ und entwässertes Ferrosulfat, Ferroammoniumsulfat, Schwefeleisen, Ferrisulfat, Ferriphosphat, Ferro- und Ferrizyankalium untersucht.

Im weiteren Verlaufe wurde ein 0.05 mm weiter Spalt verwendet und alle Aufnahmen mit einem etwa 0.02 mm weiten wiederholt. Es wurden meist mehrere Platten von jedem Material genommen, die verschieden lang exponiert wurden.

Außer Ferro- und Ferrizyankalium zeigten alle untersuchten Verbindungen ein von Eisen als Element abweichendes Verhalten. Das Emmissionsband zeigte ein ausgeprägtes Maximum der Schwärzung schwächer als β_1 und von einer etwas größeren Breite; β_1 war etwa 0.04 und β' etwa 0.06 mm breit bei einer Spaltweite von 0.02 mm.



Fig. 2.



Fig. 3.

Auch bei den Verbindungen ist der Zwischenraum zwischen β , und β' mehr geschwärzt als der allgemeinen Schwärzung der Platte entsprechen würde, was vielleicht zum Teil in der photographischen Platte, zum Teil aber auch darin seinen Grund haben dürfte, daß unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen und der entstehenden hohen Temperatur im Brennfleck die Verbindungen je nach ihrer Art mehr oder weniger zu Eisen reduziert werden, dessen gleichmäßiges Schwärzungsband sich überlagert. Besonders stark zeigte sich dieser Effekt bei Schwefeleisen, wo das Maximum zwar deutlich vorhanden, aber die Schwärzung zwischen β_1 und β' stärker als gewöhnlich war. Die Antikathode zeigte auch nach dem Exponieren sichtbare Mengen von Eisen. Ferrozyankalium und Ferrizyankalium verhielten sich wie Eisen als Element hinsichtlich der β' -Linie. Sie zeigten gleichfalls β_1 von β' praktisch nicht getrennt. Von Ferrizvankalium wurde die K-Absorbtionskante aufgenommen, sie hatte eine Wellenlänge von 1736.8 X-Einheiten, während die Kante von Eisen bei 1740.5 und die von Fe₃O₃ bei 1737.5 lag. Im Ferrizyankalium verhält sich also das Eisen hinsichtlich des Absorbtionsspektrums dreiwertig.¹ In der Tabelle I

¹ Axel E. Lindh, Zeitschr. f. Phys., 31, p. 210, 1925.

sind die Abstände β_1 bis β' für die verschiedenen Verbindungen zusammengestellt (bei einer Spaltweite von 0.02 mm).

Substanz	Valenz	Abstand Mitte β_1 bis Mitte β'
Ferrosulfat Ferroammoniumsulfat	zweiwertig	3.4
Schwefeleisen.		3.5
Ferrisulfat	dreiwertig	3.8
Ferrioxyd Ferriphosphat.		$3 \cdot 7$ $3 \cdot 6$

Tabelle I.

In Tabelle II ist der Abstand: Mitte von β_1 bis langwelliger Rand von β' für Ferro- und Ferrizyankalium gegeben; diese Ausmessungen sind unsicher im Vergleich zu den Angaben in Tabelle I, da der Rand ziemlich unscharf ist.

Tabelle II.

Substanz	Valenz	Abstand Mitte β_1 bis Rand von β'
Ferrozyankalium	zweiwertig	3·9
Ferrizyankalium	dreiwertig	4·1

Von Eisen als Element wurde eine Reihe von Platten aufgenommen, und zwar mit variierender Expositionszeit. Die Abstände Mitte β_1 bis langwelliger Rand von β' variierten zwischen 4.0 und 4.4 X-Einheiten. Eine gut exponierte Platte ergab:

Für den Abstand: Mitte β_1 bis Mitte β' : 2.7 X-Einheiten. β_1 Rand β' : 4.3

In Fig. 1a ist ein vierfach vergrößertes Bild dieser letzteren Platte von Eisen als Element wiedergegeben mit der entsprechenden Schwärzungskurve in Fig. 1b. Fig. 2 zeigt ein Negativ einer Verbindungsplatte, weil hier die Reproduktion die auf den Originalplatten viel deutlichere Trennung der beiden Linien weniger gestört hat, als auf dem Plattenbild in Fig. 3. Dieses zeigt gleichfalls eine Aufnahme einer Verbindung und Fig. 4 eine dazugehörige Schwärzungskurve. Die Photometerkurven wurden von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Berlin von der unvergrößerten Platte aufgenommen und erst nachher vergrößert. Man sieht deshalb die β' -Linie nur als eine Verdickung an dem absteigenden Ast der β_1 -Linie. Deutlicher ist der Unterschied an den vergrößerten Plattenbildern.

In den Fig. 5a und 5b ist eine Ferrozyankaliumaufnahme mit Schwärzungskurve wiedergegeben. Sie ist schwächer exponiert als die in Fig. 1 abgebildete Eisenaufnahme und zeigt das gleiche Bild wie Eisen als Element, das ungefähr gleich stark exponiert wurde.

Es fiel auf, daß der Abstand β_1 bis β' auf den Aufnahmen zweiwertiger Verbindungen fast durchwegs etwas kleiner ausgemessen wurde, als auf den dreiwertigen Verbindungen, was sich auch in der Tabelle I ausdrückt; ob dieses Resultat reell ist, soll später mit einer größeren Dispersion geprüft werden. Bei der immerhin beträchtlichen Unschärfe von β' liegt der Unterschied hart an der Grenze des möglichen Fehlers.

Auch die β_2 -Komponente zeigt ein von der chemischen Bindung des Eisens abhängiges Verhalten. Die auffallendste Erscheinung ist die durchwegs geringere Intensität der β_2 -Linie bei den Verbindungen gegenüber Eisen als Element. β_2 ist bei den Verbindungen etwa halb so stark wie bei Eisen. Ferner, während bei

Fig. 4.

Eisen als Element bei einer Spaltweite von 0.1 mm der deutlich geschwärzte Teil eine Breite von etwa 0.07, mm hatte, erstreckte sich bei den Verbindungen β_2 über die ganze Spaltbreite. Ob β_2 , bei den Verbindungen eine andere Lage hat als bei Eisen als Element, ist bei der großen Verschiedenheit der Linie in den beiden Fällen kaum zu sagen. Besonders gut exponierte Platten, sowohl bei 0 1 mm als auch bei 0 05 mm Spaltweite scheinen zu zeigen, daß die Verbreiterung bei den Verbindungen nur nach der Seite der größeren Wellenlängen Platz greift, so daß bei Einstellung auf die Mitte der Linie die Entfernung β_1 bis β_2 bei Eisen als Element etwas größer wird als bei den Verbindungen. Beispielsweise wurde auf Aufnahmen mit einem 0.1 mm weiten Spalt die Entfernung β_1 bis β , bei Eisen als Element zu 12.2 X-Einheiten gefunden, während annähernd gleich stark exponierte Verbindungen Werte zwischen 11.7_5 und 11.9 X-Einheiten ergaben. Die gleiche Erscheinung zeigen auch Aufnahmen mit einer Spaltweite von 0.05 mm. Bei Fe als Element war der Abstand β_1 bis β_2 , 12.5, bei Verbindungen 12.0 bis 12.3. Bei 0.02 mm Spaltweite war die β_2 -Linie auf den Verbindungsaufnahmen sehr schwach. Der Abstand $\beta_1 - \beta_2$ war für Eisen

 $12 \cdot 3_5$ a.m., und für die Verbindungen kann eine systematische Abweichung von diesem Betrag nicht angegeben werden.

Es war von Interesse, nachzuforschen, ob diese Erscheinungen auf Eisen beschränkt sind oder ob sie sich auch bei den Nachbarelementen zeigen; es wurden zu diesem Zwecke Mn und Co als Element und in verschiedenen Verbindungen untersucht.

Von Mn wurden aufgenommen: Mn als Element, MnS, MnO_2 und $KMnO_4$. β' war von β_1 in allen Fällen deutlich getrennt und hatte durchwegs einen Abstand von 4.6 X-Einheiten a. m. mit Schwankungen von 0.2 X-Einheiten nach beiden Seiten, was dem möglichen Fehler entspricht.

 β_2 war von β_1 im Mittel um 12.6 X-Einheiten entfernt mit ± 0.1 Abweichung. Hinsichtlich ihrer Intensität ist sie wieder am



Fig.



Fig. 5b.

stärksten und schärfsten beim Element, dagegen bei den Verbindungen merklich schwächer.

Co wurde untersucht als Element, ferner in CoCl_2 und Co_2O_3 ; einige Platten wurden bei 0.05 *mm* Spaltweite, die meisten bei 0.02 *mm* aufgenommen. β' war in keinem Falle von β_1 getrennt. Der rechte Rand des Emmissionsbandes lag auf den verschiedenen Platten in einer Entfernung von 2.9 bis 3.2 X-Einheiten von Mitte β_1 .

Es ist beabsichtigt, diese Untersuchung mit einem Spektrographen von größerem Radius fortzusetzen und hauptsächlich die im vorliegenden noch nicht zur Entscheidung gebrachten Fragen über eine etwa vorhandene Abhängigkeit der Lage von β' von der Valenz der Verbindung, beziehungsweise die Lage von β_2 bei Eisen und den Verbindungen zu beantworten; ferner wird bei der größeren Dispersion auch Co unter günstigeren Bedingungen aufgenommen werden können. Ich möchte Herrn Prof. Stefan Meyer herzlichst danken für das Interesse an dieser Arbeit und Herrn Prof. E. Spät für die freundliche Überlassung einer Reihe von im vorliegenden untersuchten Substanzen.

Zusammenfassung.

Die Linien $K\beta'$ und $K\beta_2$ von Eisen erweisen sich als abhängig von der Art des chemischen Zustandes des Eisens. β' ist von β_1 bei Eisen als Element nicht getrennt und sehr breit, tritt dagegen in den untersuchten Eisenverbindungen, Ferrosulfat, Ferroammoniumsulfat, Schwefeleisen, Ferro-Ferrioxyd, Ferrisulfat, Ferrioxyd, Ferriphosphat als von β_1 deutlich getrennte Linie von viel kleinerer Breite auf. Ferro- und Ferrizyankalium zeigen jedoch β' von β_1 nicht getrennt, sondern dasselbe Bild wie elementares Eisen. Der Abstand Mitte β_1 bis Mitte β' ist bei den obgenannten Verbindungen $3\cdot 4$ bis $3\cdot 8$ X-Einheiten.

 β_2 ist bei den untersuchten Verbindungen etwa halb so stark wie bei Eisen als Element und auch weniger scharf.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: <u>Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften</u> mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1926

Band/Volume: 135_2a

Autor(en)/Author(s): Ortner Gustav

Artikel/Article: Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 182. Die Komponenten der Kb1-Linie von Eisen und seinen Verbindungen. 71-77