

Die Methodik der qualitativen Röntgenanalyse

Von P.-D. Dr. W. EPPRECHT, Zürich

Röntgenographisches Institut der ETH Zürich

Die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen hat in den letzten vierzig Jahren für die Bestimmung der Kristallstrukturen eine sehr große Bedeutung erlangt. Tausende von Verbindungen wurden vermittle Röntgen-Feinstruktur-Aufnahmen auf ihre Kristallstruktur hin untersucht. Neben diesem Hauptanwendungsgebiet der Röntgendiagramme von Kristallen hat jedoch in den letzten Jahren auch die analytische Bedeutung der Röntgenaufnahmen immer mehr zugenommen. Es ist nämlich möglich, kristallisierte, chemisch reine Verbindungen und bis zu einem gewissen Grade auch Mischkristalle anhand ihrer Röntgeninterferenzen zu identifizieren. So wie das optische Emissionsspektrum einer Substanz für die qualitative und quantitative Bestimmung der in ihr enthaltenen Elemente verwendet werden kann, ist es auch möglich, die Beugung der Röntgenstrahlen an Kristallen für analytische Zwecke auszunützen. Die nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren hergestellte Pulveraufnahme einer bestimmten Kristallart weist nämlich eine Serie von Interferenzlinien auf, deren Lage und Intensität physikalische Konstanten darstellen und deren Abhängigkeit von den Aufnahmebedingungen genau bekannt ist. Die Pulveraufnahme ist für die betreffende Substanz so charakteristisch, daß sie direkt für analytische Zwecke verwendet werden kann. Dabei läßt die Röntgenanalyse nicht wie die optische Spektralanalyse auf die vorhandenen chemischen Elemente schließen, sondern sie gibt Auskunft über die vorhandenen Kristallarten, läßt somit Verbindungen und gegebenenfalls Modifikationen bestimmen. Zeigt z. B. eine Spektralanalyse, daß in einer gegebenen Probe Fe, Ni und W in erheblichen Mengen vorhanden sind, so läßt sich vermittle der Röntgenanalyse nachweisen, welche Phasen des Systems Fe-Ni-W vorliegen, nämlich daß beispielsweise nebeneinander Nickelkristalle (mit geringem Fe- und W-Gehalt) und die Verbindung Fe_3W_2 zugegen sind. Da die Röntgenanalyse bis heute die einzige Methode ist, mit welcher eine Bestimmung der Verbindungen direkt möglich ist, und ferner schon wenige Milligramm der Substanz genügen, um ein eindeutiges Diagramm zu erhalten, darf man sie in die Reihe der wichtigsten Analysenmethoden stellen. Der Zweck dieser Abhandlung besteht darin, auf sie aufmerksam zu machen und die vermehrte Anwendung derselben anzuregen.

Prinzip und Herstellung der Röntgen-Pulveraufnahmen

Wir verzichten darauf, hier eine ausführliche Theorie der Bildung von Röntgeninterferenzen an Kristallen zu geben, und beschränken uns im folgenden auf eine kurze Darlegung, welche zum Verständnis der Pulverdiagramme genügen soll.

Bei der Herstellung von Pulveraufnahmen verwendet man monochromatisches Röntgenlicht mit bekannter Wellenlänge, die je nach Art der zu untersuchenden Probe verschieden gewählt werden kann. Die gebräuchlichen Röntgen-Feinstruktur-Röhren liefern nicht nur eine einzige Wellenlänge, sondern im wesentlichen zwei verschiedene Wellenlängen hoher Intensität, die sogenannten K_α - und K_β -Strahlungen. Die K_α -Strahlung (kurz: «Alpha-Strahlung») besteht ihrerseits aus einem Dublett von zwei sehr nahe beieinander liegenden Wellenlängen, die unter besonderen Bedingungen eine Doppelung der Röntgeninterferenzlinien verursacht. Die Strahlen mit der Wellenlänge K_β , die wir im folgenden einfach als «Beta-Strahlung» bezeichnen, können beim Austritt aus der Röhre durch Absorption mit einer geeigneten Folie wegfiltriert werden, wobei allerdings auch die Intensität der Alpha-Strahlung merklich herabgesetzt wird. Man kann jedoch auch ohne Abtrennung der Beta-Strahlung arbeiten, da die durch sie hervorgerufenen Beta-Linien auf der Pulveraufnahme bedeutend schwächer sind als die entsprechenden Alpha-Linien, und zudem eine einfache Lagebeziehung zwischen entsprechenden Linien besteht, die es – wie unten gezeigt wird – gestattet, in einfacher Weise zwischen den beiden Linientypen zu unterscheiden. Die in neuester Zeit immer mehr gebrauchten sogenannten GUINIER-Kameras liefern keine Beta-Linien, da bei ihnen zwischen Röhre und Kamera ein spezieller Monochromator eingeschaltet ist.

In Tab. 1 sind die gebräuchlichen Wellenlängen und die einschlägigen Filtersubstanzen zur Absorption der Beta-Strahlen angegeben.

Dabei sind die als α_{Mittel} angegebenen Werte diejenigen Mittelwerte, mit denen bei gewöhnlichen Pulveraufnahmen für Analysezwecke gerechnet werden kann.

Jeden Kristall kann man sich als aus unter sich parallelen Gitterebenen aufgebaut denken, die einen bestimmten, konstanten Abstand d besitzen. W. H. und W. L.

Tab. 1. Wellenlängen und Filtersubstanzen der für Pulveraufnahmen hauptsächlich verwendeten Röntgenstrahlen

Antikathode der Röntgenröhre	Wellenlängen in kX°				Filtersubstanz zur Absorption der β -Strahlen	$\log \frac{\lambda_{\alpha_1}}{\lambda_{\beta}}$
	α_1	α_2	α_{Mittel}	$\beta_{(1)}$		
Mo	0,7078	0,7128	0,7095	0,6310	Zr, z. B. als ZrSiO ₄	0,0499
Cu	1,5374	1,5412	1,5387	1,3894	Ni (als Element)	0,0450
Co	1,7853	1,7892	1,7866	1,6174	Fe (als Fe oder Oxyd)	0,0428
Fe	1,9321	1,9360	1,9334	1,7530	Mn (z. B. als MnO ₂)	0,0422
Cr	2,2850	2,2889	2,2869	2,0806	V (z. B. als V ₂ O ₅)	0,0408

* Es ist heute üblich, die Wellenlängen und Netzebenenabstände (d) in kX-Einheiten anzugeben; es gilt: 1 Ångström = 1,00202 kX.

BRAGG zeigten, daß ein parallelstrahliges Röntgenlichtbündel, welches unter einem Einfallswinkel θ auf eine solche Netzebenenschar fällt, dann zu einem Reflex merklicher Intensität Anlaß gibt, wenn die Beziehung

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \text{ (BRAGG'sche Gleichung)}$$

erfüllt ist. Dabei ist n eine ganze Zahl und λ die Wellenlänge des Röntgenstrahles. Greifen wir irgendeine Netzebenenschar mit dem Abstand d_x aus einem Kristall heraus, so wird sich dann an ihr ein Reflex ergeben, wenn die BRAGG'sche Gleichung erfüllt ist. Der auf Abb. 1

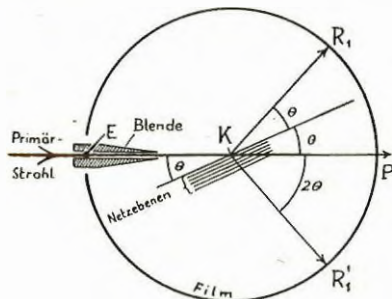


Abb. 1. Schema der DEBYE-SCHERRER-Aufnahme

gezeichnete feine Primärstrahl wird in diesem Falle bei K am Kristall abgelenkt. Man kann den Reflex bei R_1 auf einem photographischen Film auffangen oder vermittels einer Ionisationskammer bzw. eines GEIGER-Zählers registrieren. R_1 besitzt dabei den Winkelabstand $2\theta_x$ vom unabgelenkten Primärstrahl, der bei P auf den Film auftrifft. Setzt man nun in das Zentrum der zylindrischen Kamera nicht einen Einkristall, sondern ein feines Pulver der zu untersuchenden Kristallart und bestrahlt sie mit monochromatischem Röntgenlicht, so geben alle jene Pulverteilchen Anlaß zu einem

Reflex R_1 bzw. R_1' , deren Netzebenenschar den Abstand d_x besitzen und ferner den Winkel θ_x mit dem Primärstrahl bilden. Die Reflexstrahlen sind Mantellinien eines Kegels mit dem Primärstrahl als Achse, K als Kegelspitze und $2\theta_x$ als Öffnungswinkel. Auf dem zylindrischen Film erscheint daher eine Interferenzlinie, die geometrisch als Schnitt des genannten Reflexkegels mit dem Filmzylinder veranschaulicht werden kann.

Da jeder Kristall in zahlreiche verschieden orientierte Netzebenenscharen mit unterschiedlichen Abstandsweiten d aufteilbar ist (vgl. Abb. 9b), ergeben sich bei einer Pulveraufnahme zahlreiche koaxiale Interferenzkegel mit verschiedenen Öffnungswinkeln, die alle vom Pulverpräparat ausgehen. Sie ergeben auf dem Film zahlreiche zu P symmetrische Interferenzlinienpaare (R_1 und R_1'). Abb. 2 zeigt beispielsweise das Pulverdiagramm, welches von der Verbindung TiO_2 , und zwar an deren Modifikation Rutil, erhalten wurde. Das Loch im Film stellt die Lage von P (Abb. 1) dar und rührt davon her, daß man vor und hinter das Präparat eine röhrenförmige Blende in die Kamera einsetzt, welche den Primärstrahl umschließt. Der Primärstrahl wird nämlich teilweise in der Luft nach allen Seiten gestreut, wodurch der ganze Film mehr oder weniger stark geschwärzt würde. Man fängt deshalb mit den Blenden den größten Teil dieser Streustrahlung ab.

Das Präparat stellt man gewöhnlich in Stäbchenform her, wobei es genügt, einen Glasfaden von etwa 0,2 mm Dicke einzufetten und mit dem zu untersuchenden Pulver zu beschicken. Dabei ist es empfehlenswert, anhand von Probeaufnahmen zuerst festzustellen, ob nicht das Glas oder das Fett selbst Interferenzlinien ergeben, die sich störend bemerkbar machen würden. Man kann auch dünne, aus Spezialglas hergestellte Kapillaren verwenden, in welche man das Pulver einfüllt. Sehr bewährt



Abb. 2. DEBYE-SCHERRER-Aufnahme von Rutil (TiO_2), gewonnen in einer Kamera vom Radius 28,7 mm. Cu-K-Strahlung. Zur Auswertung werden die Abstände entsprechender Linienpaare $R-R'$ gemessen

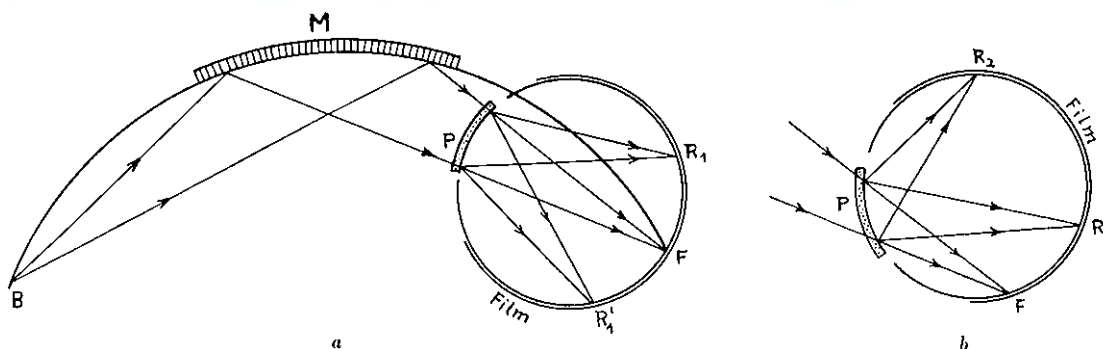


Abb. 3. — a) Schema der GUINIER-Aufnahme. Das Pulverdiagramm ist symmetrisch zum Aufnahmepunkt F . — b) Lageschema des Diagramm-Nullpunktes F , des Präparates P und des verwendbaren Filmbereiches bei asymmetrischen GUINIER-Aufnahmen

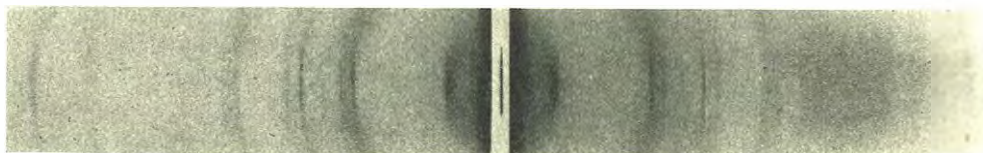


Abb. 4. Symmetrische GUINIER-Aufnahme, gewonnen an einem sehr feinkörnigen Ton (Bentonit) in einer Kamera vom Radius = 28,7 mm. Der Strich in der Mitte bildet den Nullpunkt ab. Die Interferenzlinien sind infolge Kristallkleinheit verbreitert. Cu-K-Strahlung (Bauart der Kamera: Siemens-Reiniger, Erlangen)

haben sich Röhren aus Lindemannglas, Pyrexglas oder Acetylcellulose (über die Herstellung solcher Röhren siehe UBDELOHDE¹ bzw. FRICKE²). Um die Belichtungszeit möglichst abzukürzen, verwendet man für analytische Zwecke meistens schlitzförmige Blenden, welche das Präparatstäbchen auf eine Länge von einigen Millimetern zu bestrahlen gestatten. Das Präparatstäbchen selbst wird in der Regel während der Aufnahme langsam um seine Achse gedreht, was bei den heute üblichen Kameras mittels Kleinmotoren oder Uhrwerken geschieht. Auf diese Weise kommen im Verlaufe der Aufnahme sehr viele Kristallkörnchen in Reflexionsstellungen. Die Belichtungszeit richtet sich vor allem nach der Intensität des Primärstrahles, jedoch auch nach der Art des Präparates. Moderne Feinstrukturrohre gestatten es oft, in wenigen Minuten gute Pulveraufnahmen zu gewinnen; die Aufnahmedauer kann jedoch auch mehrere Stunden betragen. Besonders schlecht kristallisierte Stoffe und die relativ schwach streuenden organischen Substanzen verlangen manchmal lange Belichtungszeiten.

Die oben erwähnte Methode, welche mit axial in zylindrischer Kamera stehendem Präparat arbeitet, ist das meistverwendete, ursprüngliche DEBYE-SCHERRER-Verfahren. Heute werden daneben mehr und mehr die von GUINIER eingeführten und nach ihm benannten Kameras verwendet. Die Abb. 3a zeigt die Anordnung einer normalen GUINIER-Kamera. Das vom Brennfleck B der Röhre ausgehende Röntgenlicht wird an einem Kristall-

monochromator reflektiert, und zwar so, daß alle Strahlen nach dem Nullpunkt F der Kamera konvergieren. Der Monochromator besteht meistens aus einer gebogenen Quarzlamelle. Die Kamera ist auch hier zylindrisch, wobei ihre Achse parallel zur Monochromator-Zylinderachse steht. Das Präparat wird in Form einer dünnen Folie als Teilstück des Kamerazylinders bei P in den Strahlengang eingesetzt. In der Regel verwendet man eine Acetylcellulosefolie, auf welcher man das zu untersuchende Pulver mit Fett befestigt. Man kann die pulverisierte Substanz auch mit Öl zu einer Paste anrühren und dieselbe auf die Folie auftragen. Ferner ist es möglich, als Folie Filterpapier zu verwenden, so daß direkt auf Filtern anfallende Niederschläge geprüft werden können. Man hat sich in diesem Falle anhand von Leeraufnahmen zu vergewissern, ob das Filterpapier keine Interferenzlinien verursacht. Sollten sich solche ergeben, so treten diese in unveränderter Lage auf allen Aufnahmen mit Substanz auf, so daß sie dort zu eliminieren sind.

Durch die spezielle GUINIER-Anordnung wird bewirkt, daß alle am Präparat abgebeugten Strahlen, welche identischen Netzebenen gehören, auf den Kamerazylinder — und damit auf den Film — fokussiert werden. Es ergeben sich daher entsprechend wie beim DEBYE-SCHERRER-Verfahren symmetrisch zum Nullpunkt gelegene Reflexpaare (R_1, R_1'), die direkt mit R_1 und R_1' von Abb. 1 übereinstimmen. Abb. 4 zeigt eine so gewonnene Pulveraufnahme.

Der Vorteil der GUINIER-Aufnahmen besteht zunächst darin, daß durch ein spezielles Blendensystem am Monochromator die Alpha-Strahlung streng isoliert werden kann, dann aber auch darin, daß eine viel größere Prä-

¹ A. R. UBDELOHDE, J. Sci. Instr. 27, 208 (1950).

² R. FRICKE, O. LOHMANN und W. WOLF, Z. physik. Chem. 37 B, 60 (1937), speziell S. 67.

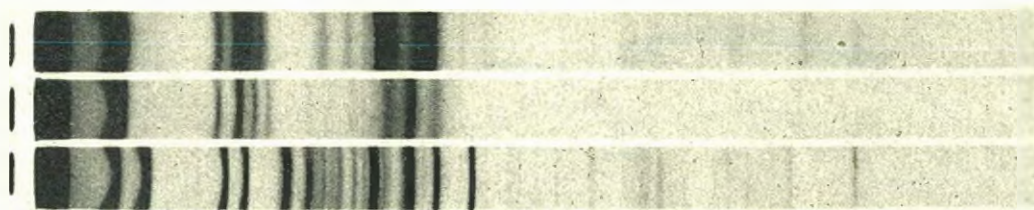


Abb. 5. Drei gleichzeitig in einer Mehrfachkamera gewonnene, asymmetrische GUINIER-Aufnahmen von drei verschiedenen Modifikationen des metallfreien Phthalocyanins. Beispiel für die Identifikation verschiedener Modifikationen mit gleichem Chemismus. Die Striche ganz links geben die Lage der Nullpunkte an. Radius der Kamera 57,4 mm. Cu-K-Strahlung (Bauart: Nonius, Delft). Aufnahme: Dr. H. LADHART, Ciba

paratmenge als beim DEBYE-SCHERRER-Verfahren gleichzeitig bestrahlt werden kann. Dies kürzt die Belichtungszeit merklich ab, wenn auch gewisse Intensitätsverluste in Monochromator in Kauf genommen werden müssen.

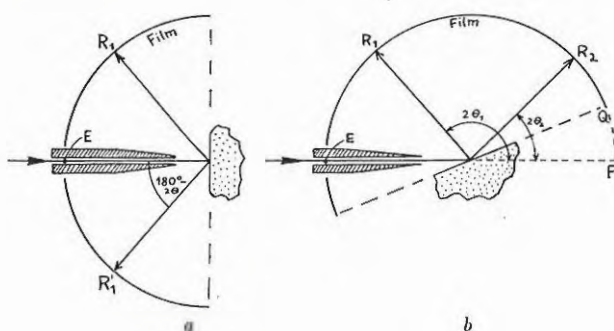


Abb. 6. - a) Schema einer halbzyklrischen Rückstrahlkamera (nach DEHLINGER). Prinzip der DEBYE-SCHERRER-Kamera, jedoch nur Beugungswinkel größer als 45° (bzw. 2θ größer als 90°) erfassbar. - b) Schema einer halbzyklrischen Rückstrahlkamera für asymmetrische Aufnahmen. Diese Anordnung gestattet die Registrierung aller Linien mit Beugungswinkeln zwischen etwa 10° und 90° , entsprechend einem Winkel $2\theta =$ etwa 20° (Winkel PQ) bis 180° (Winkel $P-R_x-F$)

Ferner tritt die in DEBYE-SCHERRER-Kameras bei kleinen Beugungswinkeln durch Streustrahlung bewirkte, meist starke allgemeine Filmschwärzung fast vollkommen zurück. Es können deshalb auch Linien, welche sehr nahe beim Nullpunkt F liegen, noch einwandfrei ausgemessen werden. Der Nachteil besteht darin, daß die Interferenzlinien mit hohen Beugungswinkeln nicht abgebildet werden können. Dem kann indessen bis zu einem gewissen Grade abgeholfen werden, wenn man

den Konvergenzpunkt F der Röntgenstrahlen seitlich auf dem Kamerazylinder wählt (Abb. 3b). Auf diese Weise wird auf dem Film nur noch die eine Seite des Pulverdiagramms abgebildet; man kann jedoch die Bestimmung der Beugungswinkel hier so durchführen, daß man bei diesem Verfahren den Nullpunkt F ebenfalls auf den Film abbildet, wie dies z. B. Abb. 5 zeigt.

In der Praxis tritt häufig der Fall ein, daß irgendwelche Beläge auf einer anders zusammengesetzten Unterlage zu identifizieren sind, z. B. Korrosionsbeläge oder Oxydationsschichten auf Metallen, Reaktionsprodukte auf irgendwelchen festen Körpern usw. Die Beläge sind meistens dünne Filme, die häufig nicht abgelöst werden können, um auf diese Weise die Herstellung von normalen Pulveraufnahmen zu gestatten. In diesen Fällen muß die Versuchsanordnung etwas abgeändert werden. Man kann z. B. die mit einem Oberflächenfilm überzogene Probe ins Zentrum einer nur den halben Aufnahmezylinder umfassenden DEBYE-SCHERRER-Kamera stellen, wie dies seinerzeit von DEHLINGER vorgeschlagen wurde (Abb. 6a). Man erhält dann auf der Aufnahme die Interferenzlinien großer Beugungswinkel abgebildet. Nun geben jedoch Schichten bis zu einer Dicke von etwa $1/10$ mm praktisch noch keine Linien merklicher Intensität, so daß man auf den Aufnahmen nur die Interferenzen der Unterlage erkennt. Die genannte Anordnung hat zudem den Nachteil, daß meist nur relativ wenige Linien im abgebildeten Bereich liegen, da die charakteristischen Interferenzlinien der meisten Stoffe bei kleineren Beugungswinkeln liegen. Man kann nun beide Nachteile weitgehend umgehen, wenn man einen fein ausgeblendeten Röntgenstrahl schief auf die zu prüfende Fläche fallen läßt, wie dies



Abb. 7. DEBYE-SCHERRER-Aufnahme, gewonnen in einer asymmetrischen Rückstrahlkamera vom Typus der Abb. 6b an oxydiertem Messing. Rechts der Eintrittspunkt des Primärstrahles; Zunahme des Beugungswinkels von links nach rechts mit Kalibrierung von 10 zu 10° (2θ). Bei kleinen Beugungswinkeln sind die Linien von Zinkoxyd intensiv und scharf abgebildet; mit zunehmendem Beugungswinkel werden die Linien verbreitert und schwach. Die groben Interferenzflecken stammen vom grobkristallinen Messing (Kristallgröße bis gegen 1 mm). Kamera-Radius 57,4 mm; Cu K-Strahlung (Kamerabauart: R. Seifert, Hamburg)

in Abb. 6b veranschaulicht ist. Die Strahlen durchfahren auf diese Weise die Belagssubstanz auf eine wesentlich längere Strecke als bei senkrechtem Einfall, und zudem werden auch die Interferenzlinien kleinerer Beugungswinkel abgebildet. Die Abb. 7 zeigt eine auf diese Weise gewonnene Aufnahme. Wie bei der asymmetrischen GUINIER-Methode (Abb. 3b und 5) wird auch hier nur die Hälfte der vollen Pulveraufnahme abgebildet.

Es gibt noch einige weitere Verfahren, vermittels welchen an festen Oberflächen, sei es nun mit oder ohne Beläge, Pulveraufnahmen gewonnen werden können. Vor allem läßt sich auch die GUINIER-Methode hiezu modifizieren. Es soll jedoch hier darauf verzichtet werden, diese selten angewandten Spezialmethoden näher zu beschreiben.

Auswertung der Pulveraufnahmen

Die nach irgendeinem der oben beschriebenen Verfahren gewonnenen Röntgen-Pulveraufnahmen müssen nun für die analytischen Zwecke ausgewertet werden, und zwar besteht die erste Aufgabe darin, die Beugungswinkel θ aller Interferenzlinien zu ermitteln. Dies soll zunächst am Beispiel des Rutil-Diagramms (Abb. 2) erläutert werden, somit anhand einer DEBYE-SCHERRER-Aufnahme.

Man mißt zuerst auf der Mittellinie des Diagramms die Abstände s der zusammengehörigen Reflexe (R_1 und R_1'), wobei für unsere Zwecke die Genauigkeit von etwa $\frac{1}{10}$ mm genügt. Ist r der Radius der Röntgenkamera, so gilt die Beziehung

$$s = r \cdot \text{arc } 4\theta.$$

Sie läßt aus s θ berechnen. In der Praxis verwendet man meistens Kameras, welche eine besonders einfache Berechnung von θ ermöglichen, indem der Kamera-Radius gerade so gewählt wird, daß z. B. auf dem Kamera-Umfang 4 mm einem Winkel $\theta = 1^\circ$ entsprechen ($r = 57,4$ mm) oder 2 mm einem Grad gleichkommen ($r = 28,7$ mm). Tab. 2 zeigt z. B. in der zweiten Kolonne die durch Ausmessung der ersten 17 Linien von Rutil gewonnenen Werte (dabei wurde eine Aufnahme zugrunde gelegt, welche doppelt so großen Radius besitzt wie Abb. 2, weshalb eine Verdoppelung der aus Abb. 2 bestimm- baren s -Werte resultiert); die dritte Kolonne enthält die unter Anwendung der Beziehung $4 \text{ mm} = 1^\circ$ daraus berechneten θ -Werte. In der ersten Kolonne ist der Intensitätswert der betreffenden Linie vermerkt, wobei folgende Symbole verwendet wurden: st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, ferner z. B. mst = mittelstark. Die Bestimmung der Intensität erfolgt für analytische Zwecke in der Regel von bloßem Auge durch Vergleich der Linien des betreffenden Diagramms, indem man die intensivste Linie als stark taxiert und dann sukzessive nach mittleren und schwachen Intensitäten abstuft.

Es läßt sich nun ohne weiteres entscheiden, welche der gemessenen Linien Beta-Linien sind; für irgendeine Netzebenenschar mit dem für sie charakteristischen Abstand d gilt gemäß der BRAGGSchen Gleichung

$$2d = \frac{\lambda_\alpha}{\sin \theta_\alpha} = \frac{\lambda_\beta}{\sin \theta_\beta},$$

wobei θ_α den Beugungswinkel der durch die Alpha-Strahlung bewirkten Interferenz, θ_β den Beugungswinkel der von der Betastrahlung an der gleichen Netzebenen-

Tab. 2. DEBYE-SCHERRER-Aufnahme an Rutil (TiO₂)
 Kamera-Radius 57,4 mm, Cu-K-Strahlung ($\lambda_\alpha = 1,5374$ kX; $\lambda_\beta = 1,3894$ kX)

Intensität 1	s in mm 2	θ° 3	log sin θ 4	Δ 5	d (kX) 6	Werte auf ASTM-Karte	
						Intensität 7	d (kX) 8
s	49,2	12° 18'	9,3284	} 0,0461	β	85	3,25
st	54,8	13° 42'	,3745		3,24		
s	64,8	16° 12'	,4456	} ,0456	β	70	2,49
mst	72,2	18° 03'	,4912		2,48		
ss	74,0	18° 30'	,5015	} ,0448	β	50	2,30
s	78,6	19° 39'	,5267		2,29		
m	82,4	20° 36'	,5463	} ,0454	2,18	60	2,19
s	88,0	22° 00'	,5736		2,052		
s	97,2	24° 18'	,6144	} ,0454	β	100	1,69
ss	101,2	25° 18'	,6308		β		
st	108,6	27° 09'	,6598	} ,0454	1,684	70	1,62
m	113,0	28° 15'	,6752		1,624		
ss	128,5	30° 42'	,7080	} ,0442	β	60	1,48
ms.	125,5	31° 23'	,7166		1,476		
ms.	128,0	32° 00'	,7242	} ,0442	1,451	60	1,45
mst	137,7	34° 25'	,7522		1,360		
m	139,6	34° 54'	,7575		1,343	70	1,35
...



Abb. 8. Maßstab zur Trennung von Alpha- und Beta-Linien. Gültig für DEBYE-SCHERRER-Kamera vom Radius 28,7 mm und Cu-K-Strahlung. Legt man die Aufnahme und den Maßstab so aufeinander, daß ihre Nullpunkte und Mittellinien zusammenfallen, so findet sich zu jeder Alpha-Linie L_1 die zugehörige Beta-Linie L_2 auf derjenigen Stelle der untern Skala, welche denselben Winkelwert besitzt wie L_1 auf der obern Skala

schar erzeugten Linie darstellt. Aus obiger Gleichung folgt

$$\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = \frac{\sin \theta_\alpha}{\sin \theta_\beta}; \log \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = \log \sin \theta_\alpha - \log \sin \theta_\beta.$$

Für alle mit derselben Strahlung hergestellten Pulveraufnahmen ist die Größe $\log \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta}$ konstant, bei Cu-K-Strahlungsaufnahmen z. B. 0,045 (siehe Tab. 1, letzte Kolonne). Man hat daher von allen Linien die $\log \sin \theta$ -Werte nachzuschlagen (am besten anhand von trigonometrischen Tabellen³), wie dies in der vierten Kolonne der Tab. 2 durchgeführt worden ist. Da die Beta-Linien stets viel schwächer als die Alpha-Linien sind, sucht man nun, ausgehend von den $\log \sin \theta$ -Werten der stärkeren Linien, ob schwache Reflexe mit einem um etwa 0,045 niedrigeren $\log \sin \theta$ -Wert vorhanden sind, was z. B. für die zweite und vierte Linie der Fall ist. In der fünften Kolonne der Tab. 2 sind die gefundenen Differenzwerte Δ eingetragen. Die Linien, welche sich als Beta-Linien herausstellen, werden für die weitere Bestimmung weggelassen, da man nur die Linien der Alpha-Strahlung berücksichtigt.

Ein einfaches Hilfsmittel zur Bestimmung der Beta-Linien kann auf folgende Weise hergestellt werden: Man zeichnet sich auf einen durchsichtigen Maßstab längs einer Linie oben die der Alpha-Strahlung zukommenden Winkelwerte θ auf, die ja für einen bestimmten Kamera-Radius konstant sind; darunter konstruiert man einen Maßstab, welcher die Lage der zugehörigen Beta-Linien zeigt (Abb. 8). Legt man nun diesen Maßstab auf den Film, wobei man dafür sorgt, daß der Nullpunkt desselben mit demjenigen der Röntgenaufnahme übereinstimmt, so kann man von irgendeiner starken Linie, z. B. bei L_1 auf Abb. 8, ausgehen und sodann auf der unteren Beta-Skala den gleichen Winkelwert aufsuchen. Liegt dort eine erheblich schwächere Linie L_2 , so ist es sehr wahrscheinlich, daß es sich um die zur Alpha-Linie L_1 gehörige Beta-Linie handelt. (Es kann sich eventuell auch um eine zufällig dort liegende Alpha-Linie handeln, die der Beta-Linie überlagert ist.) Erfahrungsgemäß weisen nur starke bis mittlere Linien eine zugehörige Beta-Linie auf, während die Beta-Linien schwach reflektierender Netzebenenscharen in der Regel auf dem Röntgendiagramm nicht mehr erkennbar sind.

³ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. 2 Bände, Gebrüder Bornträger, Berlin 1935, S. 508-43.

Derartige Maßstäbe, die man sich für jeden Kamera-Radius und jede Strahlungsart konstruieren kann, machen die in den Kolonnen 4 und 5 der Tab. 2 enthaltene Rechnerarbeit überflüssig und erlauben es, in sehr kurzer Zeit alle Beta-Linien auszuseiden.

Sind alle Beta-Linien eliminiert, so berechnet man aus den Beugungswinkeln der Alpha-Linien die zugehörigen Netzebenenabstände. Für diesen Zweck setzt man den Faktor n der BRAGGSchen Gleichung als 1 ein und findet sodann

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Die Netzebenenabstandswerte d können somit für eine bestimmte Strahlung zum vornherein berechnet werden, so daß sich Tabellen aufstellen lassen, die z. B. alle d -Werte für θ -Winkel von 6 zu 6 Bogenminuten enthalten. Derartige d -Tabellen sind in dem in Note³ angegebenen Werk für die K_{α_1} -Strahlungen von Cr, Fe, Ni, Cu, Mo, Rh und Ag auf den Seiten 588-608 vorhanden. Entsprechende Tabellen für Cr-, Fe-, Co-, Ni-, Cu- und Mo- K_{α_1} -Strahlung sind auch in den Tables⁴ enthalten, wobei dort alle d -Werte von θ -Intervallen der Größe 0,01° verzeichnet sind, so daß beim Gebrauch für analytische Zwecke keine Interpolationsrechnungen mehr erforderlich sind. Die Berechnung der Netzebenenabstandswerte beschränkt sich somit bei bekannten θ -Größen auf ein bloßes Nachschlagen in einer der genannten Tabellen. In unserer Tab. 2 sind in Kolonne 6 zu allen Alpha-Linien die zugehörigen d -Werte aufgeführt. Ihre Bestimmung (Ausmessung und Berechnung) benötigt bei einiger Übung kaum eine Stunde für ein nicht zu linienreiches Diagramm. Es sind auch Hilfsmittel im Handel, welche Auswertungen noch wesentlich erleichtern. So gibt es z. B. transparente Maßstäbe (die jeweils für einen speziellen Kamera-Radius und eine bestimmte Strahlung gelten), welche wie die obengenannten Beta-Linien-Maßstäbe auf den Film gelegt werden können und dann ein direktes Ablesen der d -Werte gestatten⁵. Ferner sind Diagramme im Handel, welche für verschiedene Strahlungen eine graphische Ermittlung von d aus θ gestatten⁶.

⁴ Tables for Conversion of X-Ray Diffraction Angles to Interplanar Spacing, National Bureau of Standards, Applied Mathematic Series 10, 1950. U.S. Government Printing Office, Washington 25 DC.

⁵ Transparent X-ray Diffraction Scales, herausgegeben vom X-Ray Department der General Electric Company, 4855 W. Electric Avenue, Milwaukee 1, Wisconsin.

⁶ W. PARRISH und B. W. IRWIN, Data for X-Ray Analysis, Vol. 1. (d versus θ and 2θ), Philips Technical Library, 1953.

Hat man diese Diagrammauswertung durchgeführt, so besitzt man in den Intensitäts- und d -Werten das zur Analyse benötigte Charakteristikum der gesuchten Kristallart. Die Netzebenenabstandswerte werden unabhängig von der verwendeten Strahlungsart für eine bestimmte Kristallart – innerhalb gewisser Fehlergrenzen – stets dieselben. Die Intensitätsverhältnisse können von Strahlungsart zu Strahlungsart etwas variieren, doch sind die Intensitätsunterschiede so gering, daß sie von bloßem Auge meist nicht erkannt werden. Die genauesten d -Bestimmungen erhält man dann, wenn man einen möglichst großen Kamera-Radius wählt (für unsere Zwecke am besten $r = 57,4$ mm; bei guter Justierung und genügend feinen Präparatstäbchen genügt jedoch auch ein Radius von 28,7 mm vollauf) und zudem eine möglichst langwellige Strahlung, z. B. Cr-K-Strahlung verwendet. Bei kurzwelligeren Strahlungen erhält man von derselben Substanz bedeutend mehr Linien auf dem Röntgenogramm, was naturgemäß die Fehlerquellen der Lagebestimmung von Einzellinien erhöht; langwellige Strahlungen ergeben Diagramme mit mehr auseinandergezogener Linienabfolge, so daß jede einzelne Linie genauere Werte ergibt. Es kann daher eine Kombination zweier Aufnahmen, z. B. mit Cu-K- und mit Cr-K-Strahlung dann angezeigt sein, wenn die weitere Identifizierungsarbeit (siehe unten) zunächst erfolglos verläuft.

Bevor auf die endgültige Auswertung eingegangen wird, soll noch kurz die Bestimmung der Beugungswinkel von GUINIER-Aufnahmen gestreift werden. Bei ihnen sind ja die Abbildungsverhältnisse gegenüber der normalen DEBYE-SCHERRER-Aufnahme wesentlich verändert. Ohne auf eine Ableitung einzugehen, kann gesagt werden, daß die Bestimmung der θ -Werte genau gleich erfolgen kann wie bei den DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen. Die speziellen Aufnahmeverhältnisse ergeben nämlich eine genau gleiche Beziehung zwischen θ und der s -Größe eines bestimmten Linienpaares $R-R'$ (Abb. 3a) oder θ und $s/2 =$ Strecke $F-R$ (in Abb. 3b) wie bei der DEBYE-SCHERRER-Aufnahme, nur ist die Dispersion einer GUINIER-Kamera stets doppelt so groß wie diejenige einer DEBYE-SCHERRER-Kamera des gleichen Radius. Besitzt die GUINIER-Kamera somit einen Radius von 28,7 mm, so gilt beim Ausmessen der Abstände s [= R_1-R_1' in Abb. 3a bzw. $2(R_x-F)$ in Abb. 3b] die Beziehung $4 \text{ mm} = 1^\circ$ von θ ; entsprechend sind bei einem Kamera-Radius von 57,4 mm bei der s -Bestimmung 8 mm einem Grad von θ gleichzusetzen. Man kann deshalb eine normale DEBYE-SCHERRER-Aufnahme, gewonnen in einer Kamera vom Radius 57,4 mm, direkt neben eine Aufnahme einer 28,7-mm-GUINIER-Kamera halten und wird feststellen, daß die beiden Aufnahmen am gleichen Präparat in bezug auf Linienlage identisch sind. Die Intensitätsabstufung ist etwas unterschiedlich, da in einer DEBYE-SCHERRER-Kamera alle Strecken $K-R$ (Abb. 1) gleich lang sind, in der GUINIER-Kamera jedoch verschieden (z. B. in Abb. 3b: PR_1 weicht von PR_2 ab).

Pulveraufnahmen, welche mittels einer Rückstrahlkamera vom in Abb. 6 dargestellten Typus gewonnen wurden, lassen sich direkt wie normale DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen auswerten, nur muß daran gedacht werden, daß der Diagramm-Nullpunkt ($\theta = 0^\circ$) nicht auf der Aufnahme enthalten ist, sondern nur der Punkt E , welcher einem θ -Wert von 90° entspricht. Mißt man somit die Strecke R_1-R_1' (Abb. 6a) aus, so liefert sie den Winkel $\theta' = 90^\circ - \theta$. Das mit schiefer Inzidenz aufgenommene Diagramm Abb. 7, hergestellt in einer Kamera der Bauart Rich. Seifert & Cie., zeigt eine Kalibrierung, die es gestattet, die θ -Werte von 5° zu 5° direkt auf dem Film zu bestimmen und auch die genaue Lage des Punktes E auf dem Film zu ermitteln. Die Intensitätsabstufung ist gegenüber normalen Pulveraufnahmen infolge des speziellen Strahlenverlaufes im Präparat etwas verändert.

Ist einmal die Strecke s auf einem mit irgendeiner der beschriebenen Methoden aufgenommenen Diagramm ausgemessen worden, so kann nach den gemachten Angaben der zur betreffenden Linie zugehörige Beugungswinkel ohne weiteres ermittelt werden. Und dieser läßt sich dann mittels Tabellenwerken direkt den entsprechenden Netzebenenabstandswert d auffinden.

Identifizierung mittels Pulveraufnahmen

Im vorangehenden wurde gezeigt, wie die für jede Kristallart charakteristischen Netzebenenabstandswerte und zugehörigen Linienintensitäten ermittelt werden können. Der Zusammenhang zwischen Linienlage und Kristallgitter ist für Rutil in Abb. 9 veranschaulicht. Abb. 9a zeigt das dreidimensionale Rutilgitter, während dasselbe in Abb. 9b auf die Basisfläche projiziert ist. In diese Projektion sind Ausschnitte einiger Netzebenen-scharen eingezeichnet, und zwar sind nur solche herausgegriffen, welche senkrecht auf der Zeichenebene stehen. Die vier eingezeichneten Scharen besitzen die Abstandswerte d_1, d_2, d_3 und d_4 , welche 3,24, 2,29, 2,05 und 1,45 kX betragen. Diese Zahlen sind auch unter den in Tab. 2 enthaltenen d -Werten vorhanden, und zwar neben anderen, die auf der Abbildung nicht veranschaulicht sind, da sie Netzebenen-scharen entsprechen, welche schief zur Projektionsebene stehen. In Abb. 9c ist schließlich die in Abb. 2 und Tab. 2 wiedergegebene Pulveraufnahme graphisch wiedergegeben, wie dies in der Literatur häufig geschieht. In diesem Fall ist als Ordinate die Intensität der Interferenzlinien, als Abszisse der Beugungswinkel θ bzw. der Netzebenenabstand d aufgetragen. Die Bedeutung der Diagrammlinien geht aus den Verbindungslinien zwischen den Abbildungen 9b und c hervor. Häufig wird auf der Abszisse anstelle des Beugungswinkels $\sin \theta$ abgetragen, seltener auch einfach die Länge der s -Strecken in Millimetern. Beim Lesen derartiger Diagramme muß immer daran gedacht werden, daß θ und somit auch $\sin \theta$ von der verwendeten Wellenlänge abhängig ist. Allgemeingültig sind somit nur die Diagramme mit di-

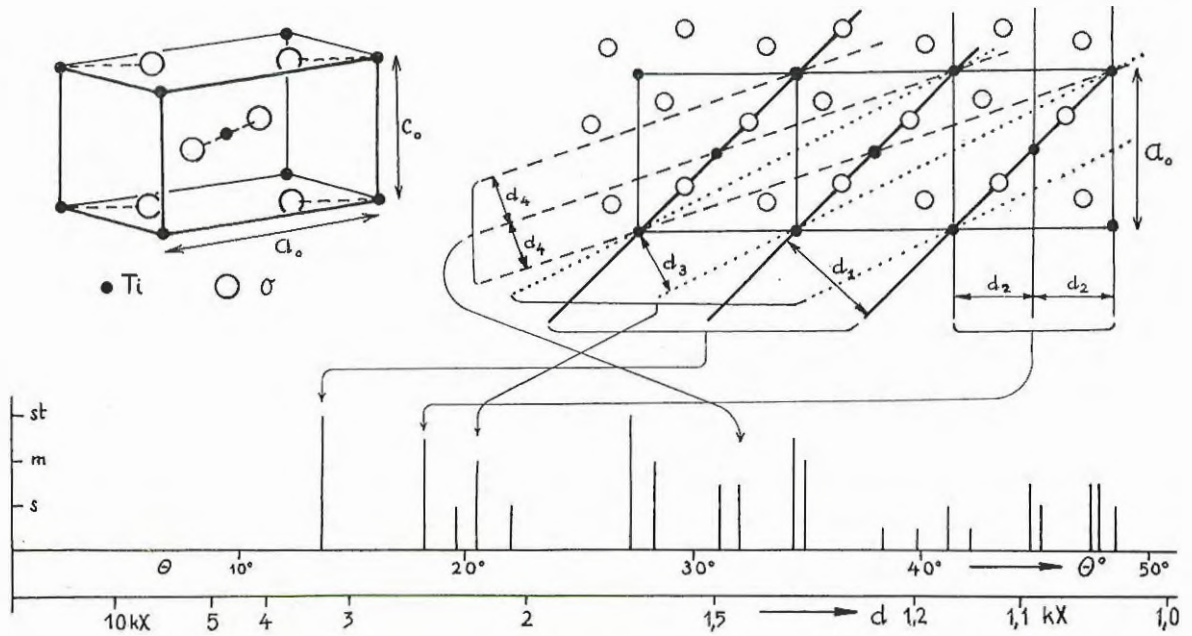


Abb. 9. Rutil. - a) Raumgitter. - b) Projektion des Gitters auf die Basisebene. Es sind vier Netzebenen in verschiedener Lage eingezeichnet, welche alle senkrecht auf der Figurenebene stehen. Entsprechende Netzebenenabstände: d_1, d_2, d_3, d_4 . - c) Schematisches Pulverdiagramm, enthaltend die Alpha-Linien mit d -Werten über 1 kX, entsprechend der Tab. 2. Die Höhe der Linien zeigt die Intensität an. - Die Verbindungslinien zwischen den Figuren b und c deuten die Beziehungen zwischen Netzebenen und Interferenzlinien an

rekter Auftragung der d -Werte in kX- bzw. Angström-Einheiten.

Die Identifizierung einer fraglichen Substanz basiert nun darauf, daß man die gefundenen d - und Intensitätswerte mit denjenigen der in der Literatur enthaltenen oder selbst ermittelten Testaufnahmen vergleicht. Ein sehr großer Teil der in der Literatur enthaltenen Röntgenaufnahme-Auswertungen ist in einem Katalog gesammelt worden, der von der «American Society for Testing Materials» herausgegeben und ständig ergänzt wird⁷. Bis heute sind mehr als 5000 Substanzen aufgenommen worden. Jede Kristallart figuriert in diesem Katalog in Form einer Karte, wobei oft mehr als eine Karte vorhanden ist, wenn mehrere Literaturzitate mit voneinander abweichenden Werten vorliegen. Jede Karte enthält neben der chemischen Formel und eventuell dem entsprechenden Mineralnamen auch optische und kristallographische Daten, Angaben über die entsprechende Literaturstelle usw. Vor allem sind jedoch die Intensitäts- und d -Werte aller bekannten Linien tabelliert. Als Beispiel sei die Karte des Rutil in Abb. 10 veranschaulicht. Die Intensitäten sind als Zahlenwerte angegeben, und zwar wird die Intensität des stärksten Reflexes als 100 gesetzt, diejenige der übrigen Reflexe entsprechend den photometrisch gefundenen oder geschätzten Abstufungen als niedrigere Werte angegeben. Gewisse Karten enthalten auch eine Intensitätsabstufung von 1,0 bis 0,1. Unsere von Auge geschätzten Intensitätswerte (stark bis sehr schwach, z. B. entspre-

chend Tab. 2) lassen sich mit diesen Zahlenwerten leicht parallelisieren. - Außer den genannten Angaben sind oft auch noch die kristallographischen Indizes der Interferenzlinien aufgeführt, wie dies auch in Abb. 10 der Fall ist (Rubrik «hkl»).

1773 d 3-1126	1.69	3.25	1.36	3.25	TiO ₂	TiO ₂				
1/1	100	85	85	85	TITANIUM DIOXIDE	RUTILE				
3-1122										
Red	a 1.1902	Filter Fe			d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Die 19 and 90cut 08		Cell			3.85	85	110	1.13	50	600
1/1, 1/100		d corr. ab. 1 Vol			2.49	70	101	1.11	20	410
Ref UNITED STEEL COMPANIES, SHEFFIELD					2.30	50	200	1.08	70	228
					2.19	60	111	1.08	40	330
					2.05	50	210	1.08	60	411
Syn Tetragonal		S.G. D _{2h}								
a 4.9520 b c 2.9582 A		C 0.688			1.67	100	211	1.04	60	212
α β γ		2			1.67	70	220	1.03	60	420
Ref UNITED STEEL COMPANIES, SHEFFIELD					1.48	60	002	0.970	30	421
					1.45	60	310	0.964	70	103
h k l		h k l			1.36	85	301	0.907	70	402
Int.		mp								
		Coor			1.35	70	112	0.900	70	510
					1.30	20	311			
					1.24	30	202			
					1.20	20	212			
					1.17	60	321			

Abb. 10. Karte von Rutil aus dem ASTM-Röntgendingramm-Katalog⁷

Damit eine bestimmte Karte innerhalb der Kartothek gefunden bzw. mit dem Diagramm einer unbekannt Substanz verglichen werden kann, sind die drei intensivsten Interferenzen als Leitlinien oben links speziell herausgeschrieben. Der ganze Katalog ist nach fallenden d -Werten der stärksten Linie geordnet. Die Karten mit gleichen ersten Leitwerten (z. B. Rutil = 1,69) sind nach fallenden Werten der zweitstärksten Linie geordnet, und wo nötig, ist schließlich eine weitere Einreihung nach sinkender Größe der drittstärksten Linie durchgeführt.

⁷ X-Ray Diffraction Data Cards. Bis heute sind 5 Teile erschienen, 1945-1954. Herausgegeben von der American Society for Testing Materials, 1916 Race Street, Philadelphia 3 PA, USA.

Hat man irgendein Diagramm vor sich, so greift man die drei intensivsten Linien heraus und geht mit ihnen in den Katalog ein. Dabei muß selbstverständlich eine gewisse Fehlergröße mitberücksichtigt werden, indem man z. B. für Rutil nicht nur bei dem Wert 1,68 sucht, der aus unserer in Tab. 2 vermerkten Ausmessung hervorging, sondern auch bei den übrigen etwa zwischen 1,66 und 1,70 liegenden d -Werten. Sind mehrere starke Hauptlinien vorhanden, so soll nacheinander jede als intensivste eingesetzt werden. Beim Beispiel des Rutils (Tab. 2) hätte das Einsetzen des starken Reflexes 3,24kX zunächst nicht zum Ziele geführt, erst die visuell als ebenso stark eingeschätzte Linie mit $d = 1,684$ führt zur Rutil-Karte. Innerhalb der Karten mit gleichem Leitlinienwert sucht man sich jene heraus, welche als zweite Linie eine Größe besitzen, die mit einer der stärksten Interferenzen unserer Aufnahme übereinstimmt. Dadurch wird die Zahl der noch in Frage kommenden Karten stets sehr stark eingeengt. Das Einsetzen der dritten Linie führt fast immer dazu, daß nur noch sehr wenige Karten übrigbleiben, bei denen nun alle drei Hauptlinien mehr oder weniger genau mit unseren Werten übereinstimmen. Jetzt vergleicht man die auf ihnen vermerkten ganzen d -Wert-Tabellen mit derjenigen unserer fraglichen Substanz und findet dieselbe Linienfolge, falls es sich um die richtige Karte handelt. Über die zulässigen Abweichungen gibt die in Tab. 2 enthaltene Gegenüberstellung unserer Werte mit der ASTM-Karten-Tabelle (Kolonnen 1 und 6 gegenüber 7 und 8) Aufschluß.

Anhand der Angaben auf der gefundenen Karte kann man sich meist leicht davon überzeugen, ob die in Frage stehende Substanz wirklich mit der gefundenen Karte identisch ist, gibt doch meist der Chemismus genügend Möglichkeiten, das Resultat in seiner Richtigkeit abzuschätzen oder gar stichprobeweise nachzuprüfen. Liegen mehrere Karten vor, zwischen welchen entschieden werden muß, so ist es in sehr vielen Fällen möglich, auf Grund des angegebenen Chemismus den endgültigen Entscheid zu treffen, da ja in Handbüchern sofort nachgeschlagen werden kann, was für Eigenschaften (z. B. Farbe, Härte, Löslichkeit usw.) die noch möglichen Substanzen besitzen, wodurch sich in der Regel ein eindeutiges Resultat herbeiführen läßt. Ist dies nicht der Fall, so liefert eine Mikroanalyse oder eine Spektralanalyse sicher den Stichentscheid. Es muß jedoch betont werden, daß ein solcher zusätzlicher Aufwand nur in den seltensten Fällen nötig ist, insbesondere dann, wenn es sich um wenig untersuchte Substanzen oder Mischkristalle handelt, welche naturgemäß d -Werte besitzen, die ziemlich stark von denjenigen der Reinverbindungen abweichen. Im Katalog sind nur die chemisch reinen Stoffe enthalten.

In unklaren Fällen empfiehlt es sich, eine Testaufnahme an einer Vergleichssubstanz herzustellen; ergab z. B. die Benützung der Kartothek, daß es sich sehr wahrscheinlich um die Verbindung X handelt, so be-

schafft man sich diese und stellt sich eine Vergleichsaufnahme unter gleichen Versuchsbedingungen her. Hält man dann die beiden Aufnahmen direkt nebeneinander, so ist der Entscheid stets eindeutig möglich, da die Aufnahmen meist Details aufweisen, die aus der bloß zahlenmäßigen Gegenüberstellung nicht hervorgehen (Feinheiten der Intensitätsabstufung; sehr schwache, nicht einmeßbare Linien usw.).

Die Sucharbeit im Katalog wird ganz wesentlich dadurch erleichtert, daß ein Tabellenwerk in Buchform beigegeben ist, in welchem jede Karte mit ihren drei stärksten Linien und dem Chemismus aufgeführt ist, und zwar (im hinteren Teil, blaue Seiten) folgendermaßen: die Gesamtheit der d -Werte ist in kleine Intervalle geteilt, z. B. 1,69 bis 1,65, 1,64 bis 1,60, . . . Auf wenigen Buchseiten sind jeweils alle Substanzen zusammengestellt, deren stärkste Linien in dieses Intervall fallen, und zwar auch dann, wenn erst die zweit- oder drittstärkste Linie einschlägig ist. Innerhalb einer solchen Gruppe ist wiederum eine Einreihung nach fallenden d -Werten der zweiten starken Linie durchgeführt. Man beginnt daher das Aufsuchen der einschlägigen Karten damit, daß man anhand dieses Buches im zutreffenden Intervall (bei Grenzfällen in zwei Intervallreihen) die betreffenden zweiten und dritten Linien nachschlägt. Man findet dabei jeweils die wenigen in allen drei Hauptlinien richtigen Karten. Diese sucht man sich hierauf heraus und verfährt wie oben dargelegt. Auch in diesem Falle soll eine Substanz nicht nur unter der als stärksten eingeschätzten Linie aufgesucht werden, sondern ebenso in den einschlägigen Intervallen der übrigen stärkeren Interferenzen. Rutil findet man z. B. innerhalb der Intervalle 3,29 bis 3,25, 2,49 bis 2,45, 1,69 bis 1,65 und 1,39 bis 1,35, somit bei den für die vier intensivsten Linien einschlägigen Gruppen. Schätzt man somit die Intensität aus irgendeinem Grund etwas falsch ein, so schadet dies für die Bestimmung weiter nichts.

Das zum Katalog gehörige Buch enthält noch weitere wertvolle Zusammenstellungen (weiße Seiten). Zunächst ist eine Tabelle vorhanden, in welcher alle im Katalog aufgenommenen Substanzen alphabetisch nach ihrem Chemismus geordnet aufgeführt sind, wobei die drei intensivsten Linien wiederum vermerkt sind. Vermutet man aus irgendwelchen Gründen, daß es sich z. B. um eine Ti-Verbindung handle, so kann schon mit Hilfe dieser Tabelle eine Vorkontrolle stattfinden, die eventuell sehr rasch zum Ziele führt. Der sichere Entscheid erfordert jedoch stets noch das Heraussuchen der Karte und den Vergleich aller vermerkten Linien mit den selbst ermittelten. Die organischen Verbindungen, welche in diesem Katalog leider anfänglich etwas stiefmütterlich behandelt wurden, nicht zuletzt deshalb, weil vielfach erst die modernen GUINIER-Kameras einwandfreie Diagramme derselben lieferten, sind gesondert tabelliert. Ebenso findet sich im ersten Teil des Buches ein alphabetisch nach den Namen geordnetes Verzeichnis aller

untersuchten Mineralien. Die Mineralien sind jedoch auch unter ihrer chemischen Formel in der Substanz-tabelle auffindbar.

Die vor 1954 erschienenen Teile der Nachschlagebücher wurden nur zusammen mit dem Kartensatz geliefert. Das 1954 zum vierten Nachtrag gelieferte, alle Karten umfassende Buch ist nun auch separat erhältlich. Ebenso können die Kartensätze in Form von Lochkarten geliefert werden. Den Mineralogen mag es interessieren, daß DE ASSUNÇÃO und GAURIDO ein dem genannten Katalog entsprechendes Buch über die Röntgen-daten der Mineralien herausgegeben haben⁸. Ein entsprechendes russisches Werk publizierten BOLDYREV, MIKHEEV und KOVALEV⁹.

Wendet man sämtliche oben genannte Hilfsmittel an, so ist es in den meisten Fällen möglich, nach Herstellung einer Pulveraufnahme innerhalb von höchstens zwei Stunden eine völlig unbekannte Substanz zu identifizieren, falls es sich um eine chemisch reine, kristallisierte Verbindung handelt und diese überhaupt im ASTM-Katalog vorhanden ist. Bei linienarmen Diagrammen sinkt der Zeitaufwand pro Analyse oft sogar unter eine Stunde, inbegriffen Ausmessung und Berechnungen. Dies zeigt deutlich, daß es sich um eine sehr leistungsfähige Analysenmethode handelt.

Einige Anwendungsbeispiele

Der beschriebene Analysengang ist dazu bestimmt, irgendwelche kristallisierte Substanzen zu identifizieren, deren Chemismus völlig unbekannt ist. Es ergeben sich naturgemäß zahlreiche Fälle, bei welchen gar nicht der ganze Gang erforderlich ist. In erster Linie kann es sich darum handeln, eine auf anderem Wege bereits analysierte oder sonstwie bekannte Substanz zu *verifizieren* oder das Analysenresultat insofern zu ergänzen, als z. B. bei bekanntem Chemismus noch die *Modifikation* bestimmt werden soll. In solchen Fällen genügt es in der Regel schon, wenn man nur wenige charakteristische Linien oder Liniengruppen ausmißt und direkt mit der einschlägigen Karte vergleicht. Dabei ist es auch ohne weiteres möglich, ganz ohne den ASTM-Katalog zu arbeiten, indem man sich einfach Testaufnahmen von den in Frage kommenden verbürgten Kristallarten herstellt und diese dann direkt visuell mit der Aufnahme der fraglichen Substanz vergleicht. Auch das oben erwähnte Tabellenbuch, welches von den Diagrammen stets nur die drei wichtigsten Linien aufzeigt, kann hier schon völlig genügen.

Des weiteren kommt es nicht selten vor, daß *Substanzgemische* analysiert werden müssen. Prinzipiell ergeben sich auch an Gemischen die Pulverdiagramme der Einzelsubstanzen, die nun jedoch einander überlagert sind. In

diesen Fällen ist es nur selten möglich, eindeutige Resultate zu erhalten, falls nicht bereits irgendwelche Angaben über das Gemisch gemacht werden können. Ist z. B. der Gesamtchemismus bekannt, so besteht Aussicht auf eindeutigen Erfolg der Analyse. Aber auch dann, wenn eine Substanz sehr stark vorherrscht oder gar zum vornehmsten bekannt ist, kann die Röntgenanalyse meist eindeutig durchgeführt werden, da in diesen Fällen die Interferenzlinien der Hauptschubstanz (oder der bekannten Verbindung) ausgeschieden und hierauf die verbleibenden Linien separat vorgenommen werden können. Die *Nachweisbarkeitsgrenze* einer Substanz A neben einer oder mehreren Kristallarten B, C, . . . ist bei den einzelnen Kristallarten recht verschieden, oft liegt sie im Bereich weniger Prozente, dann wieder kann sie bis gegen ein Drittel der Gesamtmenge betragen. Es besteht vor allem eine starke Abhängigkeit vom Diagrammtypus der betreffenden reinen Kristallart selbst. Kubische Kristalle liefern z. B. linienarme Diagramme mit recht intensiven Einzellinien, während mit abnehmendem Symmetriegrad in der Regel immer linienreichere Röntgenogramme mit schwachen Einzellinien erscheinen. Ferner streuen Substanzen mit Atomen hoher Ordnungszahl sehr viel stärker und geben daher auch intensivere Linien als solche, welche nur Atomarten niedriger Ordnungszahl (z. B. die meisten organischen Stoffe) enthalten. Ist nun in einem Gemisch eine Kristallart X vorhanden, welche als solche mindestens einzelne starke Interferenzen liefert, so wird sie im Gemisch mit nur schwache Linien ergebenden Substanzen bis hinunter zu wenigen Prozenten nachweisbar sein. Bei geringen Beimengungen werden zwar die schwächeren Linien von X nicht mehr auf dem Diagramm erscheinen, aber die starken Linien sind noch deutlich erkennbar. Umgekehrt wird eine an und für sich schon nur schwache Linien ergebende Kristallart neben einer stark streuenden sehr bald nicht mehr nachweisbar sein. Falls man quantitative Analysen von Substanzgemischen auf röntgenographischem Wege durchführen will, so muß in jedem Einzelfall eine Testreihe hergestellt werden, auf Grund derer die Nachweisbarkeitsgrenzen sowie die Intensitätsveränderung einzelner charakteristischer Linien in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis festgelegt wird.

Bei den Röntgenanalysen muß ferner berücksichtigt werden, daß die Intensität der Linien einer bestimmten Substanz in hohem Maße von *Gitterstörungen* abhängig ist. Schnell ausgefallene Niederschläge enthalten meist sehr viele Gitterbaufehler, welche die Intensitätsabfolge der Interferenzen deutlich verändern können. Ferner können die zu untersuchenden Substanzen oder Teile eines Gemisches amorph sein. Nun ergeben jedoch amorphe Substanzen überhaupt keine (oder nur einzelne sehr breite) Linien im Röntgenogramm. Wenn man einerseits mittels der Röntgenanalyse nur die kristallinen Komponenten eines Substanzgemisches bestimmen kann, so ermöglicht sie es andererseits gerade auch, den Entscheid darüber zu treffen, ob eine Substanz *kristallin* oder *amorph* ist.

⁸ C. T. DE ASSUNÇÃO und J. GAURIDO, *Tables pour la détermination des minéraux au moyen des rayons X*, Bull. Musée Minéralog. Fac. Sci. Lisbonne, No. 20-1, 6^e Série (1952/53).

⁹ A. K. BOLDYREV, V. I. MIKHEEV und G. A. KOVALEV, *Zapiski Gornogo Instituta* 11 (2) 1 157 (1930).

Eine weitere, wesentliche Bereicherung der Röntgenmethode beruht darauf, daß aus der *Linienbeschaffenheit* weitgehende Schlüsse auf die *Korngröße* der untersuchten Kristallart gezogen werden können. Sind die Linien punktiert, so liegt die Korngröße über 10^{-4} cm, sind sie kontinuierlich und scharf gezeichnet (unter Voraussetzung einer einwandfreien Versuchstechnik), so darf eine bei 10^{-4} cm liegende Kristallgröße angenommen werden, während bei geringeren Korngrößen zunehmend breitere Linien erscheinen. Aus der Linienbreite kann in diesen Fällen die Teilchengröße berechnet werden. Ebenso bewirken *Gitterstörungen* eine Verbreiterung der Interferenzen. Man kann daher auch die Veränderung der Korngröße oder der Gitterqualität einer bestimmten Substanz anhand von Röntgenaufnahmen ermitteln. Eingehende Ausführungen hierüber hat z. B. BRANDENBERGER¹⁰ veröffentlicht.

¹⁰ E. BRANDENBERGER, *Röntgenographisch-analytische Chemie*, Verlag Birkhäuser, Basel 1945.

Ein Vorteil der Röntgenanalyse besteht darin, daß sie mit sehr geringen Substanzmengen (höchstens einigen Milligramm) auskommt, und dieselben nach der Versuchsdurchführung unverändert wieder zur Verfügung stehen. Man kann z. B. ein und dieselbe Probe während ihrer Umwandlung (falls diese nicht allzusehnell abläuft), ihrer Alterung oder Glühprozessen immer wieder röntgen, sei es, daß man das Pulver jeweils zurückgewinnt oder daß man vermittels einer Anstrahlungsmethode (Abb. 6) arbeitet. Es gibt auch spezielle Kameras, in welchen das Präparat während einer Glühung (bei konstanter Temperatur oder während der Erhitzung bzw. Abkühlung) dauernd verfolgt werden kann. Die Pulvermethode eignet sich daher besonders auch dann, wenn *Reaktionen im festen Zustand* zu untersuchen sind. Die qualitative Röntgenanalyse ist somit eine sehr vielseitig anwendbare und bei einiger Übung recht schnell arbeitende Analysenmethode, deren Anwendung in vielen Fällen Erfolg verspricht, wo die bisher üblichen Verfahren versagen oder zuwenig eindeutige Ergebnisse ergeben.