

Erich R. Wölfel

# **Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse**

Eine Einführung für Naturwissenschaftler

Mit 178 Bildern



**Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH**

Dr. Erich Wölfel ist Professor für Physikalische Chemie (Strukturforschung)  
an der Technischen Hochschule Darmstadt

Verlagsredaktion: *Alfred Schubert*

1975

Alle Rechte vorbehalten

© by Springer Fachmedien Wiesbaden 1975

Ursprünglich erschienen bei Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig 1975

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1975

Die Vervielfältigung und Übertragung einzelner Textabschnitte, Zeichnungen oder Bilder, auch für Zwecke der Unterrichtsgestaltung, gestattet das Urheberrecht nur, wenn sie mit dem Verlag vorher vereinbart wurden. Im Einzelfall muß über die Zahlung einer Gebühr für die Nutzung fremden geistigen Eigentums entschieden werden. Das gilt für die Vervielfältigung durch alle Verfahren einschließlich Speicherung und jede Übertragung auf Papier, Transparente, Filme, Bänder, Platten und andere Medien.

Umschlaggestaltung: Peter Morys, Wolfenbüttel

ISBN 978-3-528-08349-6

ISBN 978-3-663-06828-0 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-663-06828-0

## VORWORT

Dieses Buch verfolgt das Ziel, Naturwissenschaftler mit möglichst geringem Zeitaufwand in die röntgenographische Kristallstrukturanalyse einzuführen. Ein großer Teil des hier behandelten Stoffes ist seit einigen Jahren Gegenstand einer zweistündigen Vorlesung, die an der Technischen Hochschule Darmstadt für Chemie- und Physikstudenten höherer Semester regelmäßig angeboten wird. In den hiermit verbundenen zweistündigen Übungen werden die Kursteilnehmer mit der Präparierung und der Vermessung von Kristallen, den wichtigsten Aufnahmeverfahren sowie mit der Bedienung automatischer Diffraktometer vertraut gemacht. Im Rahmen der Vorlesung werden außerdem drei vollständige Kristallstrukturanalysen ausführlich besprochen, um die behandelten theoretischen Grundlagen an praktischen Beispielen zu erläutern.

Entsprechend diesem Plan ist der Stoff des Buches angeordnet. Die theoretischen Grundlagen umfassen die Gebiete Kristallographie und Röntgenphysik sowie die wellenkinematische Streutheorie mit einer gründlichen Einführung in das Konzept des reziproken Gitters. Die Abschnitte III f) und III i) bringen die Ableitungen der Interferenzfunktion, der Lorentz-Faktoren sowie des Debye-Waller'schen Temperaturfaktors und können bei der ersten Lektüre des Buches zunächst übergangen werden.

Der absichtlich sehr ausführlich gehaltene apparative Teil (Kapitel IV) umfaßt die heute in der Praxis wichtigen Filmaufnahmeverfahren, die mit Hilfe der Ewald'schen Konstruktion ausführlich erläutert werden, und die Beschreibung der derzeit benutzten automatischen Diffraktometer anhand von Beispielen, so daß sich auch der Anfänger mit diesen Methoden vertraut machen kann.

Sodann werden die Problematik der Raumgruppenbestimmung und die verschiedenen Methoden der Lösung des Phasenproblems ausführlich behandelt, wobei auch hier versucht wird, die einzelnen Methoden anhand von Beispielen zu erklären. Die theoretischen Grundlagen der direkten Methoden im Abschnitt VI e)

dürften für den Anfänger Schwierigkeiten bereiten und könnten in diesem Fall bei der ersten Lektüre ebenfalls zunächst übergangen werden.

Am Schluß des Buches werden zwei vollständige Kristallstrukturanalysen systematisch behandelt, um die Problematik der trial-and-error Methode und der Pattersonmethode aufzuzeigen.

Entsprechend dem Charakter des Buches als einführender Text ist auf ausführliche Literaturzitate verzichtet worden. Einige Bücher werden in der Literaturübersicht am Schluß des Buches als ergänzende Lektüre empfohlen.

Dieses Buch soll eine Einführung in die automatische röntgenographische Kristallstrukturanalyse sein, die in Bezug auf ihre Aussagekraft allen spektroskopischen Methoden schon aus dem Grunde überlegen ist, weil sie die räumliche Anordnung komplizierter Moleküle mit großer Genauigkeit anschaulich als Zeichnung liefert. Aber auch im Hinblick auf den erforderlichen Arbeitsaufwand kann sie mit spektroskopischen Methoden konkurrieren. Wenn man bedenkt, daß sich heutzutage eine etwa 50-atomige Molekülstruktur in ca. 14 Tagen lösen läßt, so ist vorauszusehen, daß sich die Röntgenstrukturanalyse als analytisches Hilfsmittel in Zukunft im Forschungslaboratorium mehr und mehr durchsetzen wird, um damit zeitraubende präparative Arbeiten zur Konstitutionsaufklärung komplizierter Moleküle zu sparen. Wenn dieses Buch hierzu einen Beitrag leistet, so hat es seinen Zweck erfüllt.

Ich habe zahlreichen Fachkollegen, Mitarbeitern und Hörern meiner Vorlesung für wertvolle Anregungen zu danken. Die Herren Dr. E. Oeser und Dr. H. Paulus haben in den letzten Jahren bei der Betreuung der Studierenden in den praktischen Übungen mitgewirkt und auch bei der Abfassung einzelner Abschnitte des Buches wertvolle Hilfe geleistet. Frau J. Gross hat das Manuskript mit großer Sorgfalt zum Druck vorbereitet. Ihnen gilt mein besonderer Dank.

Darmstadt, am 3.3.1975

Erich R. Wölfel

## INHALT

### Vorwort

I.	<u>Kristallographische Grundlagen</u>	1
	a) Symmetrieelemente und stereographische Projektion	2
	b) Kristallklassen und Kristallsysteme	6
	c) Kristallform, Kristallgestalt, Elementarzelle und Kristallgitter	11
	d) Die Wechselwirkung zwischen Translationsvektoren und Symmetrieelementen	17
	e) Die Bravais-Gitter	25
	f) Die Raumgruppen des monoklinen Systems.	29
II.	<u>Emission und Absorption von Röntgenstrahlen</u>	38
	a) Emission von Röntgenstrahlen	38
	b) Absorption von Röntgenstrahlen.	45
III.	<u>Die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallgittern (wellenkinematische Theorie)</u>	50
	a) Das reziproke Gitter	51
	b) Die Vektorform der Bragg'schen Gleichung und die Ewald'sche Lagekugel	56
	c) Elastische Streuung von Röntgenstrahlen am Elektron	60
	d) Die Atomformamplitude $f$	63
	e) Die Strukturamplitude $F_{hkl}$	68
	f) Die Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter	69
	g) Das integrale Reflexionsvermögen von Einkristallen	82
	h) Quantitative Intensitätsmessungen an Pulverpräparaten	87
	i) Der Debye-Waller'sche Temperaturfaktor.	90

IV.	<u>Röntgenographische Aufnahme- und Meßverfahren</u>	98
	a) Oszillationsaufnahmen von Einkristallen	98
	b) Justierung eines Kristalles auf lichtoptischem Wege und mittels Oszillationsaufnahmen	102
	c) Das Weissenberg-Aufnahmeverfahren	105
	d) Das de Jong-Bouman-Aufnahmeverfahren	114
	e) Das Buerger-Präzessionsverfahren	121
	f) Die Kombination von de Jong-Bouman - und Buerger-Präzessionsaufnahmen am Explorer für die verschiedenen Kristallsysteme	128
	g) Die Justierung einer Kristallachse in die Richtung des einfallenden Röntgenstrahles mittels Buerger-Präzessionsaufnahmen	131
	h) Die Bestimmung der Gitterkonstanten eines triklinen Kristalles am Explorer	134
	i) Automatische Messungen mit dem Weissenberg-2-Kreis-Diffraktometer	141
	k) Automatische Vierkreis-Diffraktometer	150
	l) Korrekturen der mit automatischen Diffraktometern gemessenen Rohdaten (Datenreduktion).	158
V.	<u>Die röntgenographische Bestimmung der Raumgruppe</u>	167
	a) Symmetriebeziehungen zwischen Kristallraum und reziprokem Raum	168
	b) Der Einfluß der Translationsvektoren im Kristallraum auf den reziproken Raum. Integrale, zonale und seriale Auslöschungen	172
	c) Inwieweit ist die röntgenographische Raumgruppenbestimmung eindeutig?	178
	d) Physikalische Methoden zur Ermittlung des Inversionszentrums einer Kristallstruktur.	179

VI.	<u>Über die Bestimmung der Atomlagen in der Elementarzelle. Einführung in die Methoden zur Lösung des Phasenproblems</u>	181
	a) Einleitung	181
	b) Theorie der Fourierreihen	184
	c) Theorie der Pattersonreihen	192
	d) Schwer-Atom-Methode zur Lösung des Phasenproblems	202
	e) Theorie der direkten Methoden	216
	f) Praktische Anwendung der direkten Phasenbestimmung	234
	g) Die Bedeutung der anormalen Dispersion für die röntgenographische Strukturbestimmung.	246
VII.	<u>Die Verfeinerung der Atomlagen</u>	251
	a) Die Methode der kleinsten Fehlerquadrate	252
	b) Differenz-Fouriersynthesen.	258
VIII.	<u>Hilfsmittel für die röntgenographische Strukturbestimmung: International Tables und Programmsysteme</u>	260
	a) Die "International Tables for X-Ray Crystallography"	260
	b) Programmsysteme für die automatische Kristallstrukturanalyse.	262
IX.	<u>Beispiele für Kristallstrukturbestimmungen</u>	264
	a) Die Kristallstruktur des Magnesiumfluorids ( $MgF_2$ )	264
	b) Die Kristallstruktur des Kalium-(Rubidium)-Hydrogen-Phenyl-acetats.	292
	Literaturübersicht.	335