

**Die
L α - und L β -Linien der Elemente 32Ge bis 26Fe
und ihrer Verbindungen und Legierungen**

Von der Technischen Hochschule Stuttgart
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Erich Gwinner
aus Ludwigsburg

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Glocker

Mitberichterstatter: Prof. Dr. U. Dehlinger

Eingereicht: 4. November 1937

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Dezember 1937

S t u t t g a r t 1938

ISBN 978-3-662-31418-0
DOI 10.1007/978-3-662-31625-2

ISBN 978-3-662-31625-2 (eBook)

Sonderabdruck aus „Zeitschrift für Physik“, Band 108, Heft 7/8

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

Mittels eines Hochvakuum-spektrometers mit Glimmerkristall wird die Abhängigkeit der Form der $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien und ihrer Satelliten von der Bindung untersucht. Auf photographisch-photometrischem Wege werden die jeweiligen Halbwertsbreiten bestimmt. Eine Anzahl neuer Satelliten wird gefunden und ausgemessen. Linienform und Halbwertsbreite zeigen teilweise eine starke Bindungsabhängigkeit.

Die ersten Arbeiten über den Einfluß der chemischen Bindung auf die Röntgenemissionslinien beschäftigen sich vorwiegend mit den K -Linien der leichten Elemente (1—5). Bei diesen Linien handelt es sich um Übergänge von Valenzelektronen, die naturgemäß am stärksten von der Bindung beeinflußt werden. Dazu kommt noch, daß durch Anwendung geeigneter Spektrometer (Strichgitter oberhalb 20 \AA , Gips und Glimmer von etwa 5 bis 18 \AA) mit verhältnismäßig großem Auflösungsvermögen gearbeitet werden kann, was bei diesen Untersuchungen unbedingte Voraussetzung ist, um die von den Gitterkräften bewirkten Energieänderungen in der Größenordnung von höchstens einigen Volt noch feststellen zu können. Will man die etwas schwereren Elemente untersuchen, so erscheint es vorteilhaft, statt der K -Linien die L -Linien der betreffenden Elemente zu untersuchen, um dadurch das große Auflösungsvermögen der oben-erwähnten Spektrometer benutzen zu können. Außerdem ist es dann möglich, wie z. B. im vorliegenden Falle, statt sehr schwacher K -Linien, die von dem interessierenden Niveau ausgehen, wesentlich stärkere L -Linien zu nehmen.

Bis jetzt liegen erst wenige Arbeiten im L -Gebiet vor. Zu erwähnen ist besonders eine Untersuchung von Siegbahn und Magnusson (6), die mit Konkavgitter bei den L -Linien von Schwefel und Aluminium starke Unterschiede zwischen reinem Element und Sulfat bzw. Oxyd fanden. Die ersten Beobachtungen des Bindungseinflusses auf L -Linien stammen von Thoraeus (7). Er stellte fest, daß die Cu- und $\text{Ni-}L\alpha$ -Linien ihr Aussehen mit der Art der Bindung änderten. Seine Beobachtungen waren dann der Anlaß zu weiteren Untersuchungen bei diesen Elementen. Mit Konkavkristallspektrometer hat Shearer (8) die $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von Ni und

Ni-Verbindungen genau ausgemessen. Außer einer geringen Änderung der kurzwelligen Satelliten fand er jedoch keinen Unterschied. Zu gleicher Zeit hat Saur (9) den Einfluß der chemischen Bindung auf die Form der $L\alpha$ -Linie von Cu und Ni untersucht und dabei auch Legierungen und Metallverbindungen als Antikathodenmaterial benutzt. Während Ni keine Änderung zeigte, konnte er deutliche Unterschiede in der Halbwertsbreite der Cu $L\alpha$ -Linie bei den verschiedenen Verbindungen messen. Mit Plan-gitterspektrometer untersuchte Chalklin (10) Fe unterhalb und oberhalb des Curie-Punktes, fand jedoch keinen Einfluß des magnetischen Zustandes auf die L -Linien. Auch bei einer Untersuchung der Ni L -Linien durch Chalklin und Hillson (10a) gelang es nicht, bei verschiedenen Ni-Legierungen einen Unterschied festzustellen. Es ist dazu aber zu bemerken, daß nur mit verhältnismäßig geringem Auflösungsvermögen gearbeitet wurde (im Vergleich zu Kristallaufnahmen), da das benutzte Gitter kaum die Trennung von $L\alpha$ und $L\beta$ ermöglichte.

In der vorliegenden Arbeit werden die Untersuchungen von Saur mit verbesserter Apparatur weitergeführt und auf die vorhergehenden und nachfolgenden Elemente ausgedehnt. Beobachtet wurden die Linien $L\alpha$ (L III, M IV, V) und $L\beta$ (L II, M IV) bei den Elementen 32 Ge bis 26 Fe.

Experimentelles.

Als Spektrograph diente der bei Saur (l. c.) beschriebene Hochvakuum-spektrograph mit Bragg'scher Fokussierung und einem Radius von 155 mm. Die Breite des Hauptspaltes betrug 0,1 mm, das Licht aus der Röntgenröhre wurde durch eine $0,5 \mu$ Al-Folie auf einem Zwischenspalt absorbiert. Der Spektrometerkristall war ein Glimmerkristall der Firma Steeg & Reuter, die Fe $L\alpha$ -Linie ($\lambda = 17,53 \text{ \AA}$) wurde mit ihm noch gut erhalten. Glimmer hat ein sehr gutes Auflösungsvermögen und besitzt in dem untersuchten Wellenlängengebiet ein großes Dispersionsvermögen, was für die Untersuchung der kleinen Unterschiede in der Linienform, wie sie durch den Bindungseinfluß verursacht werden, von Vorteil ist. Die Röntgenröhre war eine Metallröhre mit geerdeter Antikathode und Röhrenkörper, die mit Ionenbetrieb und Gleichspannung arbeitete. Der Betrieb als Ionenröhre erwies sich als wesentlich vorteilhafter wie der Betrieb mit Glühkathode. Der im letzteren Falle entstehende geringe Niederschlag von Kathodendrahtmaterial absorbiert unter Umständen einen großen Teil der emittierten weichen Strahlung bereits auf der Antikathode und gibt außerdem meist Anlaß zum Auftreten mehrerer Fremdlinien. Auch bei Ionenbetrieb läßt sich ein geringer Niederschlag des Kathodenmaterials nicht ganz verhindern,

bei Verwendung von Aluminium als Kathode ist die Absorption jedoch sehr klein, auch treten bei sämtlichen Aufnahmen keine störenden Fremdlinien auf.

Um eine Oxydation der Antikathode zu verhindern, wurde bei der Untersuchung von Metallen und Legierungen die Ionenröhre mit Wasserstoff betrieben. Dies hatte außerdem noch den Vorteil, daß die Kathode nur sehr wenig zerstäubte; beim Betrieb mit Luft war die Zerstäubung etwas stärker. Versuchsweise wurde auch Argon verwandt, dabei trat jedoch eine sehr starke Zerstörung der Kathode auf, verbunden mit einer unregelmäßigen Entladung in der Röhre. Um den Wasserstoff von einer etwaigen Verunreinigung durch Sauerstoff zu befreien, wurde er über Palladiumasbest von ungefähr 400°C geleitet und das durch katalytische Bindung von Wasserstoff und Sauerstoff entstehende Wasser in einer Kühlschlange mit flüssiger Luft ausgefroren. Über ein Regulierventil und die Röhre wurde der Wasserstoff durch eine vierstufige Hg-Diffusionslampe wieder in das gleichzeitig als Vorvakuumgefäß dienende Vorratsgefäß gesaugt.

Die Hochspannungsanlage bestand aus einem in der Mitte geerdeten Transformator mit Doppelweggleichrichtung durch Glühventile. Zur Glättung der Hochspannung diente ein Ölkondensator von $0,5\ \mu\text{F}$, bei einer Kontrolle mit zwischengeschalteter Glimmröhre erwies sich die Spannung als vollkommen ausgeglichen. Mittels eines Widerstandes von 14 Megohm aus Hochohmorkordel und einem in Reihe geschalteten Milliampereometer konnte jederzeit die Spannung abgelesen werden.

Die untersuchten Metalle und Legierungen wurden meist in Form von ungefähr 2 bis 3 mm starken Blechen auf den Antikathodenkopf aufgeschraubt, oder aber, wie Germanium und γ -Messing, in Form eines Schwalbenschwanzes in ein Kupferblättchen eingelassen. Pulverförmige Substanzen wurden in ein mit Rillen versehenes Blättchen eingerieben oder eingepreßt und nach ungefähr drei Stunden Expositionszeit erneuert.

Die Spannungen, bei denen gearbeitet wurde, lagen unterhalb der Anregungsspannung der K -Serie, betrug aber ein Mehrfaches der Anregungsspannung der L -Serie. Um zu prüfen, ob innerhalb der benutzten Spannungen eine Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von Satelliten zur Hauptlinie besteht, wurde bei Zn eine Aufnahme bei nur etwa 1,5 kV hergestellt: Das Intensitätsverhältnis der kurzwelligen Satelliten zur Hauptlinie war dasselbe wie bei der vierfachen Spannung (6 kV).

Als vorteilhaft erwies es sich, bei verhältnismäßig geringer Stromstärke (10 bis 15 mA) mit scharfem Brennfleck zu arbeiten. Die Belichtungszeiten waren sehr verschieden; eine brauchbare Germaniumaufnahme wurde schon

nach 2 Stunden erhalten, für Eisen benötigte man ungefähr 20 Stunden. Pulverförmige Substanzen erforderten die doppelte Belichtungszeit.

Da bei Primäranregung mit der Möglichkeit einer Umwandlung oder Zersetzung des Antikathodenmaterials gerechnet werden muß, wurden von diesem in zweifelhaften Fällen stets Debye- oder Rückstrahlaufnahmen vor und nach der Belastung hergestellt, um zu prüfen, ob sich das Material verändert hatte oder nicht. Insbesondere bei pulverförmigen Stoffen, die auf der Antikathode ins Glühen kamen, erwies sich dies als unbedingt notwendig. Die Untersuchung von chemischen Verbindungen wurde beschränkt auf die Oxyde der Elemente, da die Debye-Aufnahmen zeigten, daß andere Verbindungen entweder bei Luftbetrieb der Röhre oxydierten oder aber bei Wasserstoffbetrieb reduziert wurden.

Die Auswertung der Aufnahmen.

Die Dispersion in den verschiedenen Wellenlängenbereichen wurde jeweils aus den bekannten Wellenlängen von $L\alpha$ und $L\beta$ berechnet. Dabei wurden für Ge, Ga und Zn die λ -Werte aus dem Siegbahnschen (11) Buch (S. 235) genommen, für Cu, Ni, Co und Fe die mit Konkavgitter gemessenen auf Kristallskala umgerechneten Werte von Tyrén (12), wobei zur Umrechnung die Formel benutzt wurde:

$$\lambda_{\text{abs}} = 1,0022 \lambda_{\text{Krist.}}$$

Die angegebenen λ -Werte von $L\alpha$ und $L\beta$ wurden als für das reine Element gültig angenommen. Die Dispersion betrug bei $\text{Ge } L\alpha, \beta$ 55,2 X-E./mm, bei $\text{Fe } L\alpha, \beta$ 30,8 X-E./mm.

Eine besondere Bestimmung der Wellenlängen, etwa durch Vergleichslinien, erfolgte nicht, da sich die Untersuchung vor allem auf die Form und Halbwertsbreite der Linien in Abhängigkeit von der chemischen Bindung erstreckte. Shearer (l. c.) hat bei verschiedenen Ni-Verbindungen keine Änderung der Wellenlänge von $L\alpha$ beobachtet und auch bei den vorliegenden Aufnahmen, bei denen teilweise mit genau gleicher Stellung der Platte bei verschiedenen Verbindungen eines Elementes gearbeitet wurde, tritt keine wesentliche Änderung in der Lage der L -Linien auf. Nur bei den Elementen Co und Fe, bei denen sich die Linienform mit der Bindung sehr stark änderte, scheint sich das Maximum der Linien wahrscheinlich infolge dieser Formänderung etwas zu verschieben.

Kennzeichnend für eine Spektrallinie ist ihre Halbwertsbreite, d. h. die Breite der Linie in halber Intensitätshöhe. Bei der Photometrierung der Linien mit einem Registrierphotometer von Zeiss wurden Schwärzungs-

marken mitphotometriert, so daß mittels der bekannten Schwärzungskurve der Platten die Photometerkurven in Intensitätskurven umgezeichnet werden konnten. Als Plattenmaterial dienten Hauff-Process-Platten, deren Schwärzungskurve für Cu L -Strahlung ($\lambda = 13 \text{ \AA}$) von Saur bestimmt worden ist¹⁾. Dabei wurde die Änderung der Form der Schwärzungskurve in dem untersuchten Gebiet ($\lambda = 10$ bis $\lambda = 18 \text{ \AA}$) vernachlässigt, was bei nicht zu großen Schwärzungen ohne Einfluß auf die Bestimmung der Halbwertsbreite sein dürfte. Bei kleinen Schwärzungen verläuft die Schwärzungskurve auch für ultraweiche Strahlung praktisch geradlinig; je weicher die Strahlung ist, desto früher beginnt die Kurve nach kleineren Schwärzungen abzubiegen (für Cu L -Strahlung etwa bei $S = 0,5$). Die Genauigkeit in der Bestimmung der Halbwertsbreiten wurde durch Mittelwertbildung mehrerer Aufnahmen gesteigert. Dabei wurden auch bei sehr verschieden stark geschwärtzten Aufnahmen stets die gleichen Werte für die Halbwertsbreite erhalten. Die maximale Abweichung der einzelnen Aufnahmen untereinander betrug etwa 8%; der Fehler der angegebenen Halbwertsbreiten ist sicher kleiner als dieser Betrag.

Die Meßergebnisse.

Ge $L\alpha$ und $L\beta$. Untersucht wurden metallisches Germanium und Germaniumoxyd (GeO_2) der Fa. Schuchardt. Fig. 1 zeigt eine vergrößerte Aufnahme von Germanium, Fig. 2 Photometerkurven von ungefähr gleich stark belichteten Aufnahmen von Germaniummetall und Germaniumoxyd. Die maximale Schwärzung der photometrierten Linien war klein, der Elektrometerausschlag des Photometers nahezu linear proportional der Schwärzung, so daß die Photometerkurven den tatsächlichen Intensitätsverlauf der Linien ziemlich gut wiedergeben²⁾. Bei beiden Substanzen sind $L\alpha$ und $L\beta$ vollkommen symmetrische Linien mit Satelliten auf der kurzwelligen Seite. Beim reinen Element sind die Satelliten sehr scharf, der von Thoraeus (l. c.) gemessene Satellit α' erweist sich als aus *zwei* Linien bestehend; die schwächere kürzerwelligere Linie wird im folgenden mit α''' bezeichnet, während für den längerwelligeren Satelliten die Bezeichnung α' beibehalten wird. Als Mittelwert der Halbwertsbreite ergab sich für $L\alpha$ 1,45 Volt, für $L\beta$ 1,9 Volt.

¹⁾ Eine Zusammenstellung der Schwärzungskurven der Hauff Process-Platten für den weiten Wellenlängenbereich von 1,54 bis 68 \AA findet sich bei E. Gwinner und H. Kiessig, Der Einfluß der Gitterbindung auf die Bor- K -Linie. ZS. f. Phys. 107, 449, 1937. — ²⁾ Das gilt auch für die übrigen Photometerkurven mit Ausnahme von Fig. 6.

Das Oxyd weist gegenüber dem Element das später auch bei Zink und Kupfer beobachtete Verhalten auf, daß nämlich die Intensität der Satelliten im Vergleich zu der zugehörigen Hauptlinie geringer ist als beim Element und die Satelliten verwaschen erscheinen, für α' und α''' tritt nur ein Satellit auf, dessen Abstand von der Hauptlinie mit dem mittleren Abstand

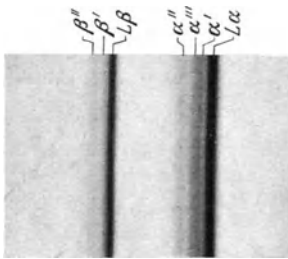


Fig. 1. $L\alpha$ und $L\beta$ von Germaniummetall (etwa 3fach vergrößert).

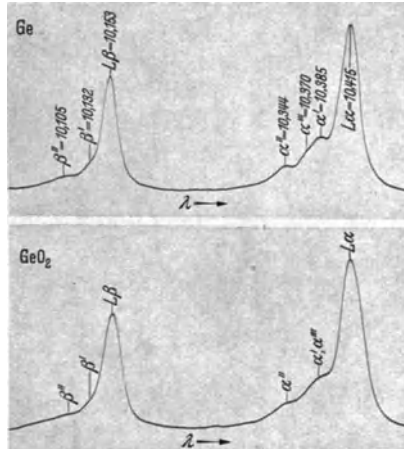


Fig. 2. Photometerkurven der Ge $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von Germaniummetall und Germaniumoxyd. (Übersetzung 1 : 20, Spalt $0,1 \times 1,6$ mm, verkleinert auf etwa $1/3$.)

von α' und α''' beim Element übereinstimmt. Besonders auffallend ist beim Germaniumoxyd eine starke Verbreiterung der Hauptlinien, die schon bei bloßer Betrachtung der Aufnahmen mit dem Auge deutlich erkennbar ist. Die Halbwertsbreiten betragen für $L\alpha$ 2,05 Volt, und für $L\beta$ 2,65 Volt; sie sind also um mehr als 30% größer als beim metallischen Germanium.

Germanium besitzt ein kubisches Gitter (Zinkblende — Typus ZnS). Germaniumoxyd GeO_2 ist polymorph, bei niedriger Temperatur tetragonal, über $1033^\circ C$ hexagonal.

Ga $L\alpha$ und $L\beta$. Neben Gallium met. (Fa. Schuchardt) wurde Galliumoxyd Ga_2O_3 untersucht, das durch starkes Glühen von Galliumammoniumalaun (Kaliwerke Aschersleben) hergestellt wurde. Obwohl der Schmelzpunkt von Gallium bei nur $30^\circ C$ liegt, gelang es, durch Einpressen des Galliums in ein gut gekühltes Kupferblättchen und durch schwache Belastung der Antikathode die Linien des Elements zu erhalten (siehe Fig. 3). Diese zeigen genau dasselbe Aussehen wie die Linien von Germaniummetall (vgl. Fig. 2). Die für die Satelliten des Galliums gemessenen Wellenlängen stimmen überein mit den λ -Werten von van der Tuuk (11), dessen Werte für $L\alpha$ und $L\beta$ zur Ausmessung der Satelliten benutzt wurden.

Die Satelliten von Ga_2O_3 zeigen gegenüber dem reinen Metall keine Veränderung, dagegen ergaben sich die Halbwertsbreiten von $L\alpha$ und $L\beta$ um 25% kleiner als bei Galliummetall. Die Halbwertsbreiten sind bei Gallium: für $L\alpha$ 2,2 Volt, $L\beta$ 2,1 Volt, bei Ga_2O_3 : für $L\alpha$ 1,65 Volt, $L\beta$ 1,65 Volt. Gallium hat ein rhombisches Gitter. Das Gitter von Ga_2O_3 ist nicht bekannt, oberhalb 650° vermutlich hexagonal oder rhombisch.

Zn $L\alpha$ und $L\beta$. Die Zn L -Linien sind in ihrem Aussehen den Linien der vorhergehenden Elemente vollkommen ähnlich; die Satelliten sind an die wiederum symmetrischen Hauptlinien etwas herangerückt. Untersucht wurden neben metallischem Zink (hexagonal dichteste Kugelpackung) die Legierungen: α -Messing (30% Zn, 70% Cu), β -Messing (CuZn) und γ -Messing (Cu_5Zn_8), außerdem Zinkoxyd (ZnO) von Merck (hexagonal Wurtzit-Typus)¹⁾. Die Untersuchung der Messinglegierungen wurde ausgeführt, um festzustellen, welchen Einfluß die Nachbaratome auf das $M IV V$ -Niveau eines Zinkatoms oder Kupferatoms ausüben. Die Zn L -Linien von Zink und den Messinglegierungen zeigen keinen beobachtbaren Unterschied, so daß offenbar der Einfluß der den Zn-Atomen im periodischen System benachbarten Cu-Atome auf die $M IV V$ -Elektronen des Zinks nur sehr gering ist.

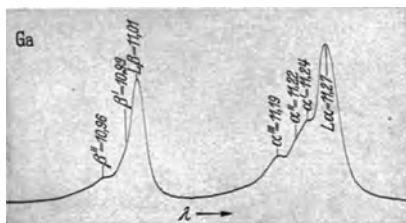


Fig. 3. Photometerkurve der Ga $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von Galliummetall. (Übersetzung 1 : 15, Spalt $0,1 \times 1,7$ mm, verkleinert auf etwa $\frac{1}{3}$.)

Fig. 4 zeigt vergrößerte Aufnahmen von Zn und ZnO, Fig. 5 deren Photometerkurven. Die Satelliten sind bei Zink sehr scharf: α' (nach Thoraëus) kann wiederum deutlich in α' und α''' unterschieden werden; bei stark belichteten Aufnahmen tritt ein weiterer bisher noch nicht gemessener Satellit kürzerwellig als α'' auf. Die Halbwertsbreiten bei metallischem Zink und den oben erwähnten Legierungen sind innerhalb der Meßgenauigkeit dieselben, nämlich 1,75 Volt für $L\alpha$ und 2,15 Volt für $L\beta$. Zinkoxyd weist bei den Satelliten das auch bei Germaniumoxyd beobachtete Verhalten auf (siehe Fig. 5): α' und α''' sowie α'' und α'''' werden jeweils durch einen schwachen verwaschenen Satelliten ersetzt. Eine Verbreiterung der Hauptlinien tritt nicht auf.

¹⁾ Herrn Dr. Bumm danke ich für seine wertvollen Ratschläge und seine tatkräftige Mithilfe bei der Herstellung der Schmelzen.

Außer diesen Aufnahmen wurde noch versucht, die Linien von Zinksilikat und Zinkwolframat zu erhalten. Es traten dieselben Linien auf wie bei Zinkoxyd; die Kontrolle mittels Debye-Aufnahmen zeigte jedoch, daß sich ein großer Teil der Präparate in Oxyd verwandelt hatte.

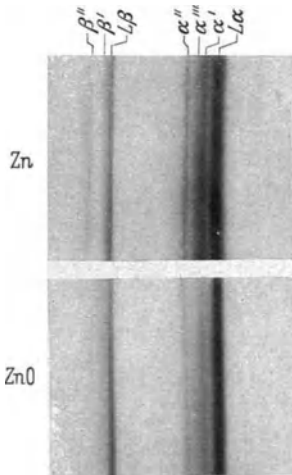


Fig. 4. Die $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von Zink und Zinkoxyd (etwa 3fach vergrößert).

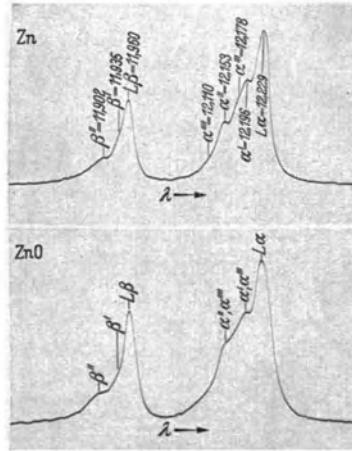


Fig. 5. Photometerkurven der $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von Zink und Zinkoxyd. (Übersetzung 1 : 10, Spalt $0,1 \times 1,7$ mm, verkleinert auf etwa $1/3$.)

Cu $L\alpha$ und $L\beta$. Die Cu L -Linien verschiedener Verbindungen und Legierungen wurden bereits durch Saur (l. c.) weitgehend untersucht. Bei den Aufnahmen der Zn L -Linien der verschiedenen Messinglegierungen wurden auf derselben Platte gleichzeitig auch die Cu-Linien erhalten. Zum Vergleich wurde noch eine sehr stark belichtete Aufnahme von reinem Elektrolytkupfer hergestellt. Die Messinglegierungen zeigten auch in den Cu-Linien keinen beobachtbaren Unterschied. Als Halbwertsbreite ergab sich für $L\alpha$ 3,4 Volt (nur aus α - und γ -Messing, da β -Messing zu stark belichtet) und für $L\beta$ 3,4 Volt. Bei den Cu-Linien ist zu berücksichtigen, daß die Satelliten so nahe an die Hauptlinien herangerückt sind, daß sie die Messung der Halbwertsbreite beeinflussen und diese vergrößern (ohne Satelliten $L\alpha = 2,7$ Volt, $L\beta = 2,8$ Volt). Die von Saur gemessene geringe Halbwertsbreite von 3,2 Volt bei CuO dürfte vor allem wiederum auf die schwache Intensität der Satelliten bei CuO zurückzuführen sein. Gegenüber reinem Kupfer zeigen die Messinglegierungen wesentlich schärfere Satelliten ungefähr derselben Intensität, was ihre genaue Ausmessung erlaubt. Fig. 6 zeigt die Photometerkurve einer sehr stark belichteten Aufnahme der Cu L -Linien von β -Messing (CuZn).

Der bei Saur als Komponente K bezeichnete Satellit dürfte α' und α'' entsprechen und ist auf der Aufnahme deutlich in zwei Linien getrennt. Wie schon Siegbahn in seinem Buch vermutet (S. 235), kann die dort mit α' bezeichnete Linie eigentlich als Fortsetzung von α'' angesehen werden; außerdem tritt noch ein Satellit α''' auf, sowie bei $L\beta$ ein weiterer Satellit β''' , der ungefähr dem von Karlsson (siehe Siegbahn S. 235) angegebenen Satellit β'' entspricht. Während das Auftreten kurzwelliger Satelliten sehr häufig ist, sind nur wenige Fälle bekannt, wo solche auf der langwelligen Seite der Hauptlinien gefunden wurden. Bei der Aufnahme von β -Messing sind zwei solche langwellige Satelliten vorhanden (α^V und α^{VI}), auch bei einer stark belichteten Cu-Aufnahme treten diese auf, allerdings etwas schwächer und nicht sehr scharf. Eine Erklärung dieser Satelliten durch irgendwelche Fremdlinien ist nicht möglich.

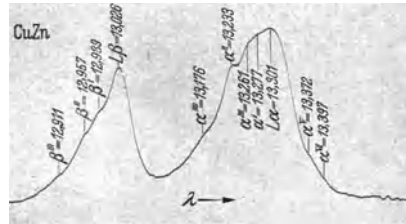


Fig. 6. Photometerkurve der $Cu L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von β -Messing (Cu Zn). (Übersetzung 1 : 10, Spalt $0,1 \times 1,7$ mm, verkleinert auf etwa $\frac{1}{3}$.)

$Ni L\alpha$ und $L\beta$. Neben der Bestimmung der Halbwertsbreite von $L\alpha$ bei Ni und Ni_2O_3 durch Saur (l. c.), die keinen Unterschied ergab, liegen Untersuchungen von $L\alpha$ und $L\beta$, sowie der α -Satelliten durch Shearer (l. c.) an verschiedenen Nickelverbindungen mit Konkavkristallspektrometer vor. Ein Unterschied in den Wellenlängen von $L\alpha$ und $L\beta$ trat dabei nicht auf, dagegen fand er eine starke Änderung des Aussehens der Satelliten. In der vorliegenden Arbeit wurde Ni (kubisch flächenzentriert), Ni_3Mo (hexagonal)¹⁾ und Ni_2O_3 (Gitter unbekannt) untersucht, eine Aufnahme von Ni_2O_3 zeigt Fig. 7. Die Photometerkurven der Aufnahmen von Ni und Ni_2O_3 (Fig. 8) stimmen mit denen von Shearer gut überein. Während die Satelliten beim Oxyd sehr scharf sind, treten sie bei Ni und Ni_3Mo stark verwaschen auf, sind jedoch noch zu unterscheiden. Bei einer stark belichteten Ni-Aufnahme war noch ein weiterer Satellit α''' zu erkennen. Shearer gibt an, bei den Ni-Verbindungen einen verschiedenen Abstand der Satelliten von der Hauptlinie feststellen zu können, jedoch ist der von ihm gemessene Unterschied nicht größer als die Meßgenauigkeit dieser schwachen und breiten Satelliten beträgt.

¹⁾ Herrn Dr. Winkler danke ich für die Überlassung des Präparates.

Die Hauptlinien selbst sind unsymmetrisch mit Steilabfall nach der kurzwelligeren Seite. Während die $L\alpha$ -Linie von metallischem Nickel keinerlei Struktur aufweist, ist die $L\alpha$ -Linie von Ni_2O_3 in zwei Komponenten A_2 und A_1 zu unterscheiden, von denen die letztere schwächer ist. Für die Halbwertsbreiten von $L\alpha$ wurde in Übereinstimmung mit Saur bei Ni und Ni_3Mo 2,7 Volt, bei Ni_2O_3 2,9 Volt gemessen. Die Halbwertsbreite von $L\beta$ ist wegen den direkt anschließenden Satelliten nur bei Ni_2O_3 genau zu bestimmen, sie betrug 2,8 Volt.

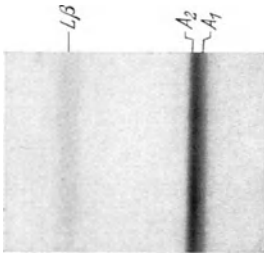


Fig. 7. Die $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von Ni_2O_3 (etwa 3fach vergrößert).

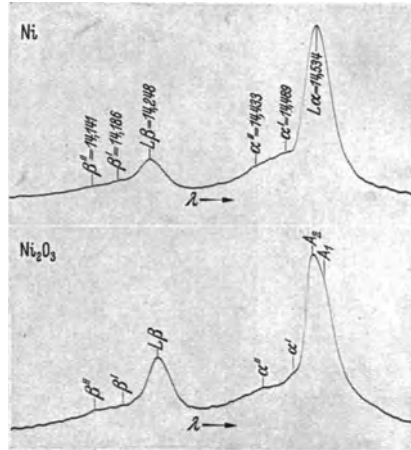


Fig. 8. Photometerkurven der $NiL\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von Ni und Ni_2O_3 . (Übersetzung 1 : 10, Spalt $0,1 \times 1,7$ mm, verkleinert auf etwa $\frac{1}{3}$).

$CoL\alpha$ und $L\beta$. Besonders stark trat der Einfluß der Bindung bei Kobalt in Erscheinung. Wie bei Nickel wurden auch bei Kobalt drei α -Satelliten und zwei β -Satelliten gemessen, die bis jetzt nicht bekannt waren. Ihre Intensität war jedoch zu schwach, um eine Änderung mit der Bindung festzustellen. Als Material zur Bestimmung der L -Linien des metallischen Kobalts wurde sehr reines, im Wasserstoffstrom gesintertes Kobalt¹⁾ benutzt. Dabei wurde die $L\alpha$ -Linie deutlich als aus zwei Komponenten bestehend mit Steilabfall nach der kurzwelligeren Seite erhalten (Fig. 9). Auch bei der $L\beta$ -Linie, die nur mit geringer Intensität erhalten wurde, war eine kurzwellige Komponente B analog angedeutet. Als Halbwertsbreite wurde gemessen für $L\alpha$ 4,0 Volt, für $L\beta$ ebenfalls 4,0 Volt. Das Gitter von Kobalt ist unterhalb 450° hexagonal dichteste Kugelpackung (α -Gitter), bei höherer Temperatur aber ein flächenzentriert kubisches Gitter (β -Co). Eine Aufnahme mit gut gedichteter Apparatur und H_2 -Ionenbetrieb, bei der die

¹⁾ Herrn Prof. Dr. Grube bin ich für die zeitweise Überlassung der Apparatur zum Sintern des Kobalts sehr zu Dank verpflichtet.

Antikathode durch hohe Belastung und schlechte Kühlung auf Rotglut gehalten wurde, ergab eine stark veränderte Linie : Die Aufspaltung in zwei Komponenten war völlig verschwunden, es wurde *eine* unsymmetrische Linie erhalten mit etwa derselben Halbwertsbreite.

Dies Verhalten wurde zunächst der Gitterumwandlung zugeschrieben, ähnlich dem Verhalten der Kohlenstoff-K-Linie, die bei den beiden Modifikationen Diamant und Graphit ein völlig anderes Aussehen zeigt [siehe (3)]. Mit derselben Antikathode wurde nun die Aufnahme bei tiefer Temperatur wiederholt, dabei trat jedoch die erwartete Wiederaufspaltung der $L\alpha$ -Linie in zwei Komponenten *nicht* auf. Damit war die unwahrscheinliche Annahme eines reinen Temperatureffektes ausgeschlossen. Es bestand nun vor allem noch die Möglichkeit, daß die Rückumwandlung des Kobalts nicht vollständig war oder aber, daß sich die Oberfläche verändert hatte. Eine Debye-Aufnahme ergab nur das α -Gitter, jedoch genügt bei den weichen L -Linien bereits eine sehr geringe Änderung der Oberfläche, die durch eine Debye-Aufnahme noch nicht nachzuweisen ist, um die veränderte Form der L -Linien zu erklären. Wurde nun die Oberfläche abgefeilt oder abgehobelt,

so erhielt man wieder zwei Komponenten, allerdings nicht mehr so scharf ausgeprägt wie bei der ursprünglichen Aufnahme. Damit schied auch die einzige weiter noch vorhandene Möglichkeit aus, daß nämlich das beobachtete Verhalten von dem beim Sintern sicher aufgenommenen Wasserstoff herrührte, da dieser bei hohen Temperaturen wieder abgegeben wird und während der Aufnahme bei Rotglut der Antikathode abgepumpt wurde (der H_2 -Druck während des Ionenbetriebs beträgt nur ungefähr 10^{-2} mm). Es wurde vermutet, daß von der Kathode zerstäubtes

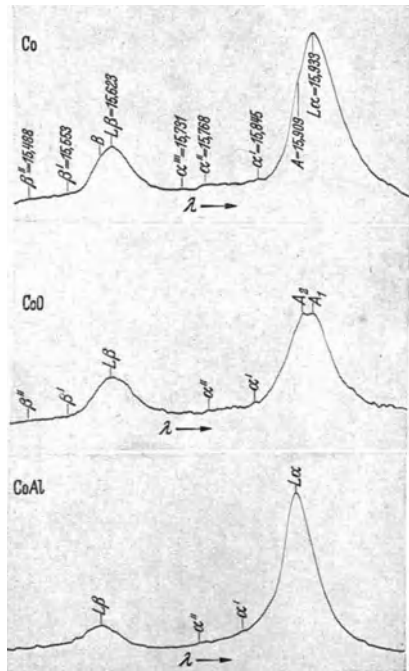


Fig. 9. Photometerkurven der Co $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linie von met. Co, Co O und CoAl. (Übersetzung 1 : 10, Spalt $0,1 \times 1,7$ mm, verkleinert auf etwa $\frac{1}{3}$.)

Aluminium sich auf der Oberfläche mit dem Kobalt legiert hatte. Aus diesem Grunde wurde Co mit 5% Al (β -Gitter) und die metallische Verbindung CoAl untersucht. Letztere besitzt CsCl-Typus (Überstruktur), jedes Al-Atom ist von acht Co-Atomen umgeben und umgekehrt.

Während bei Co + 5% Al eine Aufspaltung in zwei Komponenten noch schwach zu erkennen war, ergab CoAl eine Linie mit einer um 20% kleineren Halbwertsbreite als Kobalt ($L\alpha$ 3,2 Volt). Es ist deshalb als wahrscheinlich anzunehmen, daß sich während der Aufnahme bei hoher Temperatur der Co-Antikathode auf diese aufgestäubtes Aluminium mit dem Kobalt legierte und schließlich die Verbindung CoAl bildete. Die erhaltene Linienform könnte daraus gut erklärt werden.

Außer diesen Legierungen wurden noch die Mischkristalle Co + 7,5% Si (α -Gitter) und Co + 40% Ni (β -Gitter) untersucht. Bei diesen Legierungen ist jeweils ein Teil der Co-Atome durch Silicium bzw. Ni-Atome unregelmäßig ersetzt. Die Aufspaltung in zwei Komponenten war in beiden Fällen vorhanden, allerdings war sie bei Co + 40% Ni nicht so scharf wie bei Co + 7,5% Si, und bei diesem wiederum weniger ausgeprägt als bei reinem Co. Die Halbwertsbreite war etwa dieselbe, nämlich 4,2 Volt für $L\alpha$ bei Co + 7,5% Si und 4,0 Volt für $L\alpha$ bei Co + 40% Ni.

Eine vollständig andere Linienform wurde schließlich bei der Untersuchung von CoO erhalten (siehe Fig. 9). Die $L\alpha$ -Linie erscheint als vollkommen symmetrische Linie aus zwei gleich starken Komponenten A_1 und A_2 ; auch die schwache $L\beta$ -Linie sieht gleich aus (infolge der geringen Intensität auf der Photometerkurve nicht so gut zu erkennen wie auf der Aufnahme). Die Halbwertsbreite ist dieselbe wie bei Cobalt met., nämlich 4,1 Volt für $L\alpha$ und für 4,0 Volt für $L\beta$. CoO besitzt ein Gitter vom Steinsalztypus.

Fe $L\alpha$ und $L\beta$. Bei Eisen wurden untersucht neben reinem Elektrolyt-eisen Mischkristalle mit 6% Al (α Fe), 29,4% Ni (γ -Fe), sowie Alnistahl (12% Al, 26% Ni) und mit Wasserstoff beladenes Eisen¹⁾, welcher allerdings im Vakuum mindestens teilweise wieder abgegeben wurde. Sämtliche Aufnahmen zeigten dasselbe Aussehen der L -Linien, breite Linien mit Steilabfall nach der kurzwelligen Seite (siehe Fig. 10 und 11). Bei $L\alpha$ und $L\beta$ konnten je zwei kurzwellige Satelliten gemessen werden. Die Halbwertsbreiten der verschiedenen Legierungen waren innerhalb der Meßgenauigkeit

¹⁾ Für die freundliche Überlassung der Proben bin ich zu Dank verpflichtet Herrn Dr. Schneider (Fe + 29,4 Ni), der Firma R. Bosch A.-G. (Alnistahl) und Herrn Dr. Eisenhut (H₂ beladenes Eisen).

dieselben, und zwar für $L\alpha$ 3,6 Volt und für $L\beta$ 3,7 Volt. Bei Eisenoxyd Fe_2O_3 (rhombödrisches Gitter) tritt wiederum eine Aufspaltung in zwei Komponenten A_1 und A_2 auf, von denen die kurzwellige etwas stärker ist, ähnlich wie bei Ni_2O_3 . Daß der Satellit α' so stark hervortritt, rührt offenbar nur teilweise davon her, daß er auf dem Abfall der kurzwelligen Komponente A_2 aufgebaut ist. Besonders auffallend ist noch, daß das

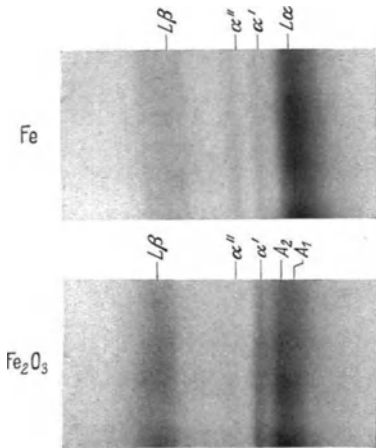


Fig. 10. Die Fe $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von Eisen- und Eisenoxyd (Fe_2O_3) (etwa 2fach vergrößert).

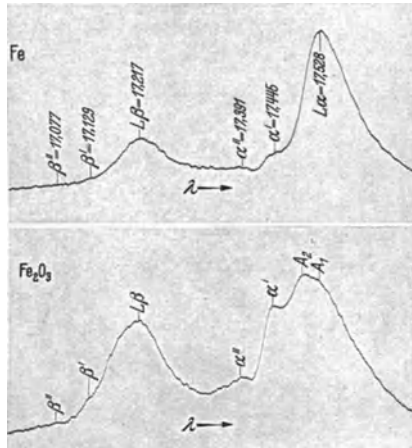


Fig. 11. Photometerkurven der Fe $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von Eisen und Eisenoxyd (Fe_2O_3). (Übersetzung 1 : 7, Spalt $0,2 \times 1,7$ mm, verkleinert auf etwa $\frac{1}{3}$.)

Intensitätsverhältnis von $L\alpha$ zu $L\beta$ bei Eisenoxyd stark zugunsten von $L\beta$ verändert ist. Die Halbwertsbreiten sind bei Eisenoxyd wesentlich größer als bei Eisen, sie betragen für $L\beta$ 5,0 Volt, für $L\alpha$ 6,0 Volt, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß bei $L\alpha$ der Satellit α' mitgemessen wurde, ohne diesen beträgt die Halbwertsbreite etwa 5,0 Volt, ist also um 40% größer als bei elementarem Fe.

Diskussion der Meßergebnisse.

a) Die Satelliten. Die untersuchten $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien waren begleitet von einer größeren Anzahl Satelliten, deren Auftreten meist einer Mehrfachionisation der $M IV V$ -Schale zugeschrieben wird (13) (14). Der Abstand der Satelliten von der zugehörigen Hauptlinie konnte genau bestimmt werden, er ist bei den $L\alpha$ - und $L\beta$ -Satelliten verschieden. In Tabelle 1 sind die Wellenlängen der Satelliten der Elemente in Ångström und ihr

Tabelle 1.

Die Wellenlängen der Satelliten in Ängström und ihr Abstand in Volt von der zugehörigen Hauptlinie.

	32 Ge		31 Ga		30 Zn		29 Cu		28 Ni		27 Co		26 Fe	
	λ	ΔV	λ	ΔV	λ	ΔV	λ	ΔV	λ	ΔV	λ	ΔV	λ	ΔV
β'''							12,911	8,3						
β''	10,105	5,75	10,96	5,1	11,902	5,0	12,957	5,0	14,141	6,5	15,488	6,8	17,077	5,8
β'	10,132	2,5	10,99	2,3	11,935	2,1	12,989	2,7	14,186	3,8	15,553	3,5	17,129	3,7
$L\beta$	10,153		11,01		11,980		13,026		14,248		15,623		17,217	
α''''					12,110	9,8	13,176	8,7						
α'''	10,370	5,1	11,22	5,2	12,178	4,2	13,261	2,8	14,384	9,1	15,731	9,8		
α''	10,344	8,1	11,19	7,6	12,153	6,3	13,233	4,75	14,433	6,15	15,768	8,0	17,391	5,5
α'	10,385	2,3	11,24	3,1	12,196	2,7	13,277	1,65	14,489	2,7	15,845	4,3	17,445	3,3
$L\alpha$	10,415		11,27		12,229		13,301		14,534		15,933		17,528	
α^v							13,372	+4,9						
α^{vi}							13,397	+6,65						

Der Wellenlängenbestimmung wurden zugrunde gelegt die Werte für $L\alpha$ und $L\beta$ von Thoriaeus (Cu), Karlsson (Zn), van der Tuuk (Ga) (siehe Stegbahn, S.235), sowie die von F. Tyrén (12) mit Konkavgitter gemessenen Werte für Ni,

Co und Fe, nach Umrechnung auf Kristallskala $\left(\frac{\lambda_{\text{abs}}}{\lambda_{\text{Krist}}} = 1,0022\right)$.

Abstand von der zugehörigen Hauptlinie in Volt angegeben. Soweit die Satelliten schon bekannt waren, stimmen die Werte mit den früheren Messungen überein. Infolge des guten Auflösungsvermögens der benutzten Apparatur wurde bei Ge, Zn und Cu der in der Literatur als α' angegebene Satellit in zwei Linien α' und α''' aufgelöst erhalten. Eine größere Anzahl schwächerer Satelliten wurde gefunden, insbesondere die Satelliten von Co und Fe. Bei Ge und Zn werden die Satelliten α' und α''' bzw. α'' und α'''' beim Oxyd jeweils durch einen Satelliten ersetzt, dessen Abstand von der zugehörigen Hauptlinie ungefähr dem mittleren Abstand der ursprünglichen Satelliten entspricht. Der Abstand der Satelliten untereinander blieb sonst stets der gleiche; der Abstand gegenüber der Hauptlinie wurde deutlich meßbar nur dann verändert, wenn letztere wie bei den Co- und Fe-Verbindungen eine durch die Bindung wesentlich veränderte Form aufwies. Intensität und Schärfe der Satelliten waren verhältnismäßig stark von der Bindung abhängig.

b) *Die Halbwertsbreiten.* In der Tabelle 2 sind die bei den verschiedenen Verbindungen und Legierungen gefundenen Halbwertsbreiten angegeben; sie sind verhältnismäßig klein. Ein allgemeiner Vergleich mit den K -Linien der untersuchten Elemente ist schwer, da Messungen derselben Linien von verschiedenen Forschern stark voneinander abweichen. Für die Cu $K\alpha_1$ -Linie z. B., für die mehrere Messungen vorliegen, wurde gefunden: Von Ehrenberg und v. Susich (15) 1,8 Volt¹⁾, Valasek 1,98 Volt, von Purks (S. 11), bei dessen Registrierungen jedoch offenbar eine Störquelle vorhanden war (nach Siegbahn S. 370) 3,2 Volt, von S. K. Allison (16) 3,0 Volt und neuerdings von Bearden und Shaw (17) 2,9 Volt. Letztere haben auch die Halbwertsbreiten einiger anderen K -Linien gemessen; sie fanden beispielsweise bei Cu für $K\alpha_2$ ($K-L$ II) 3,6 Volt, für $K\beta$ ($K-M$ II, III) 6,0 Volt (Ehrenberg und v. Susich 3,7 Volt!). Bei den Elementen Ni, Co und Fe wurde von ihnen auch die Halbwertsbreite der β_5 -Linie gemessen, die dem Übergang $K-M$ IV, V entspricht, deren Ausgangsniveau also dasselbe ist wie das der $L\alpha$ -Linie. Sie fanden bei Ni 8,0 Volt, bei Co 7,9 Volt und bei Fe 6,9 Volt. Eine Erklärung für die im Vergleich zu den L -Linien unverhältnismäßig großen Halbwertsbreiten der K -Linien liegt vielleicht in der nach Bearden und Shaw bei allen K -Linien vorhandenen Unsymmetrie, die auf Begleitlinien schließen läßt. Eine Steigerung des Auflösungsvermögens und damit der Meßgenauigkeit bei den K -Linien würde wohl eine Klärung bringen.

1) Bei Siegbahn fälschlicherweise als Halbwerte angegeben!

Tabelle 2. Halbwertsbreiten der $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien bei den verschiedenen Verbindungen und Legierungen in Volt.

	32 Ge			31 Ga			30 Zn	
	$L\alpha$	$L\beta$		$L\alpha$	$L\beta$		$L\alpha$	$L\beta$
Ge	1,45	1,9	Ga	2,2	2,1	Zn	1,75	2,15
Ge O ₂	2,05	2,65	Ga ₂ O ₃	1,65	1,65	α -Messing (30% Zn)	1,7	—
						CuZn	—	2,1
						Cu ₅ Zn ₃	1,8	—
						Zn O	1,7	2,15

	29 Cu					28 Ni	
	$L\alpha$	ohne Satellit	$L\beta$	ohne Satellit		$L\alpha$	$L\beta$
Cu	3,7 nach Saur		3,5	2,8	Ni	2,7	—
α -Messing (30% Zn)	3,3	2,7	3,3	2,8	Ni ₃ Mo	2,7	—
Cu ₅ Zn ₃	3,4	2,7	—	—	Ni ₂ O ₃	2,9	2,8
Cu O	3,2 nach Saur		—	—			

	27 Co			26 Fe	
	$L\alpha$	$L\beta$		$L\alpha$	$L\beta$
Co	4,0	4,0	Fe	3,5	—
Co O	4,1	4,0	Fe + 6% Al (α)	3,6	3,7
Co Al	3,2	—	Fe + 29,4% Ni (γ)	3,7	—
Co + 7,5% Si	4,2	—	Fe mit H ₂ beladen	3,6	3,7
Co + 40% Ni	4,0	—	Fe + 26% Ni + 12% Al	3,7	3,7
			Fe ₂ O ₃ (mit Satellit)	6,0	5,0
			Fe ₂ O ₃ (ohne Satellit)	5,0	5,0

$L\alpha$ und $L\beta$ sind bei den einzelnen Elementen im allgemeinen gleich breit, mit Ausnahme von Ge und Zn, wo sie beim Element und Oxyd im selben Verhältnis abweichen. Da $L\alpha$ und $L\beta$ dasselbe Ausgangsniveau haben ($M IV$ und $M V$ sind bei den untersuchten Elementen nicht mehr unterschieden), läßt sich daraus auf etwa gleiche Breite der $L II$ - und $L III$ -Terme schließen; bei Zn und Ge ist jedoch offenbar der $L II$ -Term breiter.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, hängen die Halbwertsbreiten der L -Linien stark von der chemischen Bindung ab; nur bei den Zn-Linien wurden stets dieselben Werte erhalten. Roseberry und Bearden (18) haben mit Doppelkristallspektrometer die Abhängigkeit der Halbwertsbreiten der K -Linien von Zink und Eisen von der Bindung untersucht. Sie finden für die Zink- K -Linien ebenfalls keinen Unterschied der Halb-

wertsbreiten bei Zn und ZnO. Bei Eisenoxyd (Fe_2O_3) messen sie eine Verbreiterung der K -Linien gegenüber Eisen, und zwar bei $K\alpha_1$ ($K-L$ III) von 3,15 Volt auf 3,92 Volt, bei $K\alpha_2$ ($K-L$ II) von 3,67 Volt auf 3,88 Volt, bei $K\beta$ ($K-M$ II, III) von 4,13 Volt auf 4,81 Volt, für $K\beta_5$ ($K-M$ IV, V) finden sie beide Male denselben Wert: 6,8 Volt. Eigenartigerweise werden also nach ihren Messungen die inneren Terme stärker beeinflusst als die äußeren Terme, was sich nur schwer erklären läßt.

c) Liniensymmetrie und chemische Bindung. $L\alpha$ und $L\beta$ haben bei ein und demselben Präparat nahezu die gleiche Linienform, was sich auf Grund ihrer Entstehung aus dem Übergang eines Elektrons desselben Ausgangsniveaus erklärt. Bei den Elementen Ge, Ga, Zn sind die Linien vollkommen symmetrisch, wie es bei Übergängen aus vollbesetzten Niveaus (siehe Tabelle 3) zu erwarten ist [siehe auch Fröhlich (19), S. 139]. Auch bei Cu scheinen die Linien symmetrisch zu sein, allerdings ließe sich eine geringe Unsymmetrie infolge der dicht benachbarten Satelliten kaum nachweisen.

Im Gegensatz zu der symmetrischen Linienform bei diesen Elementen erhält man von Ni ab bei den Metallen unsymmetrische Linien mit Steilabfall nach der kurzwelligen Seite. Diese Linienform ist nach der Theorie (siehe Fröhlich l. c.) charakteristisch für Übergänge von Elektronen aus nicht voll besetzten Elektronenbändern. Dies ist nun auch von Nickel ab der Fall. In der folgenden Tabelle 3 ist die Verteilung der äußersten Elektronen angegeben, wie sie etwa nach Slater (21) den Elementen im festen Zustand zukommt:

Tabelle 3.

	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge
3 d	7,3	8,3	9,4	10	10	10	10
4 s	0,7	0,7	0,6	1	2	2	2
4 p	—	—	—	—	—	1	2

Wie die Ni-Linien zeigen auch die Co- und Fe-Linien beim reinen Metall und bei den Legierungen ausgesprochen unsymmetrischen Charakter.

Für Nichtleiter fordert die Elektronentheorie vollbesetzte Bänder für die äußersten Elektronen [siehe Fröhlich l. c., Hund (20)], die entsprechenden Röntgenlinien müßten infolgedessen ein symmetrisches Aussehen haben. Dies ist auch bei CoO sehr gut erfüllt. Die beiden gleichstarken Komponenten A_1 und A_2 lassen auf eine Aufspaltung in zwei etwa gleich breite Bänder schließen.

Die Linienform von $L\alpha$ und $L\beta$ bei Ni_2O_3 und Fe_2O_3 ist zwar nicht symmetrisch, jedoch bestehen diese Linien ebenfalls aus zwei Komponenten verschiedener Intensität, die symmetrisch zu sein scheinen. Eigenartig ist bei Fe_2O_3 das starke Hervortreten von α' , es wäre möglich, daß noch eine weitere Komponente der Hauptlinie $L\alpha$ mit α' zusammenfällt.

Die besonderen Feinheiten in der Linienform, wie sie beispielsweise bei den Co-Legierungen auftreten, lassen sich heute noch nicht erklären, ebensowenig die bei Fe_2O_3 vorhandene Änderung des Intensitätsverhältnisses von $L\alpha$ zu $L\beta$. Wie bei der Kohlenstoff-K-Linie wird auch hier z. B. die Gitterform eine Rolle spielen, irgendein klar erkennbarer Zusammenhang besteht aber nicht.

Zusammenfassung.

1. Die $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien der Elemente 26 Fe bis 32 Ge und deren Verbindungen und Legierungen werden untersucht; dabei wird eine Anzahl neuer Satelliten festgestellt und gemessen.

2. Bei den Elementen Ge, Ga und Zn sind $L\alpha$ und $L\beta$ stets vollkommen symmetrisch; bei Ni, Co und Fe haben diese Linien bei metallischen Leitern ein unsymmetrisches Aussehen mit Steilabfall nach der kurzwelligen Seite.

3. Die Linienform ist von der Bindung abhängig; insbesondere die Oxyde zeigen teilweise ein stark verändertes Aussehen.

4. Die jeweiligen Halbwertsbreiten werden bestimmt; sie sind ebenfalls stark von der Bindung abhängig, es treten Änderungen bis zu 40% auf.

5. Bei Eisenoxyd Fe_2O_3 wird festgestellt, daß auch das Intensitätsverhältnis von $L\alpha$ zu $L\beta$ ein anderes ist als bei elementarem Eisen.

6. Die Liniensymmetrie wird diskutiert im Hinblick auf die Elektronentheorie der festen Körper.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule Stuttgart. Herrn Prof. Dr. R. Glocker möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für sein stetes und förderndes Interesse während der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank aussprechen. Herrn Prof. Dr. U. Dehlinger und Herrn Dr. habil. H. Kiessig schulde ich ebenfalls Dank für wertvolle Diskussion und Ratschläge. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* unterstützte die Arbeit durch Überlassung eines großen Teiles der erforderlichen Apparatur. Zu Dank verpflichtet bin ich auch der *William G. Kerckhoff-Stiftung* zu Bad Nauheim, die mir die Ausführung der Arbeit durch zeitweise Gewährung eines Stipendiums erleichterte.

Literaturnachweis.

- 1) R. Glocker u. M. Renninger, *Naturwissensch.* **20**, 122, 1932. — 2) M. Renninger, *ZS. f. Phys.* **78**, 510, 1932. — 3) H. Broili, R. Glocker u. H. Kiessig, ebenda **92**, 27, 1934. — 4) M. Siegbahn u. T. Magnusson, ebenda **96**, 1, 1935. — 5) A. Hautot, *Journ. d. Phys.* **5**, 20, 1934; *Ann. de Phys. Serie XI*, **4**, 1, 1935; *Compt. Rend.* **202**, 2139, 1936. — 6) M. Siegbahn u. T. Magnusson, *ZS. f. Phys.* **87**, 291, 1934; siehe auch M. Siegbahn, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **16**, 121, 1937. Berlin, Jul. Springer. — 7) R. Thoraes, *Phil. Mag.* **1**, 312, 1926; **2**, 1007, 1926. — 8) J. Shearer, ebenda **20**, 504, 1935. — 9) E. Saur, *ZS. f. Phys.* **103**, 421, 1936. — 10) F. C. Chalklin, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **155**, 366, 1936. — 10 a) F. C. Chalklin u. S. P. Hillson, *Phil. Mag.* **24**, 190, 1937. — 11) M. Siegbahn, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, 2. Aufl. Berlin, Jul. Springer, 1931. — 12) F. Tyrén, *ZS. f. Phys.* **98**, 768, 1936. — 13) G. Wentzel, *Ann. d. Phys.* **66**, 437, 1921. — 14) D. Coster u. H. Knippers, *Physica* **2**, 870, 1935. — 15) W. Ehrenberg u. G. v. Susich, *ZS. f. Phys.* **42**, 823, 1927. — 16) S. K. Allison, *Phys. Rev.* **44**, 63, 1933. — 17) J. A. Bearden u. C. H. Shaw, ebenda **48**, 18, 1935. — 18) H. H. Roseberry u. J. A. Bearden, ebenda **50**, 1104, 1936. — 19) H. Fröhlich, *Elektronentheorie der Metalle*. Berlin, Jul. Springer, 1936. — 20) F. Hund, *Phys. ZS.* **36**, 725, 1936. — 21) J. C. Slater, *Journ. of Appl. Phys.* **8**, 385, 1937, Nr. 6.
-

Lebenslauf

Am 3. Juli 1912 wurde ich als Sohn des Landwirts Georg Gwinner in Ludwigsburg geboren. Nach Besuch der Oberrealschule Ludwigsburg legte ich Ostern 1930 die Reifeprüfung ab. Es folgte ein halbes Jahr Praktikantentätigkeit bei der Firma A. Stotz A. G. in Kornwestheim. Im Wintersemester 1930/1931 begann ich das Studium der technischen Physik an der Technischen Hochschule Stuttgart, wo ich im Dezember 1932 die Diplomvorprüfung und Ende 1935 die Diplomhauptprüfung bestand. Vom 1. Januar 1936 ab war ich dann im Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule Stuttgart unter Leitung von Professor Dr. Glocker tätig, wo auch vorliegende Arbeit ausgeführt wurde. Seit November 1937 bin ich als Assistent am Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.