

## KURZE MITTEILUNGEN

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen*

### Einfaches Verfahren zur quantitativen diffraktometrischen Bestimmung von kristallinen Phasen\*

Es wurde bewiesen<sup>1</sup>, daß man für ein Gemisch von verschiedenen kristallinen Phasen  $A, B, \dots, N$  die prozentualen Gewichtsteile  $X_A$  usw. aus den Intensitäten  $I_A$  usw. der ausgewählten Reflexionen der betreffenden Phasen durch die folgende einfache Gleichung erhält:

$$X_A \% = 100 \cdot \frac{I_A K_A}{I_A K_A + I_B K_B + \dots + I_N K_N}$$

Man muß nur die Konstanten  $K_A$  usw. für jede Phase experimentell durch Untersuchung von binären Mischungen bestimmen, um die gesuchten Gewichtspro-

zente mit einer genügenden Genauigkeit zu erhalten. Bei der praktischen Anwendung müssen natürlich Substanzen vorliegen, deren maximale Körnchengröße  $5 \mu$  nicht überschreitet und deren Absorptionskoeffizient nicht sehr hoch ist. Merkwürdigerweise ist  $X_A$  von der Absorption unabhängig.

Wir haben diese Methode, deren Grundgedanke vom einen von uns 1962<sup>2</sup> angegeben wurde, auf die Bestimmung von Mineralien in Tonen und Böden angewandt. Ausgehend von binären Gemischen reiner Mineralien (Quarz, Calcit, Dolomit, Albit, Montmorillonit, Chlorit bzw. Pennin, Illit und Kaolinit), wurden die Konstanten

\* Eingegangen am 27. Juni 1964.

<sup>1</sup> É. PÉTER und A. KÁLMÁN, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, im Druck.

<sup>2</sup> I. NÁRAY-SZABÓ, Vortrag in der Tonmineralien-sektion der Ungarischen Geologischen Gesellschaft, 1962.

Tabelle 1. Die Ablenkungswinkel  $2\vartheta$ , Netzebenenabstände und Konstanten der Hauptreflexionen von den wichtigsten Mineralien des Tones (CuK $\alpha$ -Strahlung)

Mineral	$2\vartheta^\circ$	$d \text{ \AA}$	Konstante
Ca-Montmorillonit	5,89	15,00	0,526
Na-Montmorillonit	7,16	12,34	0,421
Illit	8,84	10,00	1,58
Kaolinit	12,40	7,134	1,58
Chlorit (Pennin)	12,54	7,055	1,58
Chlorit	18,50	4,794	—
Quarz	26,66	3,342	0,89
Quarz	20,85	4,257	—
Albit	27,90	3,196	1,47
Calcit	29,41	3,035	1,00
Dolomit	31,03	2,880	1,05

Reflexionen des Chlorits bei  $18,50^\circ$  und des Quarzes bei  $20,85^\circ$  siehe Text.

$K$  bestimmt, wobei die Konstante für Calcit als 1 gesetzt wurde. Die gefundenen Konstanten haben sich erwartungsgemäß auch für ternäre, quaternäre und höhere Gemische bewährt. So sind wir bis zu Gemischen mit acht Phasen gegangen.

Bei jeder Bestimmung einer Phase werden drei Parallelmessungen gemacht und ihr Mittelwert benutzt. Es wurde ein Philips-Müller-Diffraktometer verwendet. Die Abtastgeschwindigkeit war  $\frac{1}{2}^\circ/\text{min}$ , die Papiergeschwindigkeit 800 mm pro Stunde, die Zeitkonstante 8 sec. Tabelle 1 gibt die untersuchten Phasen, ihre ausgewählten Reflexionen und die gefundenen Konstanten  $K$ . Es werden natürlich immer die Flächen (nicht die Höhen) der Reflexionen ausgemessen und mit den Intensitäten gleichgesetzt; etwaige Koinzidenzen können berücksichtigt werden, wenn man die relativen Intensitäten der betreffenden Reflexionen kennt. So koinzidiert z. B. die stärkste Chloritreflexion bei  $12,54^\circ$  (CuK $\alpha$ -Strahlung) mit der stärksten Kaolinitreflexion bei  $12,40^\circ$ . Man wird also die Chloritreflexion bei  $18,50^\circ$  benutzen, die aber die relative Intensität 70 hat; die auf 100 berechnete Intensität dieser Chloritreflexion wird von der gemessenen Fläche der Reflexion bei etwa  $12,40^\circ$  abgezogen, wodurch man die wahre Intensität der Kaolinitreflexion bei  $12,40^\circ$  erhält. Andere ähnliche Fälle können in analoger Weise behandelt werden.

Die Grundlinien der einzelnen Reflexionen müssen folgenderweise gezogen werden: Illit  $7,5$  bis  $9,5^\circ$ ; Montmorillonit  $4,5$  bis  $9,0^\circ$  (horizontal!), die Illit-Grundlinie ist etwas schief und wird durch Verbindung der Punkte bei  $7,5^\circ$  und  $9,5^\circ$  der Diffraktometerkurve erhalten; die Montmorillonit-Grundlinie ist streng horizontal und verläuft teilweise unter der Illit-Grundlinie. Kaolinit hat eine Grundlinie von  $10,5$  bis  $13^\circ$ ; in Anwesenheit von Chlorit muß die oben angegebene Korrektur angewandt werden. Bei Chlorit wird die Grundlinie von  $11,5$  bis  $13,5^\circ$  gezogen; in Anwesenheit von Kaolinit benutzt man aber die Chloritlinie bei  $18,50^\circ$ . Bei Quarz ist die Hauptreflexion

( $26,66^\circ$ ) nur  $1^\circ$  breit; von ihrer Fläche werden 10% der Kaolinit-Hauptreflexion und 70% der Illit-Hauptreflexion abgezogen. Es ist aber zweckmäßig, in solchen Fällen die zweite Quarzreflexion bei  $20,85^\circ$  zu benutzen; die Intensität dieser Reflexion macht 25% der Hauptreflexion aus; es wird aber keine Korrektur benötigt, man muß nur die Fläche mit 4 multiplizieren. Bei Calcit und Dolomit sind keine Korrekturen notwendig. Die Feldspäte machen schon mehr Komplikationen, da es mehrere Arten gibt, deren Hauptreflexionen in Position und Intensität mehr oder weniger verschieden sind. Albit hat die Hauptreflexion bei  $28,02^\circ$ , Anorthit bei  $27,89^\circ$  und Orthoklas bei  $27,50^\circ$ ; man kann also auf dem Diffraktogramm erkennen, welcher von ihnen vorhanden ist. Leider gibt es auch Übergänge, nämlich Andesin, Labradorit und Bytownit, überdies Mikroklin, Adular, Sanidin usw. In Tonen und Böden macht Feldspat nicht mehr als 10 bis 15% aus, meistens aber bedeutend weniger; man wird also die verschiedenen Arten «zusammenfassen», wodurch natürlich ein Fehler begangen wird, welcher aber nicht bedeutend ist. Diese Frage bedarf noch weiterer Bearbeitung.

In 75 verschiedenen, durch uns aus den reinen Mineralien dargestellten künstlichen Gemischen haben wir insgesamt 270 Komponentenbestimmungen gemacht (jede Bestimmung ist ein Mittelwert von wenigstens drei Einzelbestimmungen). Die dreimalige Einzelbestimmung einer Komponente dauert  $3 \times 5$  Minuten lang. Der durchschnittliche Fehler der Einzelbestimmungen beträgt 1,20%; in 92% sämtlicher Messungen war der Fehler unter 3% und nur in 1,1% (3 Fälle) über 4% (alle Fehler sind in absoluten Prozentzahlen angegeben). Herr Dr. GY. BÁRDOSSY hat freundlicherweise vier verschiedene, bis fünfkomponentige, durch uns verfertigte und ihm unbekannte künstliche Mischungen mit dem Philips-Müller-Diffraktometer des Institutes für Geochemie der Universität Budapest untersucht. Seine Befunde weichen im Durchschnitt mit etwas weniger als 1% von der Einwaage ab.

Eine bevorzugte Orientierung hat bei unseren künstlichen Mischungen keine Schwierigkeiten gemacht.

Bei genügend kleiner Absorption oder genügend geringer Teilchengröße kann unsere Methode auf beliebige feste Phasen angewandt werden. Es kann also prinzipiell eine Konstante zu einer ausgewählten Reflexion einer jeden festen Phase angegeben werden, die bei der Ausmessung der entsprechenden Intensität zur diffraktometrischen quantitativen Analyse anwendbar ist. Daraus kann eine Kartei für die quantitative diffraktometrische Pulveranalyse angelegt werden. Bei einem linearen Absorptionskoeffizienten von  $250 \text{ cm}^{-1}$  (KCl) ist die Intensitätsvariation bei einer Teilchengröße  $5 \mu$  etwa 2,2%. Die wahre Teilchengröße ist aber immer kleiner als die Größe der Teilchenaggregate. Man kann also die beschriebene quantitative Methode in breitem Kreise benutzen. Sie ist dabei viel einfacher und schneller als die bisher benutzten Verfahren.

Nach Abschluß dieser Arbeit ist uns bekanntgeworden, daß BEZJAK und Mitarbeiter<sup>3</sup> eine ähnliche, aber nicht ganz gleiche Methode für die Bestimmung von vier Mineralien im Bauxit angewandt haben. Sie haben aber nicht ausgesprochen, daß die Konstanten, die für binäre Mischungen bestimmt wurden, auch für beliebig komplizierte Mischungen gültig bleiben.

<sup>3</sup> A. BEZJAK, *Croat. Chim. Acta* 33 (1961) 197; A. BEZJAK, T. FRIŠ-GAČEŠA, V. UZELAC und A. ARAPOVIĆ, ebenda 34 (1962) 51.

Wir haben unser Verfahren zur Phasenanalyse von Tonen angewandt und Resultate erzielt, die in befriedigender Übereinstimmung mit den chemischen Analysen sind. Die ausführliche Arbeit erscheint an anderer Stelle.

I. NÁRAY-SZABÓ und É. PÉTER

Zentralforschungsinstitut für Chemie  
der Ungarischen Akademie der Wissenschaften,  
Budapest II, Pusztaszeri ut 57