

Identificatie van verbindingen met behulp van röntgendiffractie

Drs. J. W. VISSER

TECHNISCH PHYSISCHE DIENST TNO-TH

Samenvatting

Röntgendiffractie kan worden gebruikt als een chemische analysemethode, die direct uitsluitsel geeft over de aanwezige verbindingen en over de kristalvorm waarin deze voorkomen. Dit wordt toegelicht aan de hand van enkele voorbeelden. De principes van de methode worden besproken.

Summary

X-ray diffraction can be used as an analytical tool which gives direct information about the compounds present and their crystallographic form. The principles of the method are sketched and some examples are given.

Inleiding

Na de ontdekking van de röntgenstralen in 1895 en de ontdekking van het diffractie-effect door Friedrich, Knipping en Laue in 1912 werd de poedermethode ontdekt in 1916 door Debye en Scherrer en in 1917 geheel onafhankelijk — het was oorlog — door Hull. Vooral Hull heeft de potentiële mogelijkheden van deze nieuwe methode goed gezien; één van zijn publikaties heet dan ook „A new method of chemical analysis”.

Hull geeft dan ook al een voorbeeld van een analyse die met de klassieke, natte chemische methoden niet uitvoerbaar was, n.l. het aantonen van het verschil tussen een equimolair mengsel van NaCl en KBr en zo'n mengsel van NaBr en KCl. Met behulp van de röntgendiffractie is onmiddellijk uit te maken met welk mengsel men heeft te doen. De poederdiffractie-analyse wordt dan ook veel gebruikt, indien het het aantonen van een verbinding betreft in plaats van een analyse op de elementen.

Principe van de methode

In het volgende wordt de methode plausibel gemaakt.

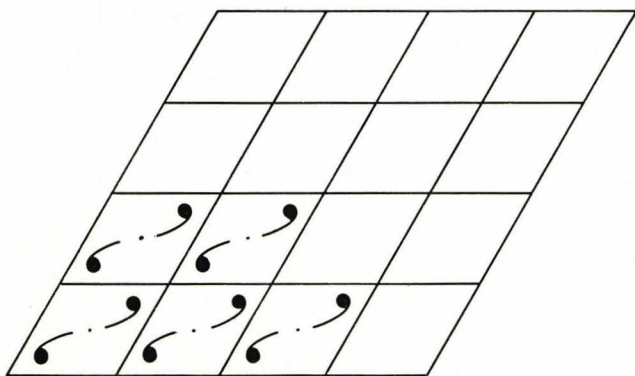


Fig. 1. Elementaircellen, ten dele gevuld met een motief.

Het kristal

Een kristal bestaat uit een regelmatige drie dimensionale herhaling van een bepaald patroon.

In fig. 1 is dit in twee dimensies uitgebeeld; het motief is hier een soort komma¹⁾ die door een symmetrie-element, (in dit geval een centrum van symmetrie of inversiepunt) wordt overgevoerd in een andere komma. Samen vormen zij het patroon, dat oneindig wordt herhaald. Om het patroon is een parallelogram getekend, in drie dimensies wordt dit een parallelepipedum, de elementaire cel. De hoekpunten hiervan worden roosterpunten genoemd.

Verstrooiing van röntgenstralen aan één kristal

Een optische tralie is als het ware een ééndimensionaal kristal; er is een patroon (lange spleet of streep) dat in één richting streng periodiek wordt herhaald. Laten we monochromatisch licht op een dergelijk tralie vallen, dan krijgen we een interferentie-effect. Alleen in die richtingen waarbij alle tralielijnen in fase zijn, krijgen we licht, in de andere richtingen blijft het donker. De golflengte van het licht moet hierbij van dezelfde orde van grootte zijn als de tralie-constante. De richtingen waarin we licht waarnemen zijn o.a. afhankelijk van de tralieconstante. Een kristal is, zoals hierboven uiteengezet, in feite een driedimensionaal rooster of tralie. Een interferentie-effect kunnen we alleen verwachten van een straling waarvan de golflengte dezelfde orde van grootte heeft als de tralieconstanten. Deze laatste zijn van de orde grootte van enige Ångströms ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$), zodat röntgenstraling de geschikte golflengte heeft. Daar we hier met een driedimensionaal tralie heb-

¹⁾ Het vitamine A-zuur heeft — zij het dat de kromming van de „staart” veel minder is — een dergelijke vorm.

ben te maken, zijn de interferentievoorwaarden veel moeilijker te vervullen dan bij een ééndimensionaal tralie. Er blijkt slechts een beperkt aantal invalsrichtingen ten opzichte van het kristal mogelijk te zijn, waarbij telkens één afgebogen stralenbundel uittreedt. In de praktijk houden we de richting van de opvallende röntgenstraling constant maar draaien we het kristal, waarbij dan slechts af en toe een afgebogen bundel uittreedt. De richtingen waarbij verstrooiing optreedt zijn o.a. afhankelijk van de elementaire cel.

Poedermethode

Debye-Scherrer en Hull hebben ingezien dat we alle mogelijke oriëntaties van het kristal tegelijk aan de röntgenbundel kunnen aanbieden door in plaats van een enkel kristal een zeer fijn poeder in de röntgenbundel te plaatsen. Twee milligram NaCl (dat is 1 mm^3), verdeeld in kubusjes van $1 \mu\text{m}^3$ geeft een miljard kubusjes. De zijde van elk kubusje is ongeveer 2000 elementairperioden ($5,64 \text{ \AA}$) lang en dit betekent dat zo'n kubusje voor het diffractie-effect reeds bijna „oneindig groot” is.

In een dergelijk preparaat van een miljard kleine kristalletjes die in een willekeurige oriëntatie liggen zijn er altijd veel kristalletjes die „goed” liggen om reflectie te veroorzaken. Op deze manier ontstaat een poederdiagram.

Zoals hierboven plausibel is gemaakt, worden de richtingen van de afgebogen röntgenbundels bepaald door de afmetingen van de elementaire cel. De intensiteit van de bundels wordt bepaald door de inhoud van de elementaire cel. Hierdoor heeft elke verbinding haar eigen, karakteristieke röntgen-diagram, waaraan we haar kunnen herkennen.

Apparatuur

1. De Debye-Scherrer camera

De camera zelf is een cilinder (zie fig. 2).

Het monster M bevindt zich in de as van de cilinder, de röntgenbundel valt door een intree-collimator, loodrecht op de as van de cilinder, op het monster. De richting van de intredende bundel ligt dus vast. Zoals hierboven is uiteengezet, zijn er slechts een beperkt aantal richtingen mogelijk waarbij afbuiging optreedt, d.w.z. er zijn slechts een beperkt aantal mogelijkheden voor de hoek tussen de intredende bundel en de afgebogen bundel. Alle afgebogen bundels die bij één richting horen liggen op een kegelmantel om de doorgaande bundel. Deze kegels snijden de cilindrische film volgens krommen, die bij de in- en uitredende bundel bijna cirkels zijn. Fig. 3 laat een opname zien van kwartspoeder.

2. De Guinier-camera

Door gebruik te maken van een focuserende monochromator kan een camera worden geconstrueerd die een veel beter oplossend vermogen heeft dan de Debye-Scherrer camera. Zoals gewoonlijk moet er voor de winst in scheidend vermogen iets anders worden opgeofferd en wel de reflecties met hoge afbuigingshoeken. Fig. 4 toont een diagram van kwartspoeder zoals dat met een gebruikelijke

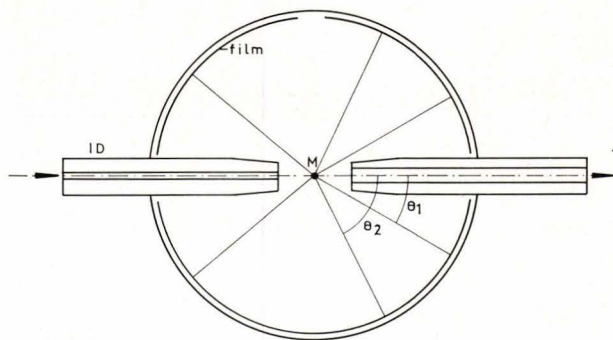


Fig. 2. Principe van de Debye-Scherrer camera.

Guinier-camera wordt verkregen. Het diagram komt overeen met het omlijnde stuk van fig. 3. Het is duidelijk dat de scherpte van de lijnen van de Guinier-camera ten minste zo goed of zelfs beter is dan bij de Debye-Scherrer camera ondanks de viervoudige „vergroting”.

De meeste camera's van dit type zijn meervoudige camera's. Onze camera bestaat eigenlijk uit vier op elkaar gestapelde camera's in één huis (zie fig. 5 en 6).

3. De Diffractometer

Het is ook mogelijk om de intensiteit van de afgebogen straling direct te meten met een stralingsopnemer (b.v. een Geiger-Müller teller). De diffractometer is te vergelijken met een halve Debye-Scherrer camera met een grote straal (ongeveer 17 cm) waarbij de stralingsopnemer langs de (fictieve) camera-omtrek beweegt.

Toepassingen van röntgendiffractie

Röntgendiffractie zal in het algemeen overal worden toegepast, waar meer kennis van de opbouw van de vaste stof is vereist. Vooral bij het onderzoek van fasediagrammen heeft de röntgendiffractie, naast andere methoden, vele successen geboekt. Als analyse-methode voor het dagelijks gebruik heeft röntgendiffractie enkele specifieke voordelen:

- De benodigde hoeveelheid materiaal is zeer gering; met hoeveelheden van ongeveer 0,1 mg zijn vaak al uitstekende resultaten bereikbaar. Bovendien wordt de stof niet verbruikt maar blijft zij eventueel beschikbaar voor ander onderzoek.
- Er wordt direct informatie verkregen over de kristallijne modificatie. Van b.v. $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ zijn nu zes modificaties bekend, met röntgendiffractie kan direct worden bepaald welke modificatie(s) men in handen heeft.
- Indien de deeltjes van een poeder zeer klein zijn (kleiner dan $3.000 \text{ \AA}$) dan geeft het diagram ook informatie over de grootte en de vorm van de deeltjes.

Enkele voorbeelden mogen dit nader toelichten.

Corrosieproducten zijn vaak materialen, die met

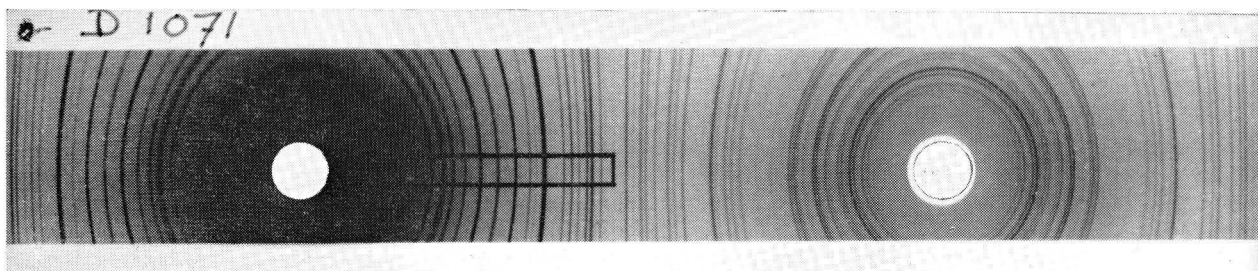


Fig. 3. Debye-Scherrer opname van een kwartspoeder.



Fig. 4. Guinier-opname van een kwartspoeder.

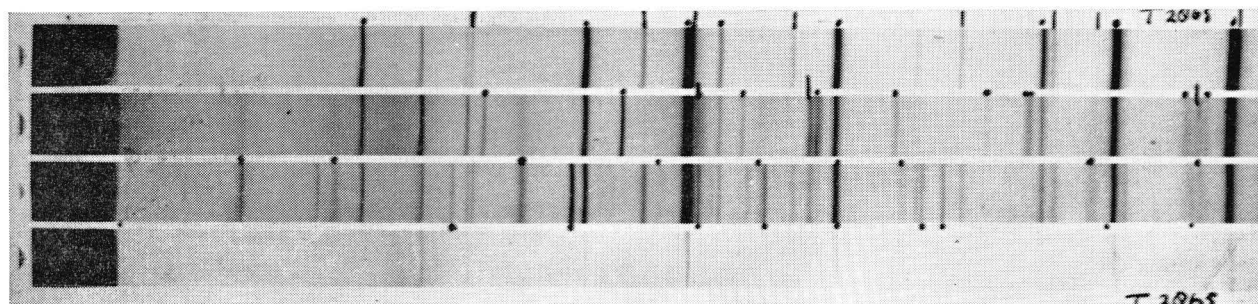


Fig. 5. Corrosieprodukten van een vlotterhuis.

Bovenste rij: • = Fe_3O_4 ; / = Fe_2O_3 ;

Tweede rij: • = FeCO_3 ; / = FeO

Derde rij: • = $\beta\text{-FeOOH}$; vierde rij: • = CaCO_3 .

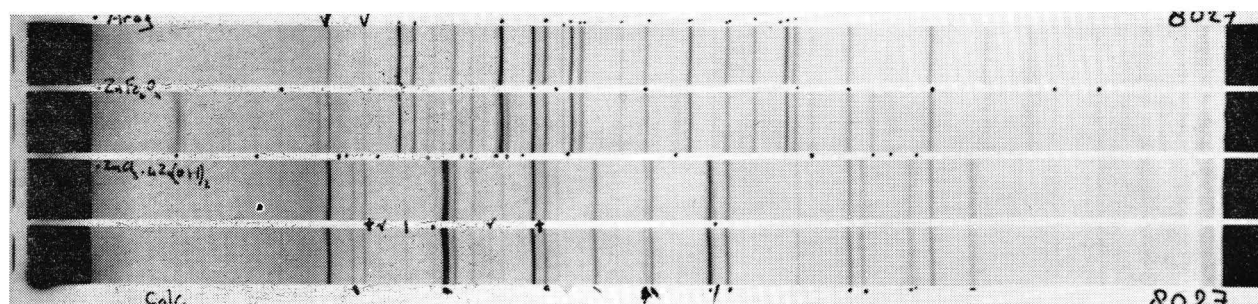


Fig. 6. Guinieropname van vier reactiemengsels

Bovenste rij: V = vaseline (bindmiddel voor het preparaat),
• = aragoniet.

Tweede rij: • = ZnFe_2O_4 ;

Derde rij: • = $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$

Vierde rij: + = ZnCO_3 ; V = Kwarts; / = ZnS

Onderste rij: • = calciet.

succes kunnen worden geïdentificeerd. Vaak is er zeer weinig materiaal beschikbaar, dat soms nog is verontreinigd met modder, zand, olie of verf. Fig. 5 toont de diagrammen van een aantal verschillend gekleurde corrosieprodukten van een vlotterhuis. Corrosieprodukten bereiken ons meestal via de corrosiedeskundigen van het Metaalinstituut TNO.

Een goed voorbeeld van de unieke mogelijkheden van röntgendiffractie is een recente analyse van zeer kleine korreltjes in glazen ruiten. De korreltjes zijn de oorzaak van een hoog percentage breuk. Het bleek niet eenvoudig mogelijk om zo'n korreltje geheel van het omringende glas te bevrijden. Dit was ook niet nodig, daar het (amorfe) glas geen hinderlijk diagram oplevert. Uit het verkregen diagram kon ondubbelzinnig worden vastgesteld dat de korrel uit α -tridymiet bestond, een van de zes belangrijke kristallijne vormen van SiO_2 . Hier werd dus een kristallijne vorm van SiO_2 aange-

toond in een matrix, die voor ongeveer 75% uit SiO_2 bestaat!

Ook uit de organische chemie zijn analoge voorbeelden te geven. Een verbinding HOR-O-ROH kan, mits een of meer zuurstofatomen in de formule worden vervangen door $-\text{O-O}-$ groepen, worden gebruikt als versneller bij polymerisatie-reacties. De drie mogelijke peroxyden geven verschillende röntgendiagrammen, waardoor bij mengsels eenvoudig kon worden bepaald welke stoffen aanwezig waren. Een bepaling van het gehalte aan actieve zuurstof kan dit niet.

Een voorbeeld van het onderzoek van reactiemengsels is gegeven in fig. 6. Hierbij konden in sommige monsters zeer geringe hoeveelheden van bepaalde verbindingen worden herkend, omdat deze verbindingen in andere monsters in veel grotere concentratie aanwezig waren.