

Über die röntgenographische Unterscheidung von Magnesit und Dolomit

Von

FRANZ HALLA

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 1 Tafel und 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Oktober 1930)

Für die Magnesit verarbeitenden Industrien ist es von Wichtigkeit, bei einer gegebenen Probe rasch zu entscheiden, ob sie ein bloßes Gemenge der Komponenten Kalziumkarbonat und Magnesiumkarbonat darstellt oder ob diese beiden zu dem mineralogischen Individuum Dolomit zusammengetreten sind. Den optischen Methoden steht hiebei die geringe Veränderlichkeit des (rhomboedrischen) Achsenwinkels in der Reihe Kalzit—Dolomit—Magnesit im Wege, die quantitative chemische Analyse vermag überhaupt nicht zum Ziele zu führen. Durch die von F. FEIGL¹ angegebene Diphenylkarbazidreaktion hat das Problem eine elegante Lösung gefunden. Dennoch mag der Hinweis nicht ohne Interesse sein, daß — wie im nachstehenden gezeigt werden soll — auch mit den einfachsten röntgenographischen Hilfsmitteln, ohne Anwendung besonderer Präzision, eine solche Unterscheidung möglich ist.

Es genügt hierzu eine kleine Debye-Scherrer-Kamera der üblichen Form (effektiver Radius 28·76 mm) und Cu- bzw. Fe-K-Strahlung, die im vorliegenden Falle einer Siegbahn-Hadding-Röhre entstammte. Die Expositionsdauer betrug 1½—2 Stunden bei 40 KV und 15 MA.

Als Probematerial diente:

I. „Amorpher“ Magnesit aus Steiermark, ohne makroskopisch erkennbare Kristallstruktur, von reinweißer Farbe, angeblich fast frei von CaCO₃.

II. Grobkristalliner Magnesit von der Millstätter Alpe, Kärnten, mit deutlichen Spaltflächen.

¹ F. FEIGL, Z. anal. Chem. 72, 1927, S. 113.

III. Feinkristalliner Magnesit, aus der Übergangszone der Zentralalpen in die nördlichen Kalkalpen, mit Chlorit und Rumphit verunreinigt.

IV. Grobkristalliner Dolomit von der Ober-Millstätter Alpe. Die Analyse ergab:

CaO	27·3, 27·0, im Mittel 27·15%
MgO	21·0, 20·5, „ „ 20·75%

entsprechend einem molaren Verhältnis $\text{MgO}/\text{CaO} > 1\cdot07$; da das vorhandene Eisen als FeO dem CaO hinzuzuzählen sein dürfte, liegt der wahre Verhältniswert näher zu 1.

V. Feinkristalliner Dolomit von der Ober-Millstätter Alpe:

CaO	12·18%
MgO	29·43%

entsprechend dem molaren Verhältnis $\text{MgO}/\text{CaO} = 2\cdot42$ ist diese Probe also stark magnesitisch.

Diese Substanzen gelangten in fein gepulvertem Zustande, bei den Eichaufnahmen mit 50% chemisch reinem NaCl gemischt, auf dünne, mit Vaseline gefettete Glasfäden aufgetragen (Gesamtdurchmesser $0\cdot5\text{ mm}$), zur Aufnahme. Die Auswertung geschah mittels der durch die Kochsalzlinien gegebenen Eichkurve.

Der Indizierung wurde das flächenzentrierte Rhomboeder mit 2 Molekeln $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ bzw. 4 Molekeln MgCO_3 und den Achsenwinkeln des Spaltrhomboeders zugrunde gelegt, auf dessen Achsensystem sich die angegebenen rhomboedrischen (WEISZSCHEN) Indizes beziehen. Die beobachteten Werte des Glanzwinkels θ sind mit den nach der Formel² (1)

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a \sin \alpha \sin \varepsilon} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2) - 2 \cos \varepsilon (hk + kl + lh)} \quad (1)$$

berechneten verglichen. Es bedeuten: λ die Wellenlänge der verwendeten K -Strahlung ($1\cdot539$ für Cu , $1\cdot934 \text{ \AA}$ für Fe), a die Kantenlänge des Elementarrhomboeders, ε dessen Flächenwinkel, der mit dem Achsenwinkel α zusammenhängt durch die Beziehung

$$\cos \varepsilon = \frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \quad (2)$$

² BRENTANO und DAWSON, Phil. Mag. (7) 3, 1927, S. 146.

Mit den Werten:

	α	$\sin \alpha$	ε	$\sin \varepsilon$	$\cos \varepsilon$	a
Magnesit ² . . .	103° 19'	0·973	107° 26'	0·954	— 0·300	5·90 $\overset{\circ}{\underset{\circ}{\text{Å}}}$
Dolomit ³ . . .	102° 53'	0·975	106° 40'	0·958	— 0·287	6·203 $\overset{\circ}{\underset{\circ}{\text{Å}}}$

ergeben sich in Formel (1) die Faktoren f vor dem Wurzelzeichen

Magnesit Cu-K-Strahlung	$f = 0\cdot1405$
Fe-K-Strahlung	$f = 0\cdot1765$
Dolomit Cu-K-Strahlung	$f = 0\cdot133$

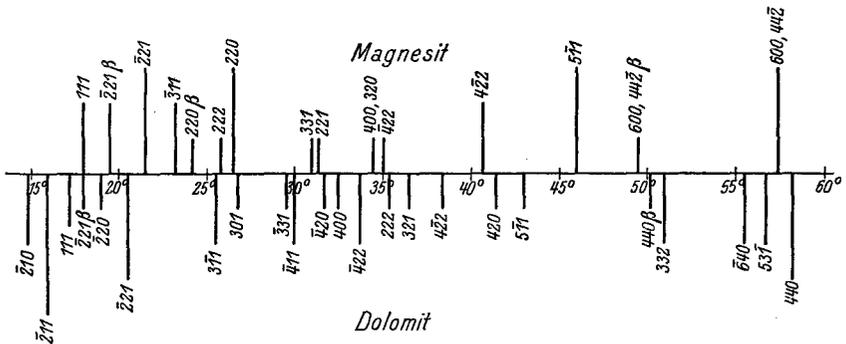


Fig. 1. Schematische Darstellung der Interferenzen für Cu-K-Strahlung bei Magnesit und Dolomit.

Für die Indizierung der Dolomitaufnahmen hatte der angegebene f -Wert zunächst nur die Bedeutung einer ersten Näherung; der genauere Wert ergibt sich erst mittels des Graphikons nach HULL-DAVEY von BRENTANO und DAWSON² (im folgenden als „Br. u. D.“ bezeichnet). Der Unterschied ist aber so geringfügig, daß mit obigem f -Wert weitergerechnet werden kann.

Bei der nachstehenden Wiedergabe der Diagrammauswertungen sind die auf die Eichlinien bezüglichen Zahlenwerte weggelassen. Etwaige Koizidenzen von Substanz- und Eichlinien ließen sich durch Berücksichtigung der Intensitäten leicht erkennen. Die Indizierung der Diagramme ohne NaCl erfolgte an Hand zweifelsfrei indizierbarer Interferenzen, die dann selbst als Eichlinien für die anderen dienten.

² Werte von W. H. und W. L. BRAGG, WYCKOFF und MERWIN, SCHIEBOLD vgl. Internat. Critical Tables I, 345, umgerechnet auf das hier zugrunde gelegte flächenzent. Elementarrhomboeder.

A. Magnesit.

Probe I mit NaCl, Cu-K-Strahlung, Aufnahme Nr. 52:

Nr. der Linie	Intensität	θ interpol.	$\sin \theta$ gef.	$\sin \theta$ ber.	Index
4	s	17° 59'	0·306	0·308	111
5	s	19 26	330	334	β von 7
7	m	21 32	368	362	$\bar{2}21$
9	s	23 16	396	397 ₅	$\bar{3}11$
9 a	ss	24 10	409	409	β von 10 a
10 a	m	26 33	447	453	220, $\bar{3}\bar{1}1$
13	ss	31 3	516	518 ₅	$\bar{3}31$
16	ss	34 37	568	562	400
				568	320
17	ss	35 7	574	576	$\bar{4}22$
20	s	40 43	652	654	$4\bar{2}2$, $\bar{3}33$
23	m	46 6	720 ₅	721	$5\bar{1}1$
26	ss	49 27	760	762	β von 31
31	m	57 20	842	844	600, $44\bar{2}$

Probe I ohne bzw. mit NaCl, Fe-Strahlung, Aufnahme Nr. 59 und 61
(vgl. Fig. 2):

5	m	20° 38'	0·352	0·353	200
6	ss	22 41	386	386 ₅	111
7	ss	24 44	418	417 ₅	β von 9
9	m	26 56	459	454	$\bar{2}21$
11	ss	29 57	499	499	$\bar{3}31$
12	ss	31 1	516	515	β von 14
14	st	34 30	566	569	220, $\bar{3}\bar{1}1$
16	sss	40 17	647	651	$\bar{3}31$
17	sss	40 57	655	656	221
19	sss	42 42	678	675	40 $\bar{1}$, $3\bar{2}2$
20	ss	43 42	691	687	β von 24
22	ss	46	719	707	400
				719	320
23	ss	46 27	723	723	$\bar{4}22$
24	st	50 54	769	769	222
24 a	ss	51 33	776	778	401, $4\bar{3}1$
25	ss	53 8	800	806	$3\bar{3}\bar{1}$
26	ss	55 24	823	820	$33\bar{3}$, $4\bar{2}2$

Probe II mit NaCl, Cu-Strahlung, Aufnahme Nr. 66 (vgl. Fig. 3):

3	s	18° 2'	0·309	0·308	111
4	s	19 24	332	334	β von 6
6	st	21 29	366	362	$\bar{2}21$
8	s	23 34	409	397 ₅	311

Nr. der Linie	Intensität	θ interpol.	$\sin \theta$ gef.	$\sin \theta$ ber.	Index
9	s	24° 27'	0·413	0·409 ₆	β von 12
11	ss	25 51	436	435 ₅	222
12	st	26 48	451	453	311, 220
15	ss	30 48	512	518	331
16	s	31 24	521	518 ₅	221
18	s	34 49	571	562	400
				570	320
19	s	35 13	577	576	422
22	s	40 54	654	654	422, 333

Probe III, unter denselben Bedingungen, wie die vorstehende Aufnahme exponiert, ergab ein mit dieser vollkommen identisches Diagramm (Aufnahme Nr. 71).

Die Übereinstimmung der Magnesitdiagramme untereinander sowie auch mit den nach Formel (1) berechneten Werten (denen die Messungen von Br. u. D. zugrunde liegen), ist meist besser, als nach der von vornherein anzunehmenden Fehlergrenze von 0·5% zu erwarten war. Dadurch sind die natürlich genaueren Angaben dieser Autoren innerhalb unserer Fehlergrenze bestätigt.

Eine größere Abweichung gegenüber Br. u. D. besteht nur bei der Interferenz (400), die wir deshalb auch alternativ mit (320) indiziert haben. Es ist möglich, daß diese Linienverschiebung nur durch den diffusen Charakter der Interferenz vorgetäuscht ist; Translationsflächen, und eine solche ist (100) für den Magnesit, geben bekanntlich in beanspruchtem Zustande (hier vielleicht infolge des Gebirgsdrucks) diffuse Reflexionen höherer Ordnungen.

B. Dolomit.

Probe IV mit NaCl, Cu-Strahlung, Aufnahme Nr. 68 (vgl. Fig. 4):

Nr. der Linie	Intensität	θ interpol.	$\sin \theta$ gef.	$\sin \theta$ ber.	Index
2	sst ⁴	15° 53'	0·274	0·275	211
3	ss	17 9	0·295	0·289	111
4	ss	18 2	0·309	0·310	β von 6
5	ss	19	0·326	0·318	220
6	st	20 26	0·349	0·344	221 und β von 7
7	sst ⁴	22 46	0·387	0·383	310
8	s	25 24	0·429	0·427	311
9	ss	26 48	0·451	0·455	301
11	ss ⁴	29 37	0·494	0·494	331
12	s	29 57	0·499	0·497	411

⁴ Koinzidiert mit NaCl-Linie.

Nr. der Linie	Intensität	θ interpol.	$\sin \theta$ gef.	$\sin \theta$ ber.	Index
13	ss	31° 48'	0·527	0·522	$\bar{4}20$
14	ss	32 29	0·537	0·532	400
16	s	33 44	0·555	0·550	$\bar{4}22$
				0·555	$\bar{4}11$
17	ss	35 19	0·581	0·579	222
18	ss	36 30	0·595	0·600	321, $\bar{3}3\bar{2}$
20	ss	38 24	0·621	0·620	$\bar{4}2\bar{2}$
22	ss	41 18	0·660	0·660	420
24	ss	43 12	0·684 ₅	0·684	$\bar{5}11$
26	ss	50 15	0·769	0·768	β von 31
27	s	50 54	0·776	0·776	$\bar{3}3\bar{2}$, $\bar{6}31$
29	s	55 26	0·823	0·823	$\bar{6}40$
30	s	56 46	0·836 ₅	0·832	$\bar{5}3\bar{1}$
31	st	58 12	0·849 ₅	0·854	440

Probe V mit NaCl, Cu-Strahlung, Aufnahme Nr. 69:

2	s	14° 49'	0·256	0·261	$\bar{2}10$ und β von 3 a
3 a	sst ⁺	16 22	0·281	0·276	$\bar{2}11$
3 b	s	16 43	0·288	0·289	111
4	ss	18 42	0·321 ₅	0·318	$\bar{2}20$
6	s	21 36	0·368	0·378	$\bar{3}11$
8	s	25 26	0·429 ₆	0·429	$\bar{3}11$
9	s	27	0·454	0·455	301
11	ss	29 57	0·499	0·494	$\bar{4}11$
13	ss	35 10	0·576	0·579	222
16	s	50 33	0·772	0·768	β von (440)
17	s	55 24	0·823	0·823	$\bar{6}40$

Verwenden wir für die graphische Bestimmung des Achsenwinkels des Dolomits nach D. u. Br. die in den beiden Diagrammen am besten übereinstimmenden Interferenzen ($\bar{3}11$), ($\bar{4}11$) und ($\bar{6}40$), so erhalten wir $\varepsilon = 106^\circ 30'$, $\cos \varepsilon = -0.284$ und damit $\alpha = 102^\circ 46.7'$, in so naher Übereinstimmung mit dem zur Aufstellung der quadratischen Form verwendeten Wert, daß letztere nicht abgeändert zu werden braucht. Die Kantenlänge des Spaltrhomboeders erhalten wir dementsprechend zu $\alpha = 6.19 \pm 0.015 \overset{\circ}{\text{Å}}$.

Daß die röntgenographische Unterscheidung von Magnesit und Dolomit in einfacher Weise möglich ist, erhellt am besten aus Fig. 1, in welcher längs einer Geraden die Glanzwinkel der

für Cu-Strahlung auftretenden Interferenzen beider Substanzen aufgetragen sind unter gleichzeitiger Kennzeichnung ihrer relativen Intensitäten nach vier Abstufungen visueller Schätzung, wie sie bei der obigen Wiedergabe der Diagrammauswertungen gekennzeichnet sind. Solange Linien, die von fremden Verunreinigungen herrühren, ausgeschlossen sind, kann man sich bei der Unterscheidung auf die Winkelbereiche von 29—41° oder 45—50° (Cu-K-Strahlung!) beschränken, innerhalb deren nur Magnesitlinien auftreten. Da die Unterscheidbarkeit von Diagrammlinien sehr von den Expositionsbedingungen abhängt — stärkere Exposition läßt infolge Schleierbildung schwache, auf kürzer belichteten Filmen sichtbare Linien zurücktreten, wogegen andere sonst nicht sichtbare Linien hervortreten —, wird man unter Umständen der vollständigen Indizierung nicht entraten können.

Im Anschluß an die vorerwähnten Aufnahmen wurde auch eine Bestimmung der Gitterparameter von Dolomiddoppelspat vom Sattlerkogel in der Veitsch, Obersteiermark, durchgeführt, der in Form wasserklarer Spaltrhomboeder vorlag. Dieses beste verfügbare Dolomitmaterial besitzt die Zusammensetzung⁵.

MgCO ₃	43·04%
CaCO ₃	55·36%
FeCO ₃	1·69%
	100·09%

Der Flächenwinkel des Spaltrhomboeders wurde zu $\varepsilon = 106^\circ \pm 2'$ vermessen. Eine Schwenkaufnahme nach (100) des Spaltrhomboeders ergab für den Netzebenenabstand $d/n = 2.898 \pm \pm 0.002 \overset{\circ}{\text{Å}}$, wobei die Linienabstände der α_1 - und der β -Interferenzen zweiter und vierter Ordnung in der a. a. O.⁶ angegebenen Weise Verwendung fanden. Hieraus berechnet sich für das Rhomboeder der gewöhnlichen Aufstellung mit einem Molekül CaMg(CO₃)₂:

$$a = 6.050 \pm 0.004 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$\alpha = 46^\circ 54'$$

bzw. $a' = 6.176 \pm 0.004 \overset{\circ}{\text{Å}}$ für das Spaltrhomboeder (vgl. die Zu-

⁵ H. LEITMEIER, N. Jahrb. f. Min., Beil. Bd. XL, 1916, 655—700.

⁶ F. HALLA und F. X. BOSCH, Z. f. phys. Chemie, Abt. B, 10, 1930, S. 149.

sammenstellung der Werte auf S. 3. Der von GARABOS⁷ angegebene Wert $a = 6.01 \text{ \AA}$, $\alpha = 47^\circ 7'$ für den Dolomit von DJELFA, Algier, kommt dieser Bestimmung am nächsten, während der Wert von WASASTJERNA⁷ etwas mehr davon abweicht.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Vermessungen der Pulverdiagramme verschiedener Proben von Magnesit und Dolomit (Cu- und Fe-Strahlung) mitgeteilt.

2. Hierbei ergibt sich, daß die röntgenographische Unterscheidung von Magnesit und Dolomit auch ohne Anwendung größerer Präzision einwandfrei möglich ist.

3. Durch Schwenkaufnahmen und direkter Vermessung des Flächenwinkels ergeben sich als Parameter für das Elementar-rhomboeder mit einem Molekül $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ des Veitscher Dolomits

$$a = 6.050 \pm 0.004 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 46^\circ 54'.$$

Die vorstehende Arbeit wurde zum größten Teil im Juli 1927 ausgeführt. Herrn Ing. RUDOLF POCHE von der Austro American Magnesite Co. in Radenthein, Kärnten, bin ich für die Anregung sowie für die Überlassung der verschiedenen Magnesit- und Dolomitproben, ebenso Herrn Prof. H. LEITMEIER, Wien, für die Spaltstücke von Veitscher Dolomit zu besonderem Dank verpflichtet. Der Leiter des Instituts Herr Prof. E. ABEL hat durch seine fördernde Anteilnahme die Ausführung der Arbeit ermöglicht.

⁷ Vgl. P. P. EWALD und K. HERRMANN, Strukturber. 1913—1926, Z. f. Kristallographie 1928 ff.

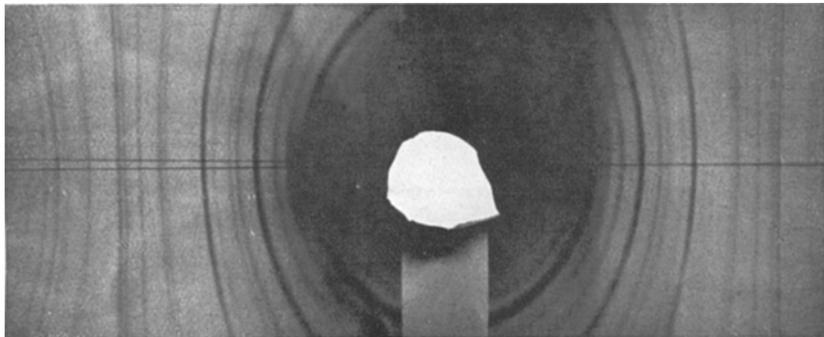


Fig. 2. Aufnahme Nr. 59. I: Magnesit, amorph, Fe-Strahlung.

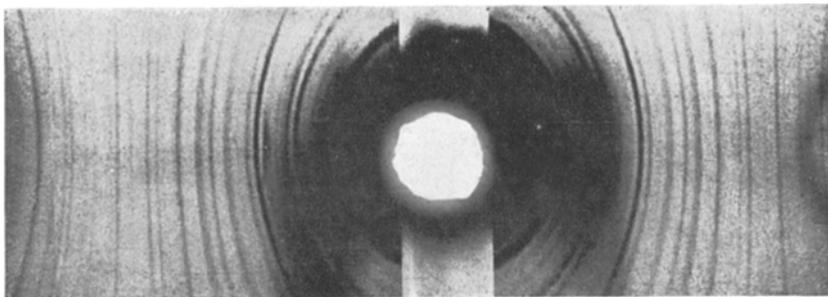


Fig. 3. Aufnahme Nr. 66. II: Magnesit, grobkristallin, Cu-Strahlung.

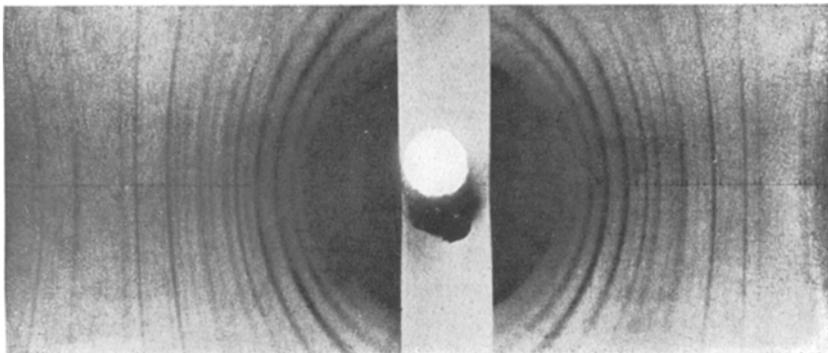


Fig. 4. Aufnahme Nr. 68. IV: Dolomit, grobkristallin, Cu-Strahlung.