

UNTERSUCHUNGEN ZUR QUANTITATIVEN BESTIMMUNG
DER PHASEN MIT HILFE VON RÖNTGENSTRAHLEN

Für die quantitative Bestimmung der Phasen mit Hilfe von Röntgenstrahlen gibt es drei Verfahren, deren theoretische Grundlagen sowie deren Grenzen v. Engelhardt 1955 und 1959 ausführlich behandelte.

1. Es wird nur das relative Mengenverhältnis zweier Phasen bestimmt:

$$x_a : y_b = \frac{I_{al}}{I_{by}} \cdot C_{ab} \quad \text{wobei} \quad C_{ab} = \frac{\mu_b^x}{\mu_a^x} \cdot \frac{I_{bl}}{I_{al}}$$

2. Es wird eine Eichsubstanz zugemischt und die gemessene Intensität auf diese bezogen:

$$x_a = \frac{I_{al}}{I_{zs}} \cdot C_s \quad \text{wobei} \quad C_s = z_s \cdot \frac{\mu_s^x}{\mu_a^x} \cdot \frac{I_{sl}}{I_{al}}$$

3. Man bestimmt jede Komponente eines Gemisches einzeln gemäss:

$$x_a = \frac{I_{ax}}{I_{al}} \cdot \frac{\mu_m^x}{\mu_a^x}$$

In den verschiedenen Formeln bedeuten:

- $x_a, y_b, z_s \dots$ Gehalt an den Komponenten x, y, z;
- $I_{al}, I_{bl}, I_{sl} \dots$ Intensität der reinen Komponente a, b, s;
- $I_{ax}, I_{by}, I_{zs} \dots$ Intensität der Komponente a, b, s in Gemisch;
- $\mu_a^x, \mu_b^x, \mu_s^x \dots$ Massenschwächungskoeffizient der reinen Komponente;
- $\mu_m^x \dots$ Massenschwächungskoeffizient der gesamten Mischung.

Andere Verfahren, wie das der «multiple ratio analysis» von Brentano 1949 oder das der «interfering lines» von Copeland und Bragg 1958 sind nur Variaten der Verfahren 1) und 2).

Wie aus den Formeln ersichtlich ist, ist in jedem Falle die sichere Kenntnis der exakten Intensität wenigstens einer reinen Substanz notwendig. v. Engelhardt hatte schon 1955 auf die Wichtigkeit und Schwierigkeit gerade dieser Frage hingewiesen.

In der vorliegenden Untersuchung sollte nun festgestellt werden, welche Fehler durch die Wahl der Bezugssubstanz, durch den Druck bei der Präparatherstellung sowie durch die Korngrösse des untersuchten Präparates auftreten können.

1. Wahl der Vergleichssubstanz.

Der Idealfall, vor allem beim Verfahren 3), wäre, wenn man aus dem zu untersuchenden Gemisch die zu bestimmende Substanz isolieren könnte und diese selbst als Bezugssubstanz verwenden könnte. Das wird im allgemeinen unmöglich sein. Man muss also versuchen, eine möglichst identische Substanz als Vergleich zu nehmen. 1959 zeigten v. Engelhardt und Haussühl, dass beim Kalifeldspat sehr beträchtliche Unterschiede in der Intensität auftreten, wenn Kalifeldspat verschiedener Provenienz verglichen wird. Man könnte aber in diesem Falle einwenden, dass das als «Kalifeldspat» bezeichnete Mineral im allgemeinen ein Alkalifeldspat, wenn nicht gar Rhombenfeldspat ist, sodass Variationen in der chemischen Zusammensetzung durchaus möglich, wenn nicht gar wahrscheinlich sind. Damit wäre aber die Voraussetzung zur Wahl der Vergleichssubstanz, nämlich die chemische Identität, nicht gegeben.

Um einen Ueberblick darüber zu bekommen, ob auch chemisch in etwa identische Substanzen Unterschiede in ihrer Röntgenintensität haben können, wurden 7 Calcite verschiedener Fundpunkte untersucht. Alle wurden auf eine Körnung gebracht, dass die untersuchte Probe ohne Rückstand ein 20 my-Sieb passierte. Optisch waren sie im Rahmen der Genauigkeit einer Bestimmung der Brechungsquotienten nach der Immersionsmethode identisch. Alle, ausser dem CaCO_3 p.A. nach Smith, waren hydrothermale Bildungen, die nur das Rhomboeder als Kristallfläche zeigten. In Dicken unter 1 cm waren die Spaltstücke wasserklar durchsichtig. Eine qualitative chemische Untersuchung

zeigte, dass sie zu mehr als 99% aus CaCO_3 bestehen und keinerlei nichtkarbonatische Verunreinigungen enthalten.

In der folgenden Tabelle sind die gemessenen Intensitäten sowie die Intensitätsverhältnisse zusammengestellt. Die Indizierung wurde der ASTM-Kartei entnommen. Bei der dort gewählten Elementarzelle ist der Reflex (104) vom Spaltrhomboeder herrührend, hexagonale Indizierung ($10\bar{1}1$).

TABELLE 1

*Röntgenintensitäten verschiedener Calcite gemessen in cm^2
sowie Intensitäts-verhältnisse.*

Fundort	(104)	(113)	(202)	$\frac{(104)}{(113)}$	$\frac{(104)}{(202)}$	$\frac{(113)}{(202)}$
Kobelwies	12,97	4,3	4,07	6,03	6,37	1,06
Andreasberg	12,27	4,06	3,37	6,04	7,28	1,20
Fassa	12,67	4,17	3,77	6,03	6,72	1,10
Island	12,4	4,4	3,97	5,64	6,24	1,11
Auerbach	12,1	4,53	3,9	5,34	6,21	1,16
Sechshelden	11,23	4,2	3,66	5,35	6,12	1,14
CaCO_3 p. A.	9,56	4,43	3,86	4,32	4,94	1,14
Diff. max.	3,41 (1,74)	0,47	0,70			
Diff. max. %	26,1 (13,4)	10,4	17,2			

Die Aufnahmen wurden, wie alle anderen auch in dieser Untersuchung, an einer Müller-Mikro-111 mit Geiger-Müller-Zählrohr PW 1962 aufgenommen und mit einem Philips-Diffraktometer Typ PW 1051 registriert. Die Goniometergeschwindigkeit betrug einheitlich $\frac{1}{4}$ ° je Minute, der Papiervorschub 400 mm/h. Als Zeitkonstante wurde 16 gewählt, als Mittelwert (scaling ratio) 4,8 oder 16. Die Auswertung der Registrierkurven erfolgte mit einem Planimeter beziehungsweise einem Plexiglas-Massstab, der es gestattete, 0,2 mm abzuschätzen.

Die Tabelle zeigt, dass die von v. Engelhardt und Haussühl 1959 für Kalifeldspat festgestellten Differenzen in etwa auch bei sehr reinen und chemisch praktisch identischen Calcit auftreten. Der Wert für die

Intensität des Reflexes (104) beim CaCO_3 p.A. deutet darauf hin, dass die Bildungsbedingungen, genauer in diesem speziellen Fall die Teilchenform, auf die Intensität der Reflexe einen wesentlichen Einfluss hat. Darüber wird in einer späteren Arbeit noch ausführlich zu berichten sein. In Klammern gesetzt sind beim Reflex (104) die Werte, die bei Ausserachtlassung des Wertes für CaCO_3 p.A. für die Differenz der Extremwerte der Intensitäten resultieren.

Erwähnt sei noch, dass der maximale Unterschied in den d-Werten der untersuchten Calcite $0,005 \text{ \AA}$ betrug und dass die Extremwerte der d-Werte nicht Extremwerten der Intensitäten entsprechen.

Bei der Betrachtung der Verhältnisse der Intensitäten fällt auf, dass beim Verhältnis (104) : (113) deutlich drei Gruppen unterscheidbar sind. Drei Calcite haben einen Wert von 6,03, drei einen um 5,3 und schliesslich hat CaCO_3 p.A. einen Wert von 4,3. Bei der mikroskopischen Untersuchung der Präparate ist der Grund deutlich zu erkennen: Die erste Gruppe zeigt im Streupräparat überwiegend das Rhomboeder (104). Die zweite Gruppe lässt es nur untergeordnet erkennen und beim CaCO_3 p.A. sind nur nicht von Kristallflächen begrenzte Teilchen zu erkennen. Für die theoretische Deutung dieser Tatsache sei auf die Ueberlegungen von Correns und v. Engelhardt 1941 hingewiesen.

Die Feststellung v. Engelhardts 1955, dass nicht immer die stärkste Linie auch die für eine quantitative Bestimmung geeignetste zu sein braucht, findet in den gefundenen Zahlen ihre Bestätigung. Die beste Reproduzierbarkeit zeigt der Reflex (113), bei welchem die maximale Abweichung vom Mittel nur 5% beträgt, während der stärkste Reflex (104) eine nahezu dreimal so grosse Abweichung aufweist.

2. Einfluss des Druckes bei der Präparatherstellung.

Vielfach findet man die Auffassung, dass eine merkliche Intensitätssteigerung dadurch zu erreichen wäre, dass man das Präparat unter hohen Drucken anfertigt. Damit soll eine grössere Packungsdichte erreicht werden. Es wurden auf einer Presse aus Quarz, Korngrösse 5-10 my, Presslinge hergestellt. Diese Presslinge wurden dann auf den Präparatträger des Goniometers gebracht und die Intensitäten gemessen.

Man sieht beim Reflex (100) mit hohem Druck eine deutliche Zunahme der Intensität. Beim Reflex (101) aber ist die Zunahme nur

sehr gering, wahrscheinlich im Rahmen der durch die Präparations-
 technik bedingten schlechteren Messgenauigkeit und der Reflex (112)
 bleibt in seiner Intensität unverändert.

TABELLE 2

Intensität gemessen in cm² und Verhältnis der Intensitäten.

Druck in kg/cm ²	(100)	(101)	(112)	$\frac{(101)}{(112)}$	$\frac{(101)}{(100)}$	$\frac{(100)}{(112)}$
ca. 100 kg	5,6	12,5	3,7	6,77	4,49	1,52
2550 kg	5,6	13,1	3,9	6,69	4,70	1,43
5100 kg	6,5	12,8	3,8	6,75	3,95	1,70

Als Indizierung wurde die in der ASTM-Kartei angegebene gewählt.

Versuche, die Druckabhängigkeit der gemessenen Intensität beim
 Calcit zu untersuchen, schlugen fehl, da die Reproduzierbarkeit extrem
 schlecht war. Das scheint, mit den für Quarz gefundenen Tatsachen
 zusammen, darauf hinzudeuten, dass eine Intensitätssteigerung bei der
 Anwendung höherer Drucke nur dadurch bedingt ist, dass auch sonst
 nicht zur Textur neigende Substanzen eine solche annehmen.

3. Einfluss der Korngrösse.

Ueber den Einfluss der Korngrösse auf die Bestimmung der Pha-
 sen mittels Röntgenstrahlen hat vor allem Brindley 1945 gearbeitet.
 Seine Ueberlegungen beziehen sich auf Zweiphasengemische. Werden
 seine Formeln angewandt, die eine Korrektur der gefundenen Inten-
 sität auf die « wahre » ermöglichen, so zeigt es sich, dass infolge des
 gleichen Massenschwächungskoeffizienten von Substanz und Verdün-
 nungsmittel im vorliegenden Falle eine Abhängigkeit der Intensität von
 der Korngrösse nicht eintreten sollte, es sei denn, man betrachtet die
 Luft als Verdünnungsmittel.

Es wurden nach der Methode von Atterberg aus Calcit von Auer-
 bach und Bergkristall von St. Gotthard verschiedene Körnungen her-
 gestellt. Jede gewonnene Körnung wurde noch zweimal einer Trennung
 nach Atterberg unterworfen und die Fraktionen unter dem Mikroskop

vermessen. Es zeigte sich, dass die Fraktionen zu mehr als 95% innerhalb der angegebenen Grenzkorngrößen lagen. Wegen der zum Teil unregelmässigen Gestalt der Körner in beiden Fällen lässt sich aber nicht mit Sicherheit sagen, ob die Berechnung des Äquivalentdurchmessers genau ist. Die mikroskopische Messung erlaubt nur das

TABELLE 3

*Gemessene Intensitäten.*1. Spalte als Höhe in cm - 2. Spalte als Fläche in cm²

Q u a r z						
Durchmesser in 10 ⁻⁴ cm	(100)		(101)		(112)	
	0 - 2	6,9	4,2	14,9	10,2	3,3
2 - 4	7,9	5,0	17,3	11,6	4,0	3,2
4 - 5	9,7	5,7	19,3	11,7	4,8	3,5
5 - 10	10,0	5,6	21,2	12,5	5,2	3,7
10 - 20	10,2	5,5	19,9	11,6	5,5	3,8
20 - 30	9,5	5,3	16,1	9,1	4,8	3,5
30 - 40	7,3	4,5	12,9	6,2	3,7	2,9
40 - 50	5,7	3,8	9,2	6,0	2,7	2,3

C a l c i t						
Durchmesser in 10 ⁻⁴ cm	(104)		(113)		(202)	
	0 - 2	17,7	12,0	5,8	4,5	4,9
2 - 4	20,6	13,5	6,1	4,4	5,1	3,8
4 - 5	20,6	12,6	6,3	4,4	5,2	3,5
5 - 10	20,2	11,8	6,3	4,3	5,2	3,5
10 - 20	18,3	10,6	6,8	4,2	5,5	3,5
20 - 30	17,4	9,6	6,3	4,2	5,0	3,1
30 - 40	17,0	9,6	6,7	4,3	4,8	2,9
40 - 50	16,1	9,1	5,2	3,2	3,8	2,3

Vermessen zweier Dimensionen, die dritte, in Richtung des Strahlenganges, entzieht sich einer genauen Messung. Dieser Fehler bedingt, dass der genaue Aequivalentdurchmesser aus geometrischen Gründen kleiner sein dürfte, als angegeben. Mit dieser Einschränkung ist die Angabe des Aequivalentdurchmessers, wie er bei der graphischen Darstellung der Ergebnisse verwendet wurde, zu werten.

Alle Intensitätsmessungen wurden mindestens dreimal wiederholt, gewöhnlich sechsmal. Bei schlechter Uebereinstimmung wurden bis zu 12 Messungen durchgeführt, bei der Mittelwertbildung aber, ausser wenn sich ein Messfehler direkt nachweisen liess, kein Wert unberücksichtigt gelassen. So lange keine exakte und auch richtige Theorie über die Abhängigkeit der Intensität von der Korngrösse bei monomineralischen Pulvern besteht, sind alle gefundenen Werte gleich wahrscheinlich. Zu dieser Theorie Zahlenwerte zu liefern, war auch Zweck dieser Untersuchung.

TABELLE 4

Verhältnis der Intensitäten.

Durchmesser in 10^{-4} cm	Quarz			Calcit		
	$\frac{(101)}{(112)}$	$\frac{(101)}{(100)}$	$\frac{(100)}{(112)}$	$\frac{(104)}{(113)}$	$\frac{(104)}{(202)}$	$\frac{(113)}{(202)}$
0 - 2	7,92	4,84	1,63	5,21	6,31	1,19
2 - 4	7,34	4,67	1,57	6,07	7,05	1,16
4 - 5	6,80	4,12	1,65	5,77	7,12	1,23
5 - 10	6,77	4,49	1,51	5,48	6,80	1,24
10 - 20	6,09	4,19	1,45	5,08	6,07	1,19
20 - 30	5,24	3,42	1,53	5,30	6,36	1,19
30 - 40	4,82	3,30	1,46	4,49	6,59	1,24
40 - 50	5,27	3,15	1,67	5,74	7,87	1,36

Die beiden Tabellen lassen klar folgende Züge erkennen: Die Intensität erreicht für beide Minerale und für die verschiedenen Reflexe bei verschiedenen Korndurchmessern ein Maximum. Dieses Maximum liegt beim Calcit für den Reflex (113) bei der kleinsten untersuchten Korngrösse, die einem Durchmesser von 1 my entspricht. Der Reflex

(104) und (202) hat sein Maximum bei einem Äquivalentdurchmesser von 3 my. Beim Quarz hat der Reflex (100) bei 4,5 my sein Intensitätsmaximum, der Reflex (101) bei 7,5 my und (112) bei 15 my. Diese Verhältnisse gehen aus der folgenden Tabelle 5 und aus den Diagrammen 1 und 2 anschaulich hervor.

TABELLE 5
Relative Intensitäten.

$$I_{\max} = 100$$

Calcit						
Durchmesser in 10^{-4} cm	(104)		(113)		(202)	
	cm	cm ²	cm	cm ²	cm	cm ²
0 - 2	85,9	89,2	84,8	100,0	88,8	99,5
2 - 4	99,8	100,0	89,6	97,6	93,9	100,0
4 - 5	100,0	93,7	92,7	96,3	94,5	92,6
5 - 10	98,0	87,6	93,2	94,9	94,5	90,5
10 - 20	88,8	78,7	100,0	92,0	100,0	91,1
20 - 30	84,4	73,1	92,7	91,5	91,8	80,9
30 - 40	83,7	71,9	99,1	94,2	87,5	76,6
40 - 50	78,0	67,8	76,6	70,2	69,4	60,7

Quarz						
	(100)		(101)		(112)	
	cm	cm ²	cm	cm ²	cm	cm ²
0 - 2	67,2	74,0	70,1	81,6	57,6	67,8
2 - 4	76,1	86,8	81,4	92,3	72,1	82,9
4 - 5	95,5	100,0	90,9	93,6	86,2	90,8
5 - 10	97,6	97,9	100,0	100,0	93,3	97,4
10 - 20	100,0	96,8	93,8	92,3	100,0	100,0
20 - 30	92,9	93,3	75,9	72,4	87,3	91,6
30 - 40	71,1	75,1	60,9	49,1	67,9	77,1
40 - 50	56,0	66,6	43,2	47,9	49,5	59,7

Diagramm 1.

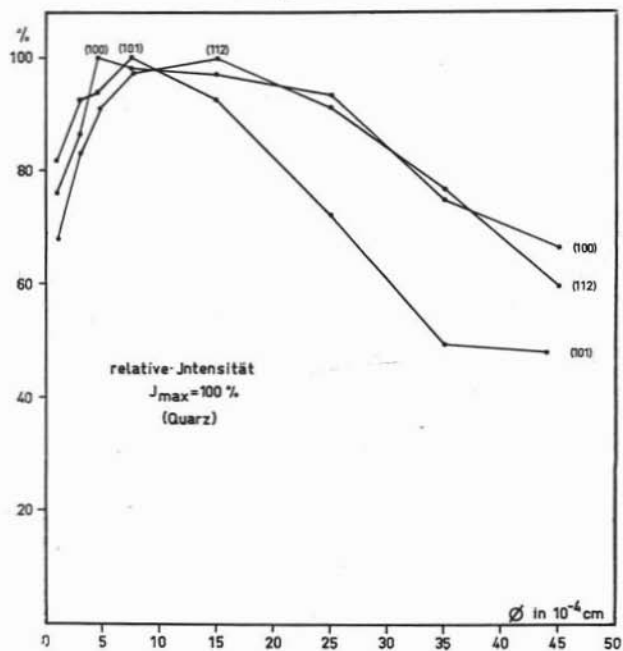
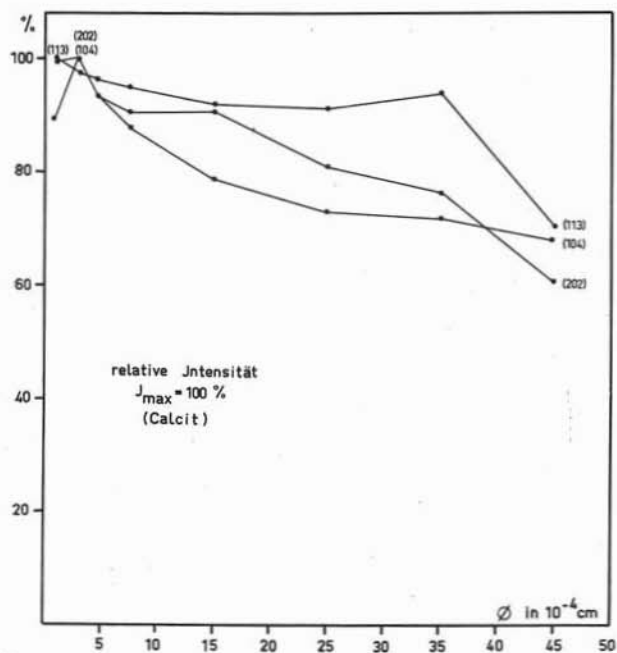


Diagramm 2.



Die Zusammenstellungen zeigen, dass die maximale Intensität gemessen als Höhe des Reflexes und gemessen als gesamte Fläche, wie zu erwarten, nicht zusammenfallen. Die Tatsache, dass bei Calcit, der einen Massenschwächungskoeffizienten von 70 hat, die maximalen Intensitäten bei wesentlich kleineren Korngrößen liegen, als beim Quarz mit einem Massenschwächungskoeffizienten von 35, deutet darauf hin, dass dieser für die Lage des Intensitätsmaximums wesentlich ist. Setzt man nun, einem Vorschlag v. Engelhardts folgend, voraus, dass immer nur der Anteil des Kornes zu Intensität beiträgt, in dem die eindringenden Röntgenstrahlen durch die Massenschwächung noch nicht vernichtet sind, so kann man aus den gegebenen Zahlen ungefähr die dadurch zu erwartende Schwächung mit der Korngröße ausrechnen.

Wird diese Berechnung durchgeführt, so zeigt es sich, dass eine qualitative Deutung des Effektes auf diesem Wege durchaus möglich ist. Im Falle des Quarzes ist beim Reflex (112) die nach dieser Berechnung die maximale Intensität liefernde Körnung mit 11,2 my zu errechnen, gegenüber dem gefundenen Wert von 15 my. Beim Calcit hingegen ist der so gefundene Wert wenig befriedigend.

In diesem Zusammenhange sei nochmals auf die Arbeit von Brindley 1945 hingewiesen. Wenn auch seine Ueberlegungen streng nur für binäre Mischungen gelten, so kann man doch aus seiner Arbeit den Korndurchmesser abschätzen, der die « wahre » Intensität liefern sollte. Entsprechend seiner Einteilung nach $\mu \cdot d$ würde Quarz bis 1,1 my, Calcit bis 0,5 my als fein anzusprechen sind und müsste die maximale Intensität liefern. In keinem der untersuchten Fälle ist dies aber in diesem Bereich der Fall. Quarz bis 11 my, Calcit bis 5 my Durchmesser entspricht dann einem mittleren Pulver, für das eine Korrektur auf die « wahre » Intensität möglich ist. Für Calcit entspricht dieser Bereich dem der maximalen Intensität. Bei Quarz wird erst im « groben » Bereich von 11-111 my, wenn $\mu \cdot d = 0,1 - 1$ ist, die maximale Intensität erreicht. Die maximale Intensität wird ausnahmslos erst bei Korngrößen erreicht, bei denen nach Brindley eine merkliche bis starke Schwächung auftreten sollte. Von dieser Seite her ist also eine quantitative Klärung kaum zu erwarten. Qualitativ stimmt seine Ueberlegung hier aber insofern, als die Abnahme der Intensitäten bei grösserem Massenschwächungskoeffizienten früher einsetzt, als bei kleinem.

Während man den Abfall der Intensität nach grösseren Korngrößen hin durchaus plausibel machen kann — es kommt noch dazu, dass

bei grösseren Korngrössen weniger Körnchen in Reflexionsstellung kommen- bereitet der nach kleineren Korngrössen hin Schwierigkeiten. Im Falle des Quarzes nehmen Nagelschmidt, Gordon und Griffin 1952 an, dass durch das Zerkleinern eine röntgenamorphe Oberfläche sich bildet, die wohl zur Absorption, nicht aber zu Intensität beiträgt.

Es wurde daher Quarz mit Flusssäure derart behandelt, dass nach der Einwage an HF genau die Hälfte des eingebrachten Quarzes gelöst werden sollte. Diese Bedingung wurde gewählt um zu sichern, dass der leichter lösliche amorphe « Quarz » völlig aufgelöst wurde und der kristallisierte, der schwerer löslich ist, nicht angegriffen wurde.

Die folgende Tabelle 6 zeigt, dass durch die Flusssäurebehandlung eine wesentliche Steigerung der Intensität sämtlicher drei gemessener Feflexe auftritt. Der Abfall der Intensitäten nach kleineren Korngrössen hin bleibt aber auch hier bestehen. Die maximale Intensität wird bei (100) bei dem mittleren Korndurchmesser 4,5 my, bei (101) und (112) bei 3 my erreicht. Dabei ist aber zu bemerken, dass in diesem Falle die Angabe des Aequivalentdurchmessers sehr ungenau ist.

TABELLE 6

*Intensität gemessen in cm² und Verhältnis der Intensitäten.
Quarz, mit HF behandelt*

Durchmesser in 10 ⁻⁴ cm	(100)	(101)	(112)	$\frac{(101)}{(112)}$	$\frac{(101)}{(100)}$	$\frac{(100)}{(112)}$
0 - 2	6,0	13,8	4,4	6,20	4,58	1,35
2 - 4	7,4	15,8	4,6	6,82	4,29	1,58
4 - 5	7,9	14,1	4,6	6,10	3,59	1,69
5 - 10	6,3	9,3	4,2	4,46	2,95	1,51

Es zeigt sich also, dass für die Abnahme der Intensität bei kleinen Korngrössen nicht nur eine amorphe Oberflächenschicht verantwortlich ist. Das war auch nach dem Befund beim Calcit zu erwarten, bei welchem eine amorphe Modifikation nicht bekannt ist.

Schliesslich besteht noch grundsätzlich die Möglichkeit, dass eine verschiedene Packungsdichte an den Intensitätsunterschieden schuld ist, obzwar dies nach den Untersuchungen über den Einfluss des Druckes auf die Intensitäten nicht zu erwarten war. Es wurde daher so-

wohl beim Calcit als auch beim Quarz die Porosität der Probe derart bestimmt, dass nach Messung des Volumens des Präparatehalters die untersuchte Probe ausgewogen und so die Porosität bestimmt wurde.

TABELLE 7

$$\text{Porosität} = V_p/V_f + V_p \text{ in } \%$$

Durchmesser in 10^{-4} cm	Calcit	Quarz
0 - 2	56,4	66,1
2 - 4	50,3	61,1
4 - 5	50,0	57,2
5 - 10	49,2	55,5
10 - 20	46,1	54,7
20 - 30	48,6	58,0
30 - 40	47,2	59,1
40 - 50	44,4	53,0

Es zeigt sich, dass es wohl nicht gelang, immer eine völlig gleiche Packungsdichte zu erreichen, dass aber die Variationen in der Porosität keinen Zusammenhang mit der gemessenen Intensität erkennen lassen.

Damit fällt auch diese Möglichkeit zur Erklärung des Intensitätsabfalles bei kleinen Korngrößen fort. Da es sich bei den untersuchten Korngrößen um Dimensionen handelt, bei denen eine Störung des Gitters noch ausgeschlossen werden kann, scheint die plausibelste Erklärung die einer Dispersion der Röntgenstrahlen zu sein.

Es sei noch erwähnt, dass nach J. Bouman 1949, welcher auch die vorgenannte Möglichkeit diskutiert, noch die Sekundärextinktion zu berücksichtigen wäre. Diese ist um so kleiner, je mehr sich das Pulver einem idealen Mosaikkristall nähert, käme also nur für den Abfall der Intensität nach grösseren Korngrößen hin in Frage, während die Dispersion nach kleineren Teilchen hin zu einer stärkeren Schwächung der eingestrahnten Intensität führt.

Interessant ist es auch, das Verhältnis der Intensitäten zu beachten. Grundsätzlich müsste dieses konstant und unabhängig von der Korngröße sein. Es sei hier zunächst nur festgestellt, dass für die Aenderung der Intensitätsverhältnisse nicht die Grösse der Körnchen massgeb-

lich ist, sondern ihre Gestalt. Das ergab der mikroskopische Vergleich der verschiedenen Körnungen. Da die statistische Auswertung sehr zeitraubend ist, soll sie einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben. Die theoretischen Ueberlegungen hierzu sind bei Correns und v. Engelhardt 1941 zu finden.

Die Aenderung des Intensitätsverhältnisses liesse sich bei Calcit auch mit einer verschieden starken Regelung erklären. Es wurden daher nach der Methode v. Engelhardts Calcitkörnungen im Volumverhältnis 1 : 1 mit Korkmehl feiner als 20 my gemischt und die Intensitäten bestimmt.

TABELLE 8

Gemessene Intensität in cm² und Verhältnis der Intensitäten.

Calcit gemischt mit Kork

Durchmesser in 10 ⁻⁴ cm	(104)	(113)	(202)	$\frac{(104)}{(113)}$	$\frac{(104)}{(202)}$	$\frac{(113)}{(202)}$
0 - 2	11,0	4,8	4,0	4,61	5,50	1,19
2 - 4	12,2	5,1	4,1	4,82	5,90	1,22
4 - 5	10,9	4,7	3,8	4,65	5,72	1,23
5 - 10	10,5	4,6	3,8	4,52	5,46	1,21
10 - 20	11,3	4,8	3,7	4,72	6,13	1,59

Die Tabelle zeigt, dass noch immer eine gewisse, wenn auch geringere Variabilität des Verhältnisses der Intensitäten festzustellen ist. Dieser Befund, und die Tatsache, dass auch beim Quarz, der keinen Textureffekt zeigt, diese Variabilität festgestellt wurde, bestätigt die Annahme v. Engelhardts 1959, dass auch die Form der Teilchen auf die gemessene Intensität Einfluss hat.

4. Die Intensität von definierten Korngrössenmischungen.

Die sehr beträchtlichen Unterschiede der Intensitäten in Abhängigkeit von der Korngrösse liessen es geraten erscheinen, das Verhalten definierter Korngrössenmischungen zu untersuchen. Es wurden aus Quarzmehl der Körnungen 5-10 my und 30-40 my Mischungen hergestellt und die Intensitäten gemessen.

TABELLE 9

Mischungen der Korngrößenklasse $5-10 \cdot 10^{-4}$ cm
und $30-40 \cdot 10^{-4}$ cm von Quarz

Intensitäten gemessen in cm (Höhe) und cm^2 (Fläche).

% der Fraktion $5-10 \cdot 10^{-4}$ cm	(100)		(101)		(112)	
	cm	cm^2	cm	cm^2	cm	cm^2
100	10,0	5,6	21,2	12,5	5,2	3,7
93,1	10,1	5,9	21,3	13,1	5,6	4,0
71,3	9,6	5,3	19,2	11,2	5,7	3,9
49,1	8,9	5,3	15,7	9,6	5,1	3,7
32,5	8,4	4,9	15,4	9,1	5,4	3,8
7,1	7,0	4,6	11,7	8,2	3,8	3,2
0,0	7,3	4,3	12,9	6,2	3,7	2,9

Verhältnis der Intensitäten.

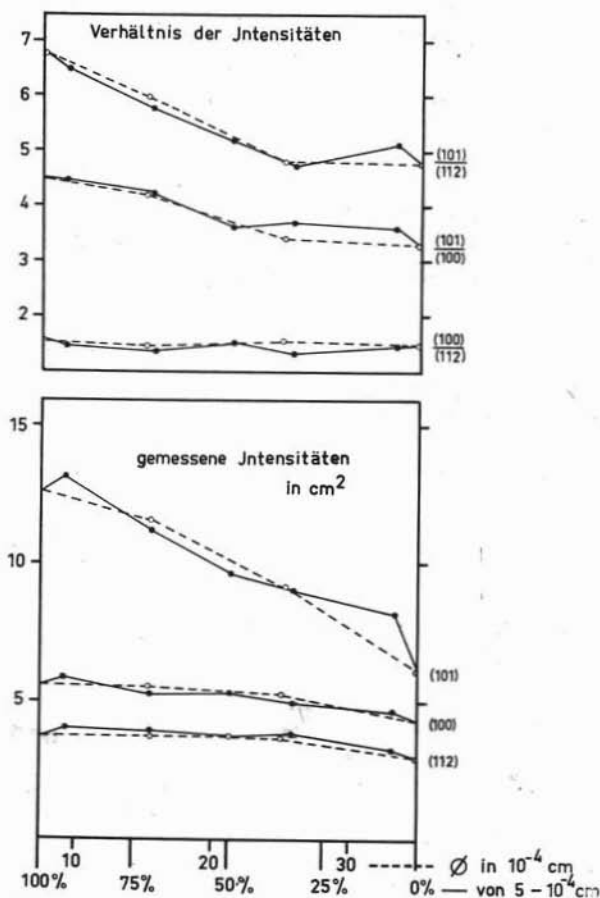
% der Fraktion $5-10 \cdot 10^{-4}$ cm	$\frac{(101)}{(112)}$	$\frac{(101)}{(100)}$	$\frac{(100)}{(112)}$
100	6,77	4,49	1,51
93,1	5,51	4,47	1,45
71,3	4,79	4,21	1,37
49,1	5,23	3,63	1,51
32,5	4,73	3,71	1,29
7,1	5,16	3,57	1,44
0,0	4,82	3,30	1,46

Aus der Tabelle geht klar hervor, dass für die Intensitäten und das Verhältnis der Intensitäten ein lineares Mischungsgesetz gilt: Sowohl die Intensitäten als auch das Verhältnis der Intensitäten verhält sich so, als ob Einkornmischungen vom gewogenen Durchschnittsdurchmesser der Komponenten verwendet werden.

Das geht auch aus dem folgenden Diagramm hervor.

Diagramm 3.

Mischungen der Korngrößenklassen
 $5 \cdot 10^{-4}$ cm und $30 \cdot 40 \cdot 10^{-4}$ cm
 von Quarz



Im Diagramm sind die Messpunkte für die Mischungen durch ausgezogene Linien miteinander verbunden. Dabei wurde jeweils aus dem Mischungsverhältnis der Äquivalentdurchmesser berechnet. Die Messpunkte für die Einkornmischungen sind durch gestrichelte Linien verbunden. Die vorher genannte Regelmässigkeit ist deutlich zu erkennen.

Diese Regelmässigkeit zusammen mit den im vorigen Abschnitt gefundenen relativen Intensitäten zeigt, dass eine optimale Reproduzierbarkeit von der Korngrösse her — die Herstellung von Einkornpräparaten ist für praktische Untersuchungen undurchführbar — am besten mit den von v. Engelhardt und Haussühl 1959 genannten Korngrössenbedingungen: kleiner als 20 my, zu erreichen sind.

Bei der Phasenanalyse eines Gesteins mittels Röntgenstrahlen fällt aber auch noch in's Gewicht, dass diese Bedingungen wohl notwendig, aber nicht hinreichend sind. Uebersichtsversuche zeigten, dass das Mahlverhalten verschiedener Minerale eines Gesteins so unterschiedlich ist, dass eine Korngrössenklassierung derart stattfindet, dass besonders harte Minerale mit schlecht ausgeprägter Spaltbarkeit auch nach den Durchgang durch das 20 my Sieb einen wesentlich grösseren Korndurchmesser haben, als weiche oder in mehreren Richtungen gut spaltbare.

Es freut mich, meinem Institutsdirektor, Herrn Prof. von Engelhardt, für sein anregendes Interesse zu danken, das er dieser Untersuchung entgegenbrachte.

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität. Tübingen, November 1959.

LITERATURHINWEISE

- BRENTANO J. C. M., *J. Appl. Phys.* 20, 1215-1221, 1949.
 COPELAND L. E. & BRAGG R. H., *Anal. Chem.* 30, 1958, 196-201.
 CORRENS C. W. & v. ENGELHARDT W., *Nachr. Ak. d. Wiss. Göttingen, math.-phys.-Kl.*, 1941, 131-137.
 ENGELHARDT W. v., *Z. Krist.*, 106, 430-459, 1955.
 ENGELHARDT W. v., *Geol. Fören. Förh.* 81, 374-388, 1959 (hier weitere Literaturangaben).
 ENGELHARDT W. v. & HAUSSÜHL S., *Chem. d. Erde*, 1959, im Druck.
 NAGELSCHMIDT G., GORDON R. L. & GRIFFIN O. G., *Nature*, 169, 539, 1952.
Handbuch der Physik.
 BRINDLEY G. W., *Philos. Mag.* 36, 347-369, 1945.