

**Zeitschrift:** Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafienbetriebe = Bulletin technique / Entreprise des postes, téléphones et télégraphes suisses = Bollettino tecnico / Azienda delle poste, dei telefoni e dei telegrafi svizzeri

**Band:** 35 (1957)

**Heft:** 2

**Artikel:** Die Identifizierung chemischer Stoffe mit Röntgenstrahlen :  
Feinstrukturuntersuchungen

**Autor:** Mauch, H.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-875067>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 13.10.2024

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

schlag geben wird, ist diejenige nach Bedarf und Wirtschaftlichkeit. Für kürzere Strecken werden Stränge von mehreren tausend Sprechkanälen kaum je benötigt werden. Es liegt jedoch durchaus im Bereich der Möglichkeiten, dass in einer ferneren Zukunft Informationskanäle mit grösseren Bandbreiten als die heutigen Sprechkanäle erwünscht wären, dass also mit dem Angebot auch die Nachfrage geweckt würde.

#### Bibliographie

- Morgan, S. P.* Mode Conversion Losses in TE 01 Wave Transmission. *J. Appl. Phys.* **21** (1950), 329.  
*Miller, S. E.* Waveguide as a Communication Medium. *Bell Syst. Techn. J.* **33** (1954), 1209.  
*Cutler, C. C.* The Regenerative Pulse Generator. *Proc. Inst. Radio Engrs* **43** (1955), 140.  
*De Lange, O. E.* Experiments on the Regeneration of Binary Microwave Pulses. *Bell Syst. Techn. J.* **35** (1956), 67.

transmettre l'onde désirée avec une pureté suffisante à une distance raisonnable, grâce à une construction particulière du guide d'ondes ou par l'insertion de filtres périodiques. D'autres difficultés résident dans la technique des ondes millimétriques, d'une part, et dans le système de modulation, d'autre part, ces problèmes ne sont toutefois pas de nature fondamentale, ils ont été partiellement résolus en laboratoire, et il suffira d'appliquer ces solutions à la fabrication. Une autre question, dont tout dépend en définitive, est celle du besoin et du rendement économique. Pour de courtes distances, il est peu probable que des artères de plusieurs milliers de voies soient nécessaires. Il est très possible cependant que dans un avenir assez rapproché des voies avec largeurs de bande plus grandes que celles des voies de conversation actuelles soient demandées, et qu'ainsi l'offre fasse naître la demande.

## Die Identifizierung chemischer Stoffe mit Röntgenstrahlen (Feinstrukturuntersuchungen)

Von *H. Mauch*, Bern

544.64

**Zusammenfassung.** *Einleitend wird kurz auf die Strahlungsquellen und auf die Erzeugung des monochromatischen Röntgenlichtes eingegangen. Die Bildung von Röntgeninterferenzen an Kristallgittern wird theoretisch erklärt und anhand eines Beispiels noch weiter erläutert. Hierauf werden die beiden wichtigsten Pulvermethoden, nämlich die Verfahren nach Debye-Scherrer und nach Guinier und die Auswertung der Diagramme behandelt. Abschliessend wird noch auf einige weitere Anwendungsmöglichkeiten, wie zum Beispiel auf das Rückstrahlverfahren, hingewiesen.*

**Résumé.** *L'auteur traite tout d'abord des sources de rayonnement et de la production des rayons X monochromatiques. Il explique théoriquement et par des exemples la formation d'interférences de rayons X dans des cristaux. Il expose ensuite les deux principales méthodes d'examen de matières réduites en poudre, celle de Guinier, et la manière d'utiliser les diagrammes, puis termine en montrant quelques possibilités d'application, par exemple le procédé par réflexion contre l'arrière.*

### 1. Einleitung

Die eingehende Prüfung eines Korrosionsschadens an einem Telephonkabel bedingt verschiedene Arbeiten im Feld und im Laboratorium. Neben visuellen Prüfungen, Boden- und Wasseranalysen, elektrochemischen Messungen usw., ist auch die analytische Untersuchung der Korrosionsprodukte von Bedeutung. In unserem chemischen Laboratorium werden die Korrosionsprodukte meistens mit röntgenographischen Methoden gekennzeichnet. Diese Ergebnisse gestatten oft, die Ursachen eines Korrosionsschadens zu erklären. In einem später erscheinenden Aufsatz soll dieses besondere Problem eingehend behandelt werden, während im Nachfolgenden in leichtfasslicher Form die allgemeinen Fragen der Röntgenfeinstrukturuntersuchung dargestellt werden.

Die röntgenographische Feinstrukturuntersuchung darf heute als eine der wichtigsten Methoden der chemischen Analyse bezeichnet werden. Bei der grossen Zahl von chemischen Verbindungen ist es nach den üblichen analytischen Verfahren oft nur mit einem erheblichen Zeitaufwand möglich, eine chemische Verbindung sicher und genau zu identifizieren. Zum Beispiel können durch die qualitative chemische Analyse sowie durch physikalische Verfahren, wie

beispielsweise der Emissionsspektrographie, nur die im Untersuchungsmaterial vorhandenen Ionen bzw. Atome erfasst werden. Einzig mit der Röntgenfeinstrukturuntersuchung gelingt es, eine chemische Verbindung, die sowohl anorganischer wie organischer Natur sein kann, als solche qualitativ und – bis zu einem gewissen Grade – auch quantitativ zu bestimmen. Das Röntgendiagramm einer bestimmten Substanz darf als absolut charakteristisch bezeichnet werden. Auch Modifikationen ein und derselben Verbindung lassen sich mit Sicherheit unterscheiden, was nach den anderen üblichen analytischen Methoden kaum möglich ist. Die zu untersuchende Substanz muss kristallisiert sein, das heisst aber nicht, dass sie in Form gut ausgebildeter Kristalle vorliegen muss. Nicht der äussere Habitus, sondern die gleichmässige Anordnung der Atome bzw. Ionen ist entscheidend. Feinstrukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen zeigten, dass die meisten der chemischen Substanzen kristallisiert vorliegen. Selbst feinstes Pulver, die bei der mikroskopischen Betrachtung keine Kristalle erkennen lassen und daher früher als amorph bezeichnet wurden, erwiesen sich meistens als mehr oder weniger gut kristallisiert. Der kristallisierte Zustand wird heute als die normale Erscheinungsform der festen Körper angesprochen.

## 2. Die Strahlungsquelle

Die Röntgenstrahlen sind, wie das gewöhnliche Licht, elektromagnetische Wellen. Sie zeichnen sich jedoch durch eine bedeutend kürzere Wellenlänge aus. Eine Röntgenröhre besteht, wie eine Elektronenröhre, im wesentlichen aus einer geheizten Kathode und einer Anode (auch Antikathode genannt), die in einem hoch evakuierten Gefäss eingeschlossen sind. An die beiden Elektroden wird eine hohe Gleichspannung (in unserem Falle 20 000...50 000 Volt) gelegt. Die aus der Kathode austretenden Elektronen werden dadurch beschleunigt und prallen mit hoher Geschwindigkeit auf die Anode auf. Durch die plötzliche Bremsung der Elektronen wird ein gewisser Teil der kinetischen Energie in elektromagnetische Energie, das heisst in Röntgenstrahlen umgewandelt. Die Ausbeute ist verhältnismässig gering, weil der grösste Teil der Elektronenenergie in Wärme umgesetzt wird. Das von der Anode ausgesandte Röntgenlicht setzt sich aus zwei verschiedenen Anteilen zusammen, nämlich aus der Bremsstrahlung und der Eigenstrahlung. Die Bremsstrahlung besitzt ein kontinuierliches Spektrum und kann somit mit weissem Licht verglichen werden. Der Bereich der Wellenlängen der Bremsstrahlung ist abhängig von der Höhe der angelegten Betriebsspannung. Bei hohen Spannungen entsteht ein kurzwelligeres Röntgenlicht. Für die im folgenden beschriebenen Röntgenuntersuchungen wurde ausschliesslich die Eigenstrahlung verwendet. Sie bildet sich ebenfalls beim Aufprall der Kathodenstrahlen auf die Anode, indem die Atome des Anodenmaterials angeregt werden und als Folge davon Röntgenlicht aussenden. Bei dieser Strahlung tritt eine begrenzte Zahl bestimmter Wellenlängen mit hoher Intensität auf, ähnlich wie beim Licht eines zum Leuchten angeregten Gases. Die Wellenlängen der Eigenstrahlung sind eine Funktion des Anodenmaterials. Sie werden von der Höhe der Betriebsspannung nicht beeinflusst. Es muss lediglich eine bestimmte Mindestspannung, die als Anregungsspannung bezeichnet wird, überschritten werden (z. B. für eine Kupferröhre mindestens 7000 Volt). Das Spektrum der Eigenstrahlung enthält nur einige wenige Wellenlängen, die sich in verschiedene Serien gruppieren. Diese werden mit K, L, M und N und die einzelnen Wellenlängen mit  $\alpha$ ,  $\beta$  usw. bezeichnet. Röntgenröhren, die zu Feinstrukturuntersuchungen dienen, liefern vor allem zwei Wellenlängen der K-Serie, nämlich  $K_{\alpha}$ - und  $K_{\beta}$ -Strahlen. Beide Strahlen treten als sogenannte Dublette auf, das heisst, jede Röntgenspektrallinie ist in zwei nahe beieinanderliegende Wellenlängen aufgeteilt. Der *Tabelle I* sind die Wellenlängen der gebräuchlichsten Feinstruktur-Röntgenröhren zu entnehmen.

Für Feinstrukturaufnahmen sollte ein möglichst monochromatisches Röntgenlicht zur Verfügung stehen. Hierzu wird die bedeutend weniger intensive  $K_{\beta}$ -Dublette mit Hilfe eines geeigneten Filters gröss-

**Tabelle I. Wellenlängen in Å-Einheiten ( $10^{-8}$  cm) der wichtigsten Röntgenstrahlen**

N	Anodenmaterial	Wellenlängen in Å-Einheiten			
		$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta 1}$	$K_{\beta 2}$
24	Chrom	2,285	2,289	2,081	2,067
26	Eisen	1,932	1,936	1,753	1,741
27	Kobalt	1,785	1,789	1,617	1,606
29	Kupfer	1,537	1,541	1,389	1,378
42	Molybdän	0,708	0,712	0,631	0,620
47	Silber	0,558	0,563	0,496	0,486

tenteils wegfiltriert. Als Filtermaterial dient im allgemeinen eine Folie des Elementes mit der nächstniedrigeren Ordnungszahl (N), zum Beispiel für eine Röhre mit einer Anode aus Kupfer (N = 29) eine Folie aus Nickel (N = 28) oder für die Eisenstrahlung (N = 26) eine Folie einer Manganverbindung (N = 25). Wie wir später sehen werden, gibt es noch eine weitere Möglichkeit, monochromatisches Röntgenlicht herzustellen, nämlich mit Hilfe eines sogenannten Quarz-Monochromators. Für die meisten Feinstrukturuntersuchungen wird die Kupferstrahlung angewandt. In einigen Fällen muss jedoch eine andere Wellenlänge gewählt werden. Wird beispielsweise ein Eisenpräparat mit dem Röntgenlicht einer Kupferröhre bestrahlt, so entstehen langwellige sekundäre Eigenstrahlen (auch Fluoreszenz-Röntgenstrahlen genannt), die eine totale Schwärzung des photographischen Filmes verursachen.

In *Figur 1* ist eine moderne Röntgenröhre abgebildet, wie sie heute für Feinstrukturuntersuchungen dient. *Figur 2* zeigt die Gesamtansicht eines Röntgenapparates, der mit je einer *Debye-Scherrer-* (Mitte) *Guinier-* (rechts) und Rückstrahlkammer (links) ausgerüstet ist.



**Fig. 1. Röntgenröhre für Feinstrukturuntersuchungen (Philips)**

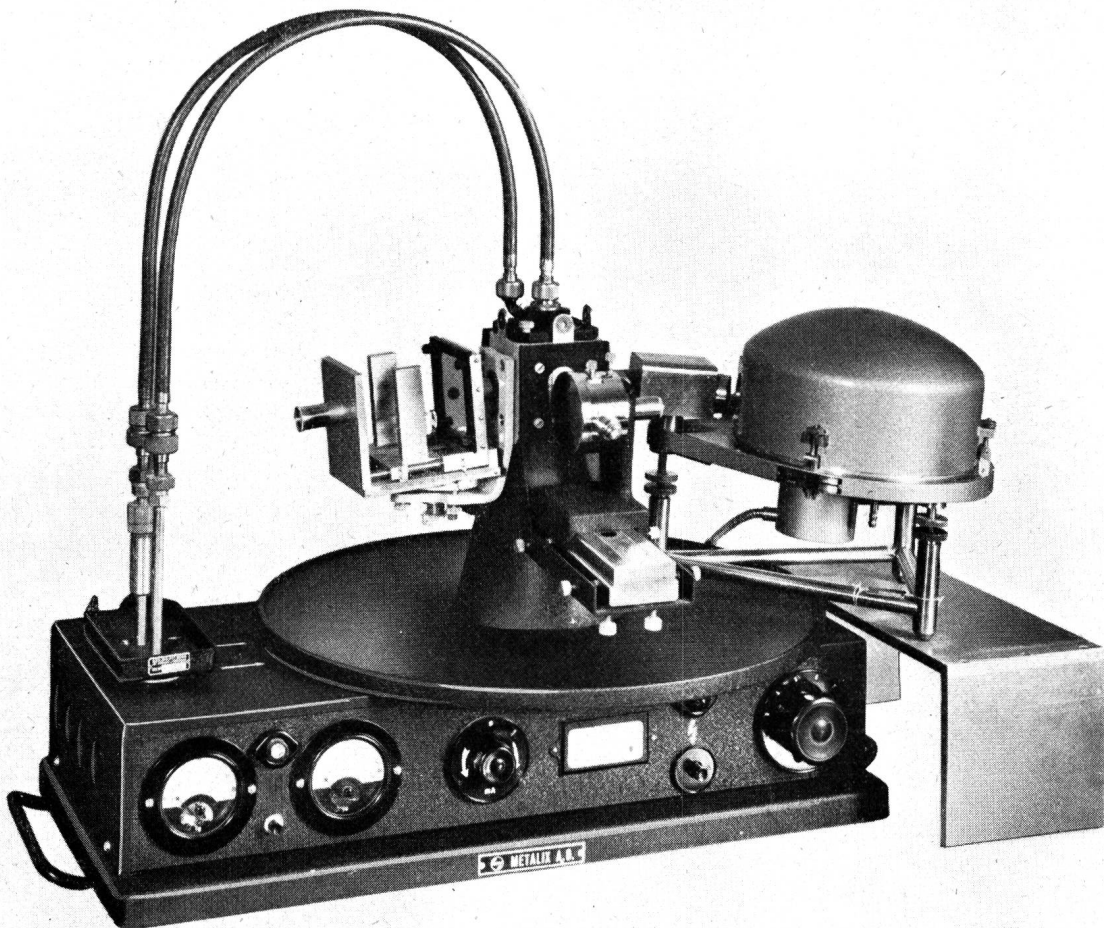


Fig. 2. Röntgenapparat für Feinstrukturuntersuchungen (Philips) mit je einer *Debye-Scherrer*- (Mitte), *Guinier*- (rechts) und Rückstrahlkammer (links) ausgerüstet

### 3. Die Bildung von Röntgen-Interferenzen

Röntgenstrahlen lassen sich, im Gegensatz zu gewöhnlichem Licht, nicht regulär reflektieren. Selbst an einem fein polierten Spiegel ist nur eine diffuse Zerstreuung des Röntgenlichtes möglich, da, im Vergleich zu den sehr kurzen Wellenlängen der Röntgenstrahlen, jede mit technischen Hilfsmitteln hergestellte Oberfläche noch viel zu uneben ist. Nur an den Gitterebenen eines Kristalles, dessen Atome bzw. Ionen nach strengen geometrischen Gesetzmässigkeiten zu einem Raumgitter höchster Genauigkeit angeordnet sind, wird der Röntgenstrahl in einer bestimmten Richtung gebeugt. Der Kristall muss jedoch in einer gewissen Stellung zum einfallenden Strahlenbündel liegen, denn nur in einigen ganz bevorzugten Lagen des Kristalles treten an den Gitter-Ebenenscharen Reflexionen auf. Für die Bildung von Interferenzen gilt die Gleichung von *Bragg*:

$$2d \cdot \sin \vartheta = \lambda \cdot n$$

Dies bedeutet, dass ein Röntgenstrahl der Wellenlänge  $\lambda$  nur dann intensiv reflektiert wird, wenn er unter einem Einfallswinkel  $\vartheta$  auf eine Gitter-Ebenenschar vom Abstand  $d$  trifft.  $n$  ist eine ganze Zahl (1, 2, 3... usw.), das heisst, es können unter dem-

selben Einfallswinkel an derselben Gitter-Ebenenschar auch Wellenlängen reflektiert werden, die sich wie  $1: \frac{1}{2}: \frac{1}{3}: \frac{1}{4}$  usw. verhalten. Umgekehrt entstehen mit Röntgenlicht von unveränderter Wellenlänge, jedoch anderem Einfallswinkel, an der gleichen Gitter-Ebenenschar sogenannte Interferenzen höherer Ordnung. Mit steigender Ordnung nehmen die Intensitäten der reflektierten Röntgenstrahlen ab.

Erstmals zeigten im Jahre 1912 *von Laue*, *Friedrich* und *Knipping*, dass Röntgenstrahlen an Kristallgittern gebeugt werden. Sie führten ihre Versuche mit Einkristallen durch. Die Versuchsanordnung ist in Figur 3 dargestellt. Eine Lochblende B von etwa 1mm Durchmesser begrenzt das Röntgenlicht zu einem feinen Strahlenbündel S. Dieses durchdringt einen etwa 1 mm grossen Kristall K. Die in einem Abstand von einigen Zentimetern angebrachte photographische Platte P wird durch die abgelenkten Beugungsstrahlen R an bestimmten Stellen punktförmig geschwärzt. Durch die hinten angebrachte Austrittsöffnung A verlässt der Primärstrahl ungehindert die als *Laue-Kamera* bezeichnete Anordnung. Figur 4 zeigt die Röntgeninterferenzaufnahme eines natürlichen Gipskristalles ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Mit dem *Laue-Verfahren* lassen sich vor allem die Symmetrie-

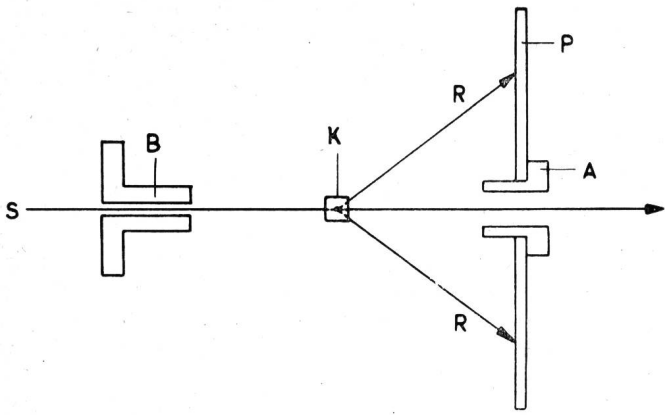


Fig. 3. Versuchsanordnung für das Aufnahmeverfahren nach von Laue

Eigenschaften, die Orientierung und die Gitterverzerrungen kristallisierter Stoffe ermitteln.

Bei der Drehkristallmethode und dem verfeinerten Verfahren nach *Weissenberg* wird ebenfalls mit Einkristallen gearbeitet. Ein gut ausgebildeter, kleiner Kristall wird in einer bestimmten Lage langsam gedreht und dabei mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt. Aus den Diagrammen lässt sich die Struktur des Kristallgitters ermitteln.

Für analytische und technische Untersuchungen liegt das zu prüfende Material selten in Form genügend grosser Kristalle vor. Daher sind die kurz beschriebenen Einkristall-Methoden hierzu ungeeignet.

#### 4. Das Pulververfahren nach Debye-Scherrer

Dieses Verfahren darf als die am häufigsten angewandte Röntgen-Untersuchungsmethode bezeichnet werden. Das zu prüfende Material muss, im Gegensatz zu dem *Laue*-Verfahren, nicht in Form hinreichend grosser Kristalle, sondern fein pulverisiert

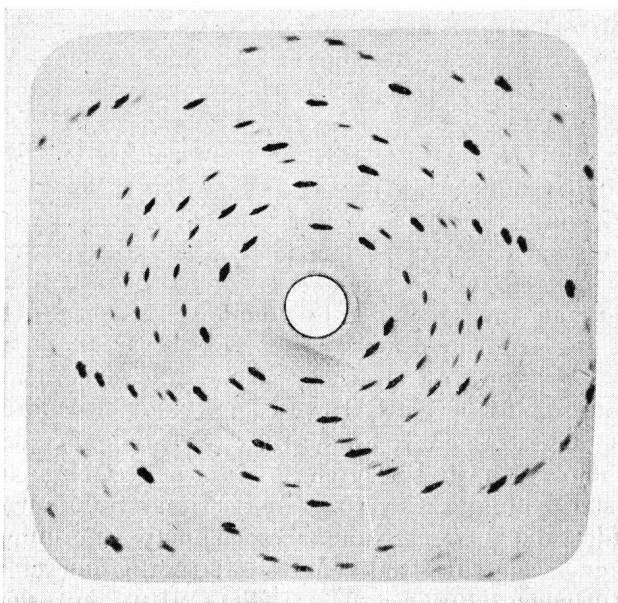


Fig. 4. *Laue*-Aufnahme von Gips

vorliegen. Wird das Pulver mit einem Bündel monochromatischen Röntgenlichtes durchstrahlt, so entstehen an den Kristallflächen, die, gemäss der *Bragg*'schen Gleichung, im Winkel  $\vartheta$  zum einfallenden Strahl liegen, Röntgeninterferenzen.

Figur 5 zeigt den Aufbau einer sogenannten *Debye-Scherrer*-Kammer. Mit der Loch- oder Schlitzblende B wird ein engbegrenztes, parallelstrahliges Röntgenlichtbündel S erzeugt. Dieses durchstrahlt ein in Stäbchenform gebrachtes, feinpulveriges Präparat P. Die nicht abgebeugte Strahlung verlässt die Anordnung durch das hintere Ansatzrohr A, von dessen Ende ein für Röntgenlicht undurchlässiges Bleiglasscheibchen G angebracht, um zu verhindern, dass die physiologisch schädlichen Strahlen in den Arbeitsraum austreten. Ob das Präparat genau zentriert im Röntgenstrahlbündel liegt, kann an einem Leucht-

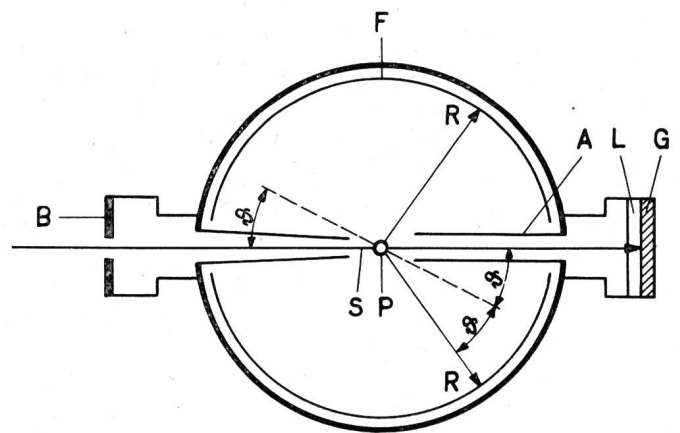


Fig. 5. Versuchsanordnung für das Pulververfahren nach *Debye-Scherrer*

schirm L, der vor dem Schutzglas angebracht ist, kontrolliert werden. Die an den Netzebenen der Kriställchen gespiegelten Reflexe R schwärzen den photographischen Film F an ganz bestimmten Stellen. Feine, gut kristallisierte Präparate ergeben scharfe, gleichmässig geschwärmte Interferenzringe.

Figur 6 zeigt eine *Debye-Scherrer*-Kammer. Ihr Umfang von 180 mm (= 57,3 mm  $\varnothing$ ) erleichtert die genaue Bestimmung der Reflexionswinkel. Das Präparat muss, wie bereits erwähnt, in Form eines Stäbchens in das Röntgenstrahlenbündel gebracht werden. Hierzu wird das zu untersuchende Pulver in eine sehr dünnwandige Glaskapillare von etwa 0,3...0,5 mm Durchmesser gefüllt. Es eignen sich auch Röhrchen aus Zelluloseazetat. Beide Materialien sind amorph; sie ergeben bei der Bestrahlung mit Röntgenlicht höchstens bei einer extrem langen Belichtungszeit eine schwache diffuse Schwärzung des photographischen Filmes. Für eine röntgenographische Untersuchung nach dem *Debye-Scherrer*-Verfahren wird eine Substanzmenge von nur einem Kubikmillimeter benötigt. Wird die Substanz mit Hilfe eines Fettes oder Lackes (z. B. Zaponlack oder Kollodium) an einen dünnen Glasfaden geklebt, so genügen noch geringere Quantitäten.

Das zu untersuchende Material muss fein pulverisiert sein. Eine Korngrösse von  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  cm ergibt gleichmässig geschwärzte, scharfe Interferenzlinien. Sind grobe Anteile vorhanden, so sind die Ringe unregelmässig punktförmig geschwärzt. Sehr fein verteilte (Kolloide) oder auch schlecht kristallisierte Substanzen bewirken eine diffuse Verbreiterung der Interferenzlinien. Gewisse grobkristallisierte, harte Materialien lassen sich oft nicht genügend fein pulverisieren. In diesem Falle wird das Präparat während der Aufnahme mit Hilfe eines Uhrwerkes oder eines elektrischen Motors langsam um die eigene Achse gedreht. Dies bewirkt, dass die einzelnen Teilchen immer in einem andern Winkel von den Röntgenstrahlen getroffen werden. Abgesehen davon, dass sich eine unregelmässige Schwärzung der Linien verhüten lässt, werden zugleich kleine Fehler der Justierung und Abweichungen der Präparat-Röhrchen von der ideal runden Form weitgehend ausgeglichen. Metalle, die meist grob kristallisiert sind und sich in Form von dünnen Drähten untersuchen lassen, müssen während der Aufnahme fast immer gedreht werden. Die Belichtungszeit ist vom Absorptionsvermögen des Präparates abhängig. Verbindungen schwerer Elemente (z. B. Bleisalze) erfordern eine lange Belichtungszeit (etwa 1 bis 2 Stunden), während bei Verbindungen leichter Elemente 15 bis 20 Minuten genügen.

Röntgendiagramme sind sehr charakteristisch. Kaum zwei verschiedene Substanzen ergeben genau das gleiche Interferenzbild. Zum Beispiel kristallisieren sowohl Kupfer als auch Silber genau gleich, nämlich kubisch flächenzentriert. Sie unterscheiden sich lediglich durch verschiedene Gitterkonstanten. Bei Kupfer beträgt dieser Wert  $3,608 \text{ \AA}$ , bei Silber  $4,078 \text{ \AA}$ . Die Figuren 7 und 8 zeigen deutlich, dass in beiden Diagrammen die gleiche Linienfolge vorhanden ist. Entsprechend der kleineren Gitterkonstante ist jedoch im Bild des Kupfers das ganze Ringsystem weiter auseinandergezogen. Als Präparate für beide Aufnahmen dienten  $0,3 \text{ mm}$  dicke Drähte. Erwähnt sei noch, dass bei den vorliegenden Aufnahmen der Film asymmetrisch zum Strahl in die Kammer gelegt wurde (Methode nach *Straumanis*). Durch die beiden ausgestanzten Löcher wurde die Eintrittsblende und das Austrittsrohr geführt. Der Strahleneintritt ist in den Diagrammen mit E bezeichnet. An den beiden Aufnahmen ist noch bemerkenswert, dass die Schwärzung der Linien Höchst- und Mindestwerte aufweist. Die Kristallite dieser Metalle sind nicht regellos gelagert, sondern bevorzugen eine bestimmte Richtung. Dies weist auf eine mechanische Bearbeitung des Materials hin (Ziehtextur).

Die Figur 9 zeigt ein *Debye-Scherrer*-Diagramm von Quarz ( $\text{SiO}_2$ ). Das sehr gut kristallisierte Präparat ergab entsprechend scharfe Interferenzlinien. Die konzentrisch um den Strahleneintritt liegenden Ringe sind doppelt abgebildet. Für die Aufnahme diente die filtrierte Strahlung einer Kupferröhre. Wie wir

gesehen haben, ist diese nicht ideal monochromatisch. Sie besteht aus einer Dublette von eng beieinanderliegenden Wellenlängen ( $\text{CuK}\alpha_1 + \text{CuK}\alpha_2$ ). Das gut kristallisierte Quarzpräparat hat somit im Bereiche der Rückstrahlung, das heisst dort, wo das Auflösungsvermögen am grössten ist, die beiden Dublettstrahlen ziemlich scharf getrennt.



Fig. 6. *Debye-Scherrer*-Kammer (Philips)

Kompliziert aufgebaute Gitter mit einer niederen Symmetrie ergeben Diagramme mit vielen Linien. Als Beispiel ist die sehr linienreiche *Debye-Scherrer*-Aufnahme des Bleioxalates,  $\text{Pb}(\text{COO})_2$ , abgebildet (Fig. 10).

Mit schlecht kristallisierten, amorphen und auch hochdispersen Substanzen erhält man diffus verbreiterte Interferenzlinien. Das Diagramm Figur 11 wurde mit Jutefasern erhalten, die nach den üblichen Begriffen als amorph bezeichnet werden.

### 5. Das Pulververfahren nach Guinier

Wie wir gesehen haben, verwendet man für Untersuchungen nach dem *Debye-Scherrer*-Verfahren filtrierte Röntgenlicht. Das Filter hält die  $\text{K}_\beta$ -Strahlung weitgehend zurück, so dass das durchgehende Licht im wesentlichen aus der  $\text{K}_\alpha$ -Strahlung besteht. Filtriertes Röntgenlicht darf jedoch nicht als absolut monochromatisch bezeichnet werden, da noch gewisse Anteile kurzwelliger Bremsstrahlen vorhanden sind, die zum Teil für die allgemeine Untergrundschwärzung des photographischen Filmes verantwort-

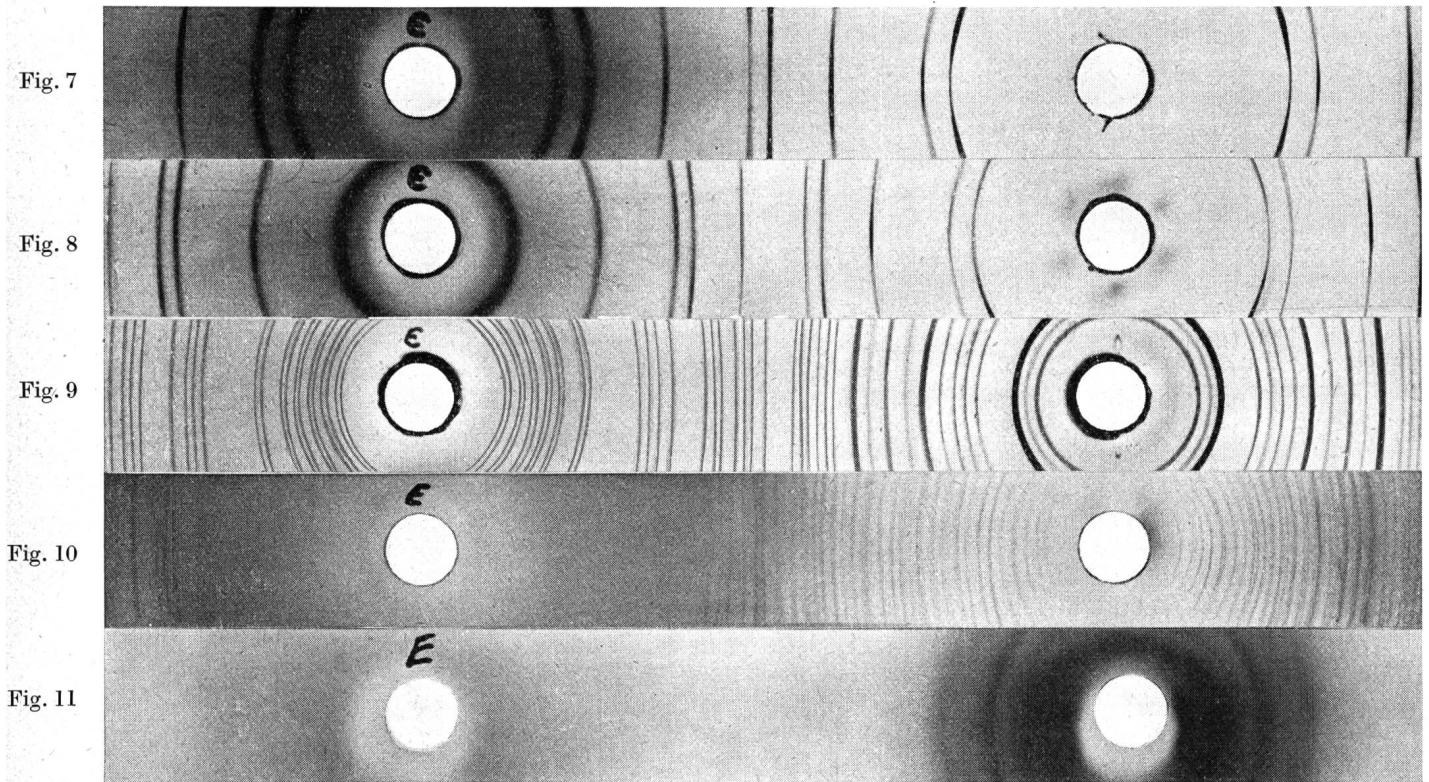


Fig. 7. *Debye-Scherrer*-Diagramm von Kupfer (Draht 0,3 mm  $\varnothing$ )  
 Fig. 8. *Debye-Scherrer*-Diagramm von Silber (Draht 0,3 mm  $\varnothing$ )  
 Fig. 9. *Debye-Scherrer*-Diagramm von Siliziumdioxid (Quarz)  
 Fig. 10. *Debye-Scherrer*-Diagramm von Bleioxalat  
 Fig. 11. *Debye-Scherrer*-Diagramm von Jutefasern

lich sind. Eine fast reine monochromatische Strahlung kann durch Reflexion des gemischten Röntgenlichtes an einer Kristallfläche erzeugt werden. Hierzu dient im allgemeinen eine planparallel geschnittene Quarzplatte. Diese wird so zum einfallenden Strahl gestellt, dass die Bedingungen der *Braggschen* Gleichung erfüllt sind, das heisst, dass lediglich die  $K_{\alpha}$ -Strahlen und ihre Harmonischen reflektiert werden. Die Oberschwingungen besitzen eine so geringe Intensität (max. 0,1% der  $K_{\alpha}$ -Strahlung), dass sie nicht störend wirken. Die Versuchsanordnung beim *Guinierv*verfahren ist in Figur 12 dargestellt. Der breite Primärstrahl S fällt auf die in einem bestimmten Radius gekrümmte Quarzplatte Q, die als Kristallmonochromator bezeichnet wird. Die Biegung ist so eingestellt, dass die Röntgenstrahlen im Punkte  $F_1$  konvergieren. Das Röntgenlicht durchstrahlt eine dünne Schicht des pulverförmigen, feinkristallisierten Präparates P, wobei die Reflexe R entstehen, die auf den Film F fokussiert werden und dort scharfe Linien erzeugen. Der Konvergenzpunkt des Primärstrahles  $F_1$  liegt bei der beschriebenen Anordnung seitlich. Verglichen mit einer *Debye-Scherrer*-Aufnahme, erhält man somit nur die eine Seite des Diagrammes. Dies wirkt sich nicht nachteilig aus, da ohnehin beide Seiten symmetrisch sind. Erwähnt sei noch, dass es auch symmetrisch gebaute *Guinier*-kammern gibt. Diese ergeben ähnliche Diagramme wie

das *Debye-Scherrer*-Verfahren. Mit der Methode nach *Guinier* wird nur das Gebiet bis zu einem *Braggschen* Winkel  $\vartheta$  von  $45^{\circ}$  abgebildet. Die Rückstrahlung kann nicht erfasst werden. Für analytische Zwecke ist dies jedoch kein Nachteil, da die Interferenzen der kleineren Ebenenabstände weniger charakteristisch sind und zudem oft unscharf abgebildet werden. Das *Guinierv*verfahren zeichnet sich durch ein besseres Auflösungsvermögen aus. Da man mit einer praktisch reinen  $K_{\alpha}$ -Strahlung arbeitet, wird der Untergrund des photographischen Filmes nur wenig geschwärzt. Schwache Interferenzen, die sich auf einer *Debye-Scherrer*-Aufnahme kaum abbilden würden, ergeben nach dem *Guinierv*verfahren noch deutlich sichtbare Linien. Zudem erlaubt das *Guinierv*verfahren die Bestimmung kleiner Beugungswinkel.

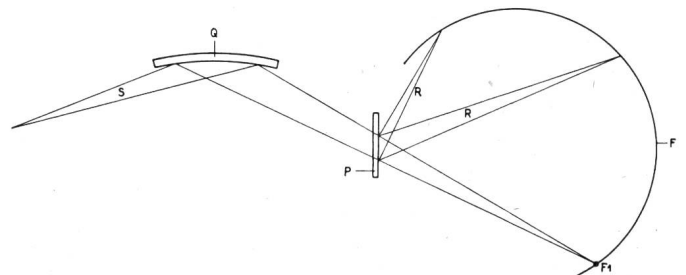


Fig. 12. Versuchsanordnung für das *Guinier*-Verfahren

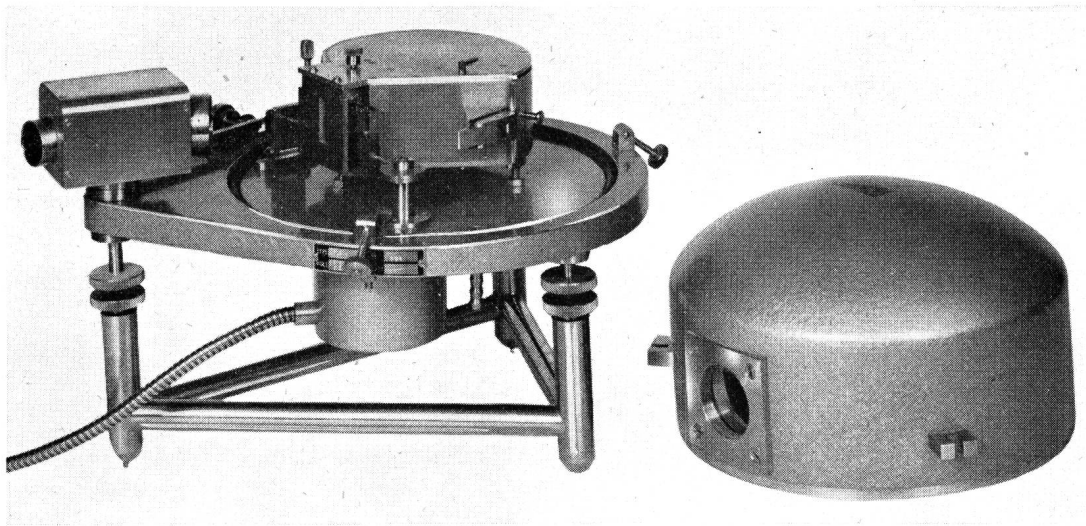


Fig. 13. Guinier-Kammer mit Vakuumbaube (Nonius, Delft)

Die Figur 13 zeigt eine moderne, asymmetrische Guinierkammer. Der Radius derselben beträgt 114,6 Millimeter. Die Kammer ist durch Zwischenwände so unterteilt, dass sich vier Präparate gleichzeitig belichten lassen. Die Präparate können im Vakuum oder in einem Schutzgas (für luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Substanzen) untersucht werden. Hierzu dient die mit einem Fenster versehene Haube. Da die Röntgenstrahlen an den Luftmolekülen gestreut werden, lässt sich durch die Belichtung im Vakuum die Schwärzung des Untergrundes noch wesentlich vermindern. Die vier Proben werden in vier rechteckige Ausschnitte eines Metallplättchens gebracht. Im allgemeinen wird das Plättchen mit einer Zelluloseazetat-Folie bespannt. Auf diesen Träger werden die mit einem Fett vermischten Substanzen aufgestrichen. Für eine Untersuchung nach dem Guinierverfahren wird eine etwas grössere Menge Substanz benötigt als für eine Debye-Scherrer-Aufnahme.

Die Figur 14 vermittelt einen Begriff über das gute Auflösungsvermögen des Guinierverfahrens. Das sehr kompliziert kristallisierte Bleioxalat ergab gegen 80 Röntgenreflexe. Trotzdem sind die einzelnen Linien intensiv und scharf abgebildet, so dass sie sich bequem ausmessen lassen. Die Debye-Scherrer-Aufnahme, Figur 10, wurde mit derselben Substanz erhalten. Hier zeigen sich nur schwache Linien; auch sind nahe beieinanderliegende Reflexe kaum einzeln zu erkennen. Figur 15 zeigt das einfache Guinierdiagramm des Natriumchlorids, das später noch eingehender besprochen wird.

## 6. Die Auswertung der Pulverdiagramme

Der visuelle Vergleich ist die einfachste Methode, um eine Substanz anhand einer Röntgenaufnahme zu identifizieren. Dies bedingt natürlich, dass von den in Frage kommenden Stoffen Vergleichsdiagramme vorliegen, die unter den gleichen Bedingungen aufgenommen worden sind. In unserem Laboratorium werden die röntgenographischen Methoden vor allem zur Identifizierung natürlicher und künstlicher Bleikorrosionsprodukte eingesetzt. Von den möglichen Bleiverbindungen sind mit der  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung entsprechende Testaufnahmen angefertigt worden, die es gestatten, fast bei jedem Korrosionsprodukt des Bleis die wesentlichsten Bestandteile qualitativ zu bestimmen.

Wenn keine Vergleichsaufnahmen zur Verfügung stehen, so kann eine Substanz nach Angaben der Literatur identifiziert werden. Hierzu werden die Beugungswinkel der Reflexe bestimmt, indem man die Abstände der Linien möglichst genau ermittelt. Aus diesen Werten lassen sich nach der Bragg'schen Gleichung,  $d = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta}$  ( $n$  wird als 1 gesetzt und daher weggelassen), die dazugehörigen Gitter-Ebenenabstände berechnen.

Indessen ist nicht nur die Lage der Linien entscheidend. Auch die Intensitäten derselben sind für eine Substanz charakteristisch. Aus diesem Grunde wird von jedem Reflex die Schwärzungsintensität bestimmt. Genaue Werte erhält man, indem die ein-

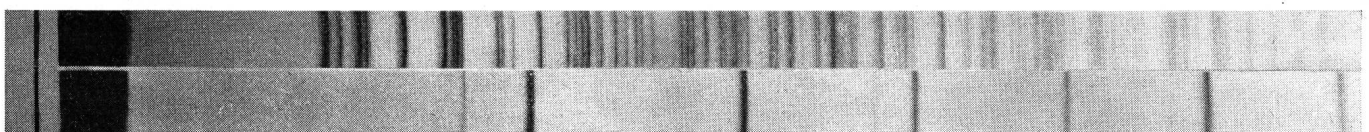


Fig. 14 (oben). Guinier-Aufnahme von Bleioxalat

Fig. 15 (unten). Guinier-Aufnahme von Natriumchlorid



zelen Linien mit einem Photometer ausgemessen werden. In den meisten Fällen genügt es jedoch, die Intensitäten zu schätzen. Die Auswertung eines Diagrammes sei anhand eines Beispiels erklärt. Die Figur 15 zeigt das einfache Diagramm des Natriumchlorids. Die Aufnahme wurde mit einer Guinierkammer mit einem Radius von 114,6 mm erhalten. Der effektive Umfang der Kammer beträgt demnach 720 mm. Somit entsprechen je 4 mm einem Bragg'schen Winkel von  $1^\circ$ . Es wurde die  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung (Mittlere Wellenlänge =  $1,539 \text{ \AA}$ ) angewandt. Die bei der Auswertung erhaltenen Resultate sind der Tabelle II zu entnehmen.

Tabelle II. Auswertung des Diagrammes von NaCl

Linie Nr.	Abstand (mm)	Reflexionswinkel $\vartheta$	$\sin \vartheta$	Gitterebenenabstand $d(\text{Å})$	Geschätzte Intensität
1	54,8	$13,70^\circ$	0,2368	3,245	schwach
2	63,4	$15,85^\circ$	0,2731	2,814	sehr stark
3	91,0	$22,75^\circ$	0,3867	1,987	stark
4	107,9	$26,97^\circ$	0,4536	1,694	sehr schwach
5	113,0	$28,25^\circ$	0,4733	1,624	mittel
6	132,5	$33,12^\circ$	0,5463	1,406	schwach
7	146,3	$36,57^\circ$	0,5958	1,290	sehr schwach
8	150,7	$37,67^\circ$	0,6112	1,257	mittel
9	168,1	$42,02^\circ$	0,6694	1,148	schwach

Die berechneten  $d$ -Werte und die geschätzten Intensitäten können nun mit den Angaben der Literatur verglichen werden. In den Tabellen der *American Society for Testing Materials* (abgekürzt ASTM) sind für die drei stärksten Linien des Natriumchlorids folgende Werte zu finden:

$$d = 2,82 \text{ Å} \text{ Intensität} = 100$$

$$d = 1,99 \text{ Å} \text{ Intensität} = 55$$

$$d = 1,63 \text{ Å} \text{ Intensität} = 15$$

Sowohl die  $d$ -Werte als auch die in Zahlen ausgedrückten Intensitäten stimmen mit den in der Tabelle II zusammengestellten Ergebnissen sehr genau überein.

Im folgenden sei noch kurz beschrieben, welche Beziehungen zwischen der Lage der Röntgenreflexe und dem Kristallgitter bestehen. Als Beispiel diene ebenfalls Natriumchlorid. Die Figur 16 zeigt die einfach gebaute kubische Gitterzelle dieser Substanz. Die Gitterpunkte sind abwechselungsweise mit Natrium- und Chlorionen besetzt. Der intensivste Reflex entstand an den Hauptebenen des Kristalles. Somit entspricht der  $d$ -Wert der zweiten Linie (s. Tabelle II) dem Abstand zwischen einem Natrium- und einem Chlorion. Die sogenannte Gitterkonstante  $a$ , die der Kantenlänge der Gitterzelle entspricht, beträgt somit  $2 \cdot 2,814 = 5,628 \text{ Å}$ . Die Flächendiagonale wird von vier Gitterebenen geschnitten. Der Abstand derselben beträgt  $\frac{a}{2 \cdot \sqrt{2}} = 1,990 \text{ Å}$ . Diesen Wert findet man mit guter Übereinstimmung in der Tabelle II

(Linie Nr. 3). Die Raumdiagonale führt durch sechs Gitterebenen. Nach der Formel  $\frac{a}{2 \cdot \sqrt{3}}$  erhält man einen Wert von  $1,625 \text{ Å}$ , der der fünften Linie des Diagrammes entspricht. Bei der sechsten Linie handelt es sich um eine Interferenz 2. Ordnung des intensivsten Reflexes. Dieser Wert ist dementsprechend halb so gross. Die übrigen Linien sind Reflexe, die an andern Ebenen entstanden sind.

Mit einer Röntgenaufnahme von einem einfachen Substanzgemisch gelingt es, die mengenmässigen Anteile der einzelnen Komponenten ungefähr zu schätzen. Genauere Ergebnisse erzielt man jedoch mit der photometrischen Ausmessung einiger Linien. Diese Methode bedingt, dass man vorher Vergleichsaufnahmen ausmisst, die man sich von entsprechenden

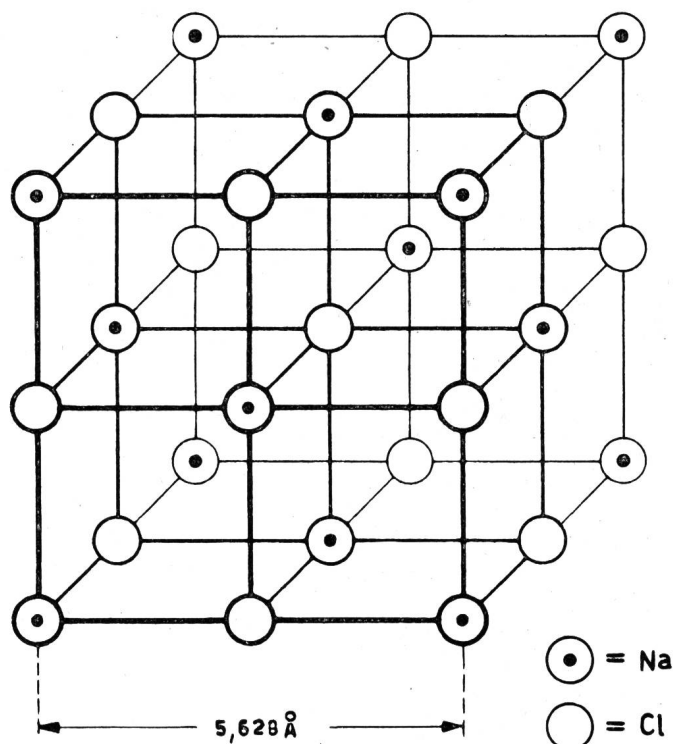


Fig. 16. Gitterzelle von Natriumchlorid

Gemischen mit wechselnder Zusammensetzung anfertigt. Verglichen mit chemischen und andern physikalischen Verfahren (wie z. B. der Emissionsspektroskopie) müssen diese Methoden als unempfindlich bezeichnet werden. Es gelingt zum Beispiel nicht, in einem Gemisch eine Komponente nachzuweisen, die in sehr kleinen Mengen vorliegt. Die Grenze der Nachweisbarkeit hängt von der Art des Untersuchungsmaterials ab. Von einer gut und geometrisch einfach kristallisierten Substanz, die entsprechend intensive Reflexe liefert, können in einem Gemisch noch wenige Prozente festgestellt werden. Kompliziert kristallisierte und schlecht streuende Substanzen (z. B. organische Verbindungen) ergeben oft nur in Konzentrationen von 20...30 % sichtbare Reflexe. Die niedere Empfindlichkeit der röntgenographischen

Methoden kann sich oft nachteilig auswirken. In vielen Fällen ist sie jedoch als Vorteil zu werten, nämlich überall dort, wo es erwünscht ist, dass nur die wesentlichsten Anteile erfasst werden und nicht noch die in kleinen Mengen vorliegenden Verunreinigungen (z. B. bei der Untersuchung von Mineralien, Korrosionsprodukten usw.).

### 7. Weitere Anwendungsmöglichkeiten

Beim Rückstrahlverfahren werden nur die Interferenzen mit grossen Beugungswinkeln (die sogenannten letzten Linien) aufgenommen. Da in diesem Falle das zu prüfende Material vom Röntgenlicht nicht durchstrahlt wird, gelingt es, Untersuchungen an der Oberfläche grösserer Prüfobjekte durchzuführen. Mit einer halbzyklindrischen Kammer erhält man das halbe Interferenzbild einer *Debye-Scherrer*-Aufnahme. Bei der Flachkammer, die als *Laue*-Kammer mit um-

sich das Rückstrahlverfahren nur in den wenigsten Fällen. Meistens ist der Belag viel zu dünn, so dass auf der Aufnahme nur die Interferenzen des darunterliegenden Stoffes abgebildet werden. Es werden bessere Ergebnisse erzielt, wenn man den Röntgenstrahl streifend auf die schief gestellte Fläche des Prüfobjektes richtet. Dadurch wird die Oberflächenschicht auf einer viel grösseren Strecke vom Röntgenlicht durchstrahlt. Die Deckschicht ergibt dabei entsprechend intensivere Reflexe als beim Rückstrahlverfahren. Zudem reflektieren auch die grossen Ebenenabstände, so dass mit einer Kammer, die prinzipiell gleich gebaut ist wie diejenige nach *Debye-Scherrer*, fast alle Linien erfasst werden. Trotz den Vorteilen gegenüber dem Rückstrahlverfahren sind die Anwendungsmöglichkeiten der streifenden Methode beschränkt. Sehr dünne Deckschichten lassen sich nicht untersuchen. In diesen Fällen wendet man

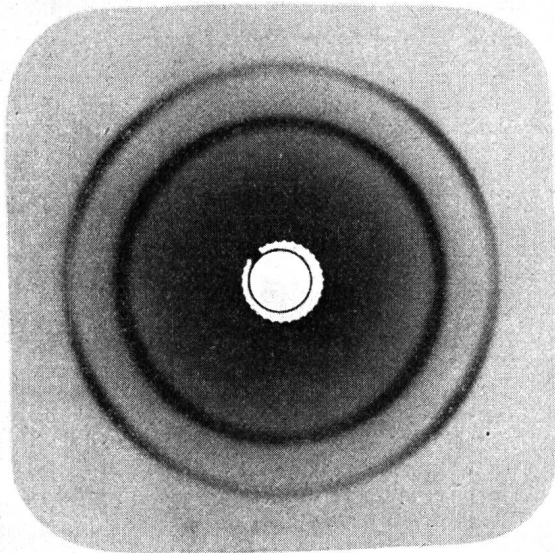


Fig. 17. Rückstrahlaufnahme von gewalztem Kupferblech

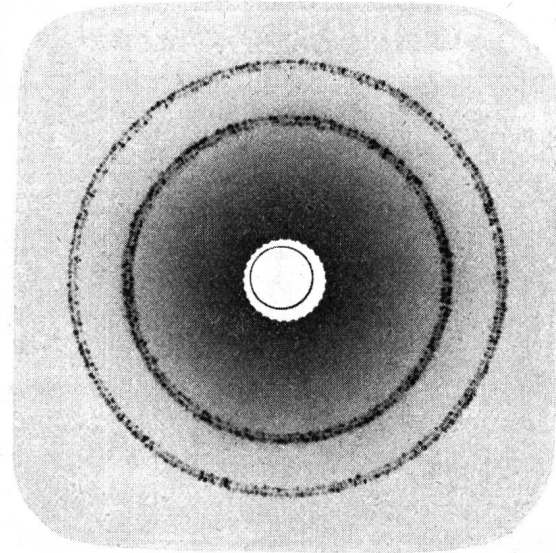


Fig. 18. Rückstrahlaufnahme von geglühtem Kupferblech

gekehrtem Strahleneintritt aufgefasst werden kann, wird mit Planfilmen gearbeitet. Das Rückstrahlverfahren dient vor allem zur Untersuchung metallischer Werkstoffe. Figur 17 zeigt eine Planfilm-Aufnahme an einem gewalzten Kupferblech. Die Interferenzringe sind längs ihres Umfanges nicht überall gleich stark geschwärzt. Die Kristallite bevorzugen bestimmte Lagen, was auf eine mechanische Bearbeitung hinweist. In unserem Falle spricht man von einer Walztextur. Die Figur 18 erhielt man mit einem geglühten Kupferblech. Hier bestehen die Ringe aus einzelnen Schwärzungspunkten. Diese Aufnahme zeigt, dass das Material grob kristallisiert ist.

Rückstrahlaufnahmen geben Aufschluss über den Aufbau der obersten Schicht. Zur Untersuchung einer Deckschicht, zum Beispiel eines Korrosionsproduktes auf einer metallischen Unterlage, eignet

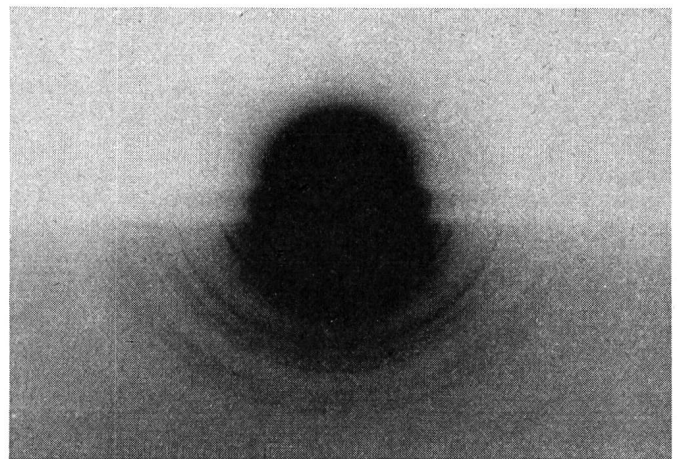


Fig. 19. Streifende Elektronenbeugungsaufnahme von rotem Bleioxyd auf Blei

mit Erfolg die streifende Methode im Elektronen-Diffraktographen an. Hier wird das sehr geringe Eindringungsvermögen der Elektronenstrahlen ausgenutzt, die wegen ihrer Wellennatur nach denselben Gesetzmässigkeiten wie die Röntgenstrahlen ebenfalls Interferenzen ergeben. Man arbeitet lediglich mit bedeutend kürzeren Wellenlängen (unter 0,1 Å). Die Figur 19 zeigt ein Elektronenbeugungsdiagramm einer Bleioxydschicht auf metallischem Blei. Obwohl es sich um eine sehr dünne Schicht gehandelt hat, sind keine Interferenzen des Grundmetalles zu erkennen.

Abschliessend sei noch erwähnt, dass die meisten der hier beschriebenen Methoden in unserem chemischen Laboratorium zur Identifizierung natürlicher und künstlicher Korrosionsprodukte, zur Untersuchung von Deckschichten, für metallographische Ar-

beiten und für andere chemische Probleme mit Erfolg angewandt worden sind.

Diese Verfahren sind, wie alle andern analytischen Methoden, mit bestimmten Mängeln behaftet und können daher nur unter gewissen Voraussetzungen benützt werden. Trotzdem ist heute die Feinstruktur-Röntgenographie aus dem modernen chemischen Laboratorium kaum mehr wegzudenken.

#### Bibliographie

- R. Glockner.* Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin, 1949.  
*E. Brandenberger.* Röntgenographisch-analytische Chemie. Basel, 1945.  
*Bijvoet, Kolkmeijer und Gillavry.* Röntgenanalyse von Kristallen. Berlin, 1940.  
*F. Trey und W. Legat.* Einführung in die Untersuchung der Kristallgitter mit Röntgenstrahlen. Wien, 1954.

## Verschiedenes - Divers - Notizie varie

Bestand der Radio- und Drahtspruchhörer sowie der Fernsehteilnehmer Ende Dezember 1956  
 Effectif des auditeurs de radiodiffusion et de diffusion par fil ainsi que des téléspectateurs fin décembre 1956

Telephondirektionen Directions des téléphones	Radiohörer Auditeurs de radio	Drahtspruch Diffusion par fil		Total	Zu- oder Abnahme im Dezember Augmentation ou diminution en décembre	Fernsehteilnehmer Téléspectateurs	
		am Telephon au téléphone	Rediffusion			Bestand Effectif	+ / - im Dez. en déc.
Basel .....	71 508	29 996	9 982	111 486	+ 600	1 431	+ 62
Bellinzona .....	34 870	6 403	—	41 273	+ 254	2 016	+ 88
Bern .....	64 701	29 329	5 399	99 429	+ 385	1 171	+ 52
Biel .....	59 977	12 917	4 872	77 766	—	1 275	+ 64
Chur .....	23 396	11 497	—	34 893	+ 97	52	— 1
Fribourg .....	27 668	1 884	—	29 552	+ 75	471	+ 28
Genève .....	60 686	13 084	—	73 770	— 49	1 750	+ 134
Lausanne .....	80 440	17 494	5 953	103 887	+ 516	1 922	+ 109
Luzern .....	64 843	13 703	—	78 546	+ 244	801	+ 24
Neuchâtel .....	38 602	8 806	—	47 408	— 9	717	+ 28
Olten .....	69 475	6 515	—	75 990	+ 185	878	+ 25
Rapperswil .....	39 991	5 042	—	45 033	+ 56	532	+ 18
St. Gallen .....	84 532	14 767	3 611	102 910	+ 346	1 072	+ 77
Sion .....	20 362	4 379	—	24 741	+ 82	36	+ 1
Thun .....	27 640	7 849	—	35 489	+ 147	153	+ 2
Winterthur .....	54 341	7 270	—	61 611	+ 355	783	+ 35
Zürich .....	158 312	47 779	17 949	224 040	+ 1147	4 911	+ 262
Total .....	981 344	238 714 <sup>1</sup>	47 766 <sup>1</sup>	1 267 824 <sup>2</sup>	+ 4431	19 971	+ 1008
Zu- oder Abnahme im Dezember .....	+ 1 766	+ 2 542	+ 123	+ 4 431	—	+ 1 008	—
Zu- oder Abnahme seit 1. Januar 1956 .....	+ 12 313	+ 24 211	— 1 775	+ 34 749	—	+ 9 464	—

<sup>1</sup>) In diesen Zahlen sind die Hörer inbegriffen, welche die Rundspruchdarbietungen sowohl per Draht als auch drahtlos empfangen.  
 Dans ces chiffres sont compris les auditeurs qui ont la possibilité de recevoir par radio et par fil.

<sup>2</sup>) nicht inbegriffen 4630 Gratiskonzessionen.  
 non compris concessions gratuites.