

Röntgenographische und neutronographische Konstitutionsermittlung anorganischer und organischer Verbindungen*

Von H. BÜRKI

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre
Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Bern

1. Beugung der Röntgenstrahlen

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen, charakterisierbar durch Wellenlänge λ und Amplitude E . Die «Momentaufnahme» eines monochromatischen Röntgenstrahls gibt die bekannte Sinuskurve (siehe in Abb. 1), die den Verlauf der elektrischen Feldstärke längs des Strahls angibt. Ihr Scheitelwert ist die Amplitude E . Die Intensität, Leistung pro cm^2 Strahlquerschnitt, geht proportional zu E^2 . Eine oft gebrauchte Wellenlänge ist $1,54 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 1,54 \text{ \AA}$, nämlich die der CuK-Strahlung.

Bringen wir ein Elektron in den Röntgenstrahl, so beugt es diesen, d. h. es strahlt nun selbst allseitig Röntgenstrahlen aus, mit unveränderter Wellenlänge und Phase (oder besser mit einer immer gleichen Phasenverschiebung von 90°). Das Elektron schwingt eben in dem sinushaft wechselnden elektrischen Feld des Strahls mit und wird dadurch selbst zum Sender. Das gilt übrigens nicht nur für Röntgenstrahlen, sondern auch für andere elektromagnetische Wellen.

2. Beugungsinterferenzen an einem Molekül

Die in einem Atom gebundenen Elektronen beugen in gleicher Weise wie die freien. Nehmen wir ein Molekül, so interferieren die von den einzelnen Atomen ausgehenden Beugungswellen miteinander. Das hat zur Folge, daß die vom Molekül ausgehende Strahlung nicht mehr in allen Richtungen mehr oder weniger gleich intensiv ist, sondern daß vielmehr Maxima und Minima auftreten.

Wie sieht die Sache quantitativ aus? In Abb. 1 liegt ein CO-Molekül in einem von links her einfallenden Röntgenstrahl (= Primärstrahl). Wir möchten wissen, wie intensiv der Beugungsinterferenzstrahl (= Sekundärstrahl) in der gezeichneten Ablenkungsrichtung ist. Dazu müssen wir einfach die beiden Beugungswellen addieren. Die Summe rechts unten gibt die zu erwartende Amplitude F (den sogenannten *Strukturfaktor*) und damit die Intensität, natürlich in einem relativen Maß. C- und O-Welle sind in diesem Falle um 180° gegeneinander phasenverschoben und kompensieren sich beinahe. Der untere Strahl hat eben einen um eine halbe Wellenlänge längeren Weg als der obere. Wir würden in dieser Richtung ein Intensitätsminimum beobachten. Unter einem wesentlich größeren Ablenkungswinkel, wenn der

Wegunterschied gerade gleich der Wellenlänge wäre, hätten wir ein Maximum. Dazwischen gibt es alle Übergänge. – Die beiden Teilstrahlen darf man übrigens ruhig parallel zeichnen, denn sie müssen sich im Maßstab der Zeichnung erst in riesiger Entfernung schneiden, d. h. zur Interferenz kommen.

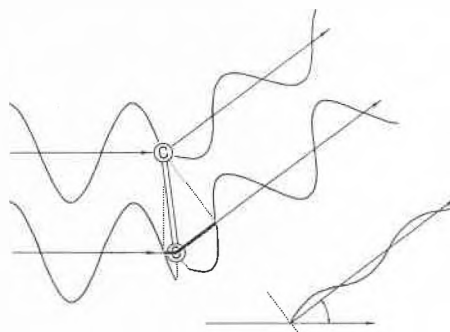


Abb. 1. Interferenz von Röntgenstrahlen nach Beugung an einem CO-Molekül. C- und O-Welle interferieren zur Summenwelle rechts unten

Mit Hilfe von Konstruktionen wie in Abb. 1 kann man leicht für jeden Ablenkungswinkel des Strahls und für irgendeine Orientierung des Moleküls die Intensität der Streustrahlung ermitteln, jedenfalls in Relativwerten. Man kann statt CO auch ein beliebig kompliziertes Molekül nehmen. Natürlich ist man viel rascher am Ziel, wenn man den geometrischen Tatbestand der Abb. 1 algebraisch formuliert und rechnet.

Umgekehrt wird man aus den für alle Richtungen gemessenen Intensitäten Geometrie und Orientierung eines unbekannten Moleküls herausrechnen können – allerdings mit wesentlich mehr Mühe und nicht so direkt. Damit kennen wir nun schon das Prinzip der röntgenographischen Strukturbestimmung.

Die Amplitude der O-Welle in Abb. 1 wurde etwa $8/6$ mal größer gewählt als die der C-Welle. Die Beugungsamplituden – sie werden als *Atomformfaktoren* f bezeichnet – nehmen eben verständlicherweise mit der Elektronenzahl zu. Durch Konvention wird das f eines einzelnen Elektrons gleich 1 gesetzt. Für punktförmige Atome würden die Atomformfaktoren damit gleich der Ordnungszahl. Der endlichen Ausdehnung der Elektronenhüllen wegen kommt es aber zu einer bereits inneratomaren Schwächung durch Interferenz. Die Atomformfaktoren sind so nur gerade für den ohne Ablenkung gebeugten Strahl gleich der Ordnungszahl, mit steigender Ablenkung werden sie kleiner. Man kann sie

* Vortrag, gehalten am 21. Oktober 1966 am 1. Schweizerischen Treffen für Chemie, ILMAC, Basel. – Mitteilung Nr. 173 der Abteilung für Kristallographie des Mineralogisch-Petrographischen Institutes der Universität Bern.

aus dem radialen Elektronendichteverlauf der Atome berechnen und findet sie tabelliert.

Wenn die Atome des Moleküls nicht ruhen, sondern thermisch schwingen, werden ihre Beugungsamplituden nochmals kleiner. Die Atome sind dann eben nochmals weniger punktförmig, die inneratomare Interferenz wird noch ausgeprägter. Man berücksichtigt das durch Multiplikation des Atomformfaktors mit dem *Temperaturfaktor* f_T . f_T ist stets kleiner als 1 und kann aus dem mittleren Amplitudenquadrat u^2 der thermischen Schwingung berechnet werden:

$$f_T = e^{-8\pi^2(\sin^2\vartheta)u^2/\lambda^2}$$

(ϑ = halber Ablenkungswinkel, λ = Wellenlänge). Die Ablenkungen u der Atome von ihren Ruhelagen sind von der Größenordnung 0,1 bis 0,2 Å. In erster Näherung sind diese mechanischen Schwingungen in allen Richtungen gleich stark (isotroper Temperaturfaktor). Genau genommen bekommt man aber nicht eine Kugel, sondern ein Ellipsoid, wenn man u für jede Raumrichtung von der Atommitte aus abträgt (anisotroper Temperaturfaktor). Zum Berechnen von f_T müßte man aus dem Ellipsoid das u in Richtung der Winkelhalbierenden zwischen einfallendem und abgelenktem Strahl nehmen.

Das Streuvermögen bereits des einzelnen Elektrons ist nicht in allen Richtungen gleich, es hat ein Minimum bei 90° Ablenkung. Wollte man aus der Amplitude F der Summenwelle von Abb. 1 rechts unten, also aus dem Strukturfaktor, relative Intensitäten I (gemessen in immer demselben Abstand vom Molekül) berechnen, so müßte man noch eine entsprechende Korrektur anbringen, den Polarisationsfaktor:

$$I = (1 + \cos^2 2\vartheta) \cdot F^2.$$

Natürlich kann man an einem einzelnen Molekül nichts messen. Nimmt man ein Gas, so hat man Moleküle in allen möglichen Lagen, und man würde eigentlich wieder

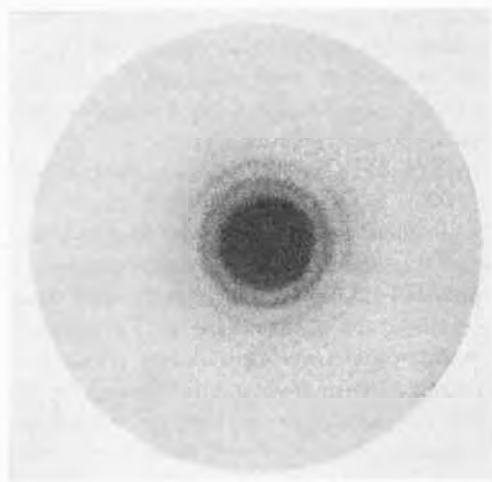


Abb. 2. Elektronenbeugung an CCl_4 -Gas (aus H. A. STUART, *Die Struktur des freien Moleküls*, Springer 1952)

eine gleichmäßig verteilte Streustrahlung erwarten. Wie Rechnung und Versuch zeigen, ist dem aber nicht so, siehe Abb. 2. Es handelt sich zwar bei dieser Aufnahme nicht um Röntgenbeugung, sondern um Elektronenbeugung, also die Beugung von Materiewellen. Am Prinzip ändert das nichts. Beim zugehörigen Versuch querte ein dünner CCl_4 -Gasstrahl einen dünnen Elektronenstrahl. Das kleine durchstrahlte Gasvolumen gab auf dem dahinter senkrecht zum Elektronenstrahl aufgestellten Film diese Beugungsringe. Aus einer solchen Aufnahme wurde der C-Cl-Abstand des tetraedrischen CCl_4 -Moleküls zu $1,769 \pm 0,005$ Å errechnet.

3. Beugungsinterferenzen an einem Kristall

Viel öfters als Gase benutzt man zur Strukturbestimmung Kristalle. Ersetzt man das durchstrahlte Gasvolumen des Versuchs zu Abb. 2 durch einen Kristall, so bekommt man eine Aufnahme der Art von Abb. 3.

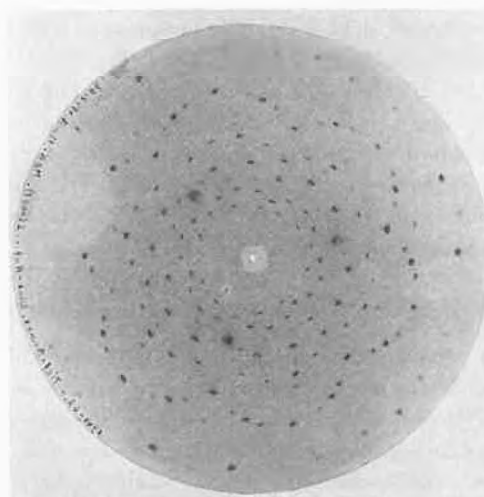


Abb. 3. Laue-Aufnahme von Quarz. Senkrecht zur Längsachse eines Quarzkristalls wurde eine dünne Scheibe herausgeschnitten und senkrecht durchstrahlt (Aufnahme: W. NOWACKI, 1944)

Hier handelt es sich nun um Röntgenbeugung, und zwar um eine Laue-Aufnahme. (Bei einer solchen ist im Gegensatz zu allen andern Aufnahmetechniken das kontinuierliche Spektrum des Röntgenstrahls wirksam, nicht nur eine einzelne Linie.) Die Maxima sind nun nicht mehr diffuse Ringe, sondern scharfe Flecken (sogenannte Reflexe), und dazwischen ist überhaupt nichts. Die Interferenz läßt offenbar nur in wenigen Richtungen etwas übrig.

Die Schärfe der Erscheinung hängt direkt mit dem Wesen der Kristalle zusammen, und das ist ihre periodische Struktur. Ein Kristall ist nach dem gleichen Prinzip aufgebaut wie eine Tapete; ein Muster ist endlos oft aneinandergesetzt, bloß räumlich statt flächenhaft. Das Muster ist enthalten in der sogenannten Elementarzelle. Interferenzstrahlen haben wir nun nur in jenen

Richtungen, in denen alle diese gleichen Elementarzellen eines Kristallbereichs genau zusammenwirken, also keine Phasenverschiebungen gegeneinander ergeben.

Aus der Forderung nach phasenverschiebungsfreier Interferenz aller Elementarzellbeiträge lassen sich leicht zwei Bedingungen für die möglichen Ablenkungsrichtungen ableiten:

1. Der Röntgenstrahl wird an den sogenannten Netzebenen des Kristalls reflektiert. Netzebenen sind gewissermaßen potentielle Kristallflächen. Kristallflächen, z. B. die acht Oktaederflächen eines Alaunkristalls, verlaufen immer parallel zu Netzebenen.

2. Im Gegensatz zur Reflektion des Lichts an einem Spiegel können nur ganz bestimmte Reflektionswinkel vorkommen. Für diese gilt die Braggsche Beziehung:

$$\sin \vartheta = n \lambda / 2d.$$

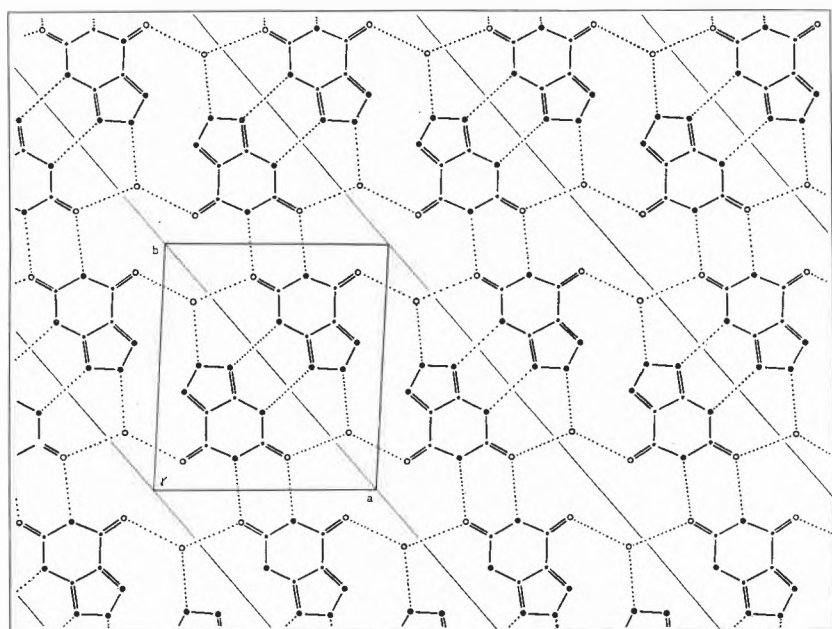
ϑ ist der Winkel zwischen einfallendem bzw. reflektiertem Strahl und Netzebene, der Ablenkungswinkel ist also 2ϑ . n ist eine kleinere ganze Zahl, λ die Wellenlänge. d ist der sogenannte Netzebenenabstand. Jeder Kristall hat viele Sorten von Netzebenen, entsprechend viele ungleiche Netzebenenabstände d , und daher viele Möglichkeiten der Reflektion.

Die Braggsche Gleichung gibt uns also alle bei gegebenem Kristall und gegebener Wellenlänge möglichen Reflektionsrichtungen an. Sie hängen einzig von den

Zum Rückwärtsermitteln dieser Intensitäten aus den Atomlagen kann man genau, aber auch genau gleich vorgehen wie beim einzelnen CO-Molekül der Abb. 1, sei es graphisch oder rechnerisch. (Es kommen einzig beim Berechnen der Intensität I aus der Summenamplitude F = Strukturfaktor zum Polarisationsfaktor noch zwei weitere einfache Korrekturen, der Lorentz- und der Rotationsfaktor.) Man hat bloß das CO durch eine einzige Elementarzelle zu ersetzen. Diese umfaßt ja eine molekülhaft feststehende Atomgruppe. Die andern sagen wir 10^{15} Elementarzellen erhöhen bloß die für eine einzelne Zelle berechnete Intensität* auf das 10^{15} fache (da sie ja alle in Phase sein müssen), und das für alle Reflexe gleich. An den relativen Intensitäten ändert das nichts – und nur solche liefert der Versuch, bezogen auf z. B. die des intensivsten Reflexes = 100. – Wie man umgekehrt aus den beobachteten Intensitäten zu den Atomlagen gelangt, wird in Abschnitt 6 gesagt werden.

4. Wesen der Kristalle

Als Beispiel für den Aufbau der Kristalle wurde in Abb. 4 ein Bild der Kristallstruktur von Xanthazol-Monohydrat (W. NOWACKI und H. BÜRKI)¹ gezeichnet. Xanthazol ist eine purinähnliche Verbindung, nämlich Xanthin mit 3 statt 2N im Fünfering. Es hat eine



Xanthazol H_2O

• C • N ○ O ... H-Bindung

Abb. 4. Kristallstruktur von Xanthazol-Monohydrat. Die H wurden nicht eingezeichnet. Das dick umrandete Parallelogramm gibt die Elementarzelle an. Dünne Linien: Spuren der Netzebenenschar mit den Indizes (110)

Abmessungen der Elementarzelle ab, denn aus diesen kann man die d -Werte berechnen (siehe Abb. 5). Die sehr unterschiedlichen Intensitäten der einzelnen Reflexe dagegen ergeben sich aus der Anordnung der Atome innerhalb der Elementarzelle, aus den Phasenbeziehungen und Amplituden der Beugungswellen dieser Atome.

* Eigentlich würde man erwarten, daß dies für die Amplitude gilt, nicht für die Intensität – nämlich dann, wenn der ganze Kristall als Riesenmolekül in die Rechnung eingesetzt wird. Ihrer Größe wegen tragen aber die Kristalle nicht als Ganzes, sondern nur bereichsweise zur Intensität in Phase bei. Das führt beim genauen Durchrechnen dazu, daß die Gesamtintensität dem Kristallvolumen proportional ist, und nicht die Gesamtamplitude.

¹ W. NOWACKI und H. BÜRKI, Z. Kristallogr. 106 (1955) 339.

Schichtstruktur; Schichten wie die gezeichnete sind im Kristall parallelverschoben aufeinandergestapelt.

In den drei Verbandsformstufen Molekül, Schicht und Kristall des Xanthazols sind der Reihe nach drei der fünf Arten chemischer Bindung, die es gibt, wirksam: Kovalente Kräfte binden die Atome zum Xanthazolmolekül, Wasserstoffbindungen halten die Moleküle samt Kristallwasser zur Schicht zusammen und Van-der-Waals-Kräfte binden die Schichten zum Kristall. – Die durch ein Netz von Wasserstoffbindungen zusammengehaltene Einzelschicht kann man auch als zweidimensionalen Kristall betrachten.

Das Muster der Struktur, die *Elementarzelle*, wurde links in der Zeichnung umrandet. Die Elementarzelle wäre zweidimensional gerade dieses Parallelogramm, mit den beiden Kantenlängen a , b und dem Winkel γ zwischen den Kanten. Räumlich, im Kristall, ist sie der entsprechende Körper, ein Parallelepipiped (Abb. 5); die dritte Kante c würde in Abb. 4 schiefwinklig zur Papierebene nach oben weisen, zum entsprechenden Punkt der nächsten Schicht. – Mit gleichem Recht könnte man die Elementarzelle auch anders in die Struktur legen, z. B. b der eingezeichneten Netzebene (110) parallel wählen.

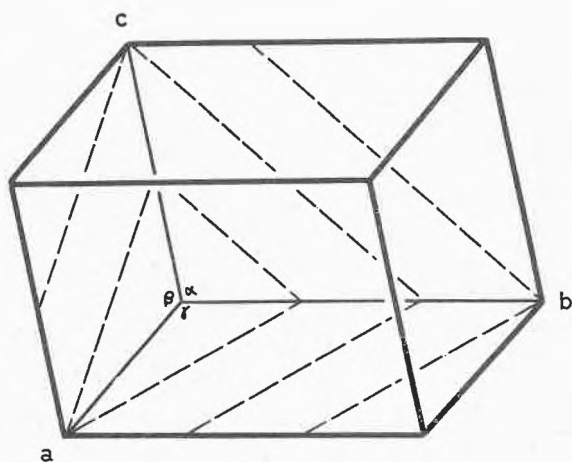


Abb. 5. Elementarzelle. Gestrichelt: Parallelschar der Netzebenen mit den Indizes (132)

Die drei Kantenlängen und drei Kantenwinkel der Elementarzelle heißen *Gitterkonstanten*. Für Xanthazol haben sie folgende Werte:

$$\begin{array}{ll} a = 9,67 \text{ \AA} & \alpha = 100^\circ 52' \\ b = 10,71 \text{ \AA} & \beta = 141^\circ 54' \\ c = 5,24 \text{ \AA} & \gamma = 87^\circ 01' \end{array}$$

Oft sind symmetrieeingetragene zwei oder drei Kanten gleich lang, zwei oder drei Winkel 90° . Das Parallelepipiped wird so im Grenzfall zum Würfel, nämlich bei den kubischen Kristallen. Diese brauchen nur noch eine Gitterkonstante, die Kantenlänge a . Xanthazol ist das andere Extrem, nämlich triklin, und braucht alle sechs Bestimmungsstücke.

Man könnte die Elementarzelle ebensogut parallelverschoben einzeichnen, z. B. so, daß die Ecken auf eines der beiden Kristallwasser des Musters zu liegen kämen. Die ganze 24atomige Struktur ist eigentlich aus 24 parallelverschoben ineinandergestellten Elementarzellen aufgebaut; man kann auch sagen, aus 24 ineinandergestellten Raumgittern, wenn man nicht nur an eine Zelle denkt, sondern an den ganzen Kristall.

Jede Sorte von *Netzebenen* ist eine Parallelschar gleichartiger äquidistanter Flächen. In Abb. 4 wurden die Spuren einer solchen Schar eingezeichnet. Das d der Bragg'schen Gleichung ist der senkrechte Abstand der Ebenen. – Die Lage der Netzebenen in der Elementarzelle wird durch drei reziproke Koordinaten angegeben, die *Indizes hkl* (Abb. 5).

Wie die Elementarzellen könnte man auch die Netzebenen parallelverschieben, so daß sie z. B. durch das Kristallwasser verliefen. Es lägen dann alle diese Kristallwasser des ganzen Kristalls auf den Ebenen dieser Schar. Alle Atome der 24 Sorten des Kristalls liegen so auf 24 parallelen Ebenensorten zwischen den eingezeichneten Netzebenen.

Meist weisen die Kristalle irgendwelche *Symmetrie* auf. Die beiden Moleküle in der Xanthazol-Elementarzelle z. B. sind zentrisch zueinander gelegen. Das zugehörige Symmetriezentrum gilt aber nicht nur für dieses Molekülpaar, sondern für die ganze Umgebung, wie man auf Abb. 4 sieht, für den ganzen Kristall. Auch die äußere Form und alle Eigenschaften des Kristalls müssen zentrosymmetrisch sein.

Außer dem Symmetriezentrum sind in Kristallen noch über ein Dutzend weitere Symmetrieelemente möglich, nämlich Spiegelebene, Gleitspiegelebene sowie verschiedene Dreh-, Schraubungs- und Drehinversionsachsen. Man kann diese auf genau 219 Arten kombinieren, den 219 Raumsymmetriegruppen. Gegen 90% davon wurden bisher schon in Kristallen realisiert vorgefunden (W. NOWACKI, T. MATSUMOTO und A. EDENHARTER²).

5. Experimentelles

Wir haben nun also einen kristallinen Stoff und möchten davon die sechs Gitterkonstanten der Elementarzelle wissen, dann aber vor allem die Anordnung der Atome in dieser Zelle. Hierzu müssen wir auch die Raumgruppensymmetrie kennen.

Für die Gitterkonstanten brauchen wir die Reflexionswinkel einiger, für die Atomlagen die Intensitäten aller Reflexe.

Laue-Aufnahmen (Abb. 3) werden zur Strukturbestimmung nicht gebraucht, vielmehr meist sogenannte Weissenberg-Aufnahmen. Neuerdings mißt man die Intensitäten auch immer mehr mit einem Zählrohr.

Die Kristalle müssen sehr klein sein, Durchmesser 0,1 bis 0,2 mm. Dies der starken Absorption der Röntgen-

² W. NOWACKI, T. MATSUMOTO und A. EDENHARTER, im Druck.

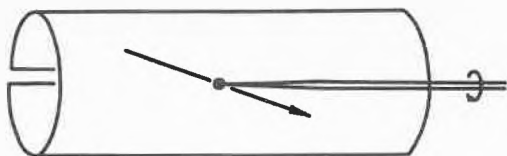


Abb. 6. Versuchsanordnung für Dreh- und Weissenberg-Aufnahmen. Der Durchmesser des Filmrohres ist 57 mm

strahlen wegen, die sich leider auf die einzelnen Reflexe ungleich stark auswirkt. Wenn möglich schleifen wir die Kristalle zu Kugeln (durch Herumblasen in einer schmirgelpapiergefüllten Büchse), weil sich dann die immer noch vorhandenen Absorptionsfehler rechnerisch leicht beheben lassen.

Das Kriställchen wird auf die Spitze eines Glasfadens geklebt und so in einem Röntgenstrahl von etwa 1 mm^2 Querschnitt rotiert. Hätten wir nun Röntgenaugen, so würden wir es bald in dieser, bald in jener Richtung vom Kristall aus kurz aufblitzen sehen, nämlich immer dann, wenn gerade eine Netzebene durch ihren Reflexionswinkel dreht. Um die Reflexe photographisch aufzunehmen, legt man einen Film in einer zylindrischen Kassette rohrförmig um den Kristall, wobei Drehachse des Kristalls und Filmachse zusammenfallen (Abb. 6). Das gibt nach vielleicht zwei Stunden Belichtung eine *Drehaufnahme* (Abb. 7). Die Reflexe sind auffällig in Geraden angeordnet, den sogenannten Schichtlinien.

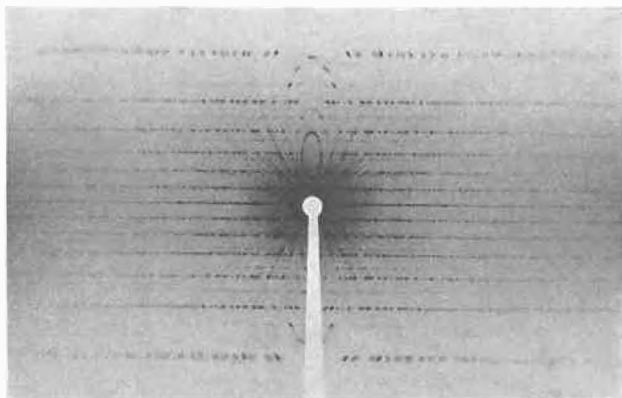


Abb. 7. Drehaufnahme von Erythralin-Hydrobromid, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HBr}$. Der Kristall wurde um die Elementarzellecke c gedreht. Der Film war um die Senkrechte dieser Photo eingerollt (Aufnahme: G. BONSMÄ, 1954)

Für eine *Weissenberg-Aufnahme* geht man gleich vor wie für eine *Drehaufnahme*, tut aber zusätzlich noch zweierlei: Erstens blendet man alle Schichtlinien bis auf eine ab. Zweitens bewegt man während der Aufnahme den Film achsenparallel hin und her, und zwar gekoppelt mit der Kristalldrehung. Belichtungszeit z. B. 24 Stunden. Die Weissenberg-Aufnahme (Abb. 8) hat zwei Vorteile gegenüber der Drehaufnahme: Die Reflexe fallen nie zusammen, und sie lassen sich leichter indizieren, d. h. ihren Netzebenen zuordnen. Die Reflex-

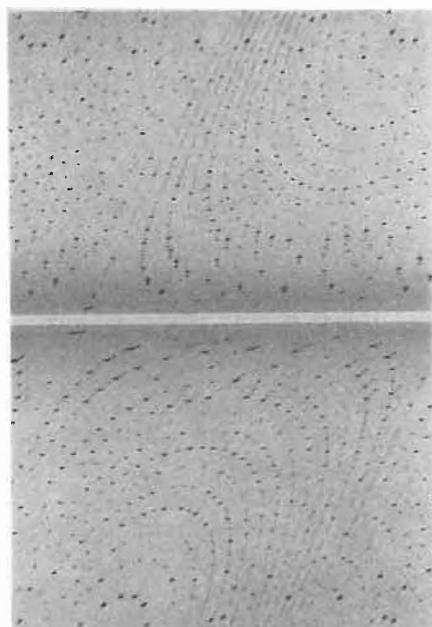


Abb. 8. Weissenberg-Aufnahme von Galenobismutit, PbBi_2S_4 , erste Schichtlinie, gedreht um c . Der Film war um die Waagrechte dieser Photo eingerollt. Die Projektion aller Reflexe auf die Senkrechte entspricht der ersten Schichtlinie der entsprechenden Drehaufnahme (Aufnahme: Y. JITAKA)

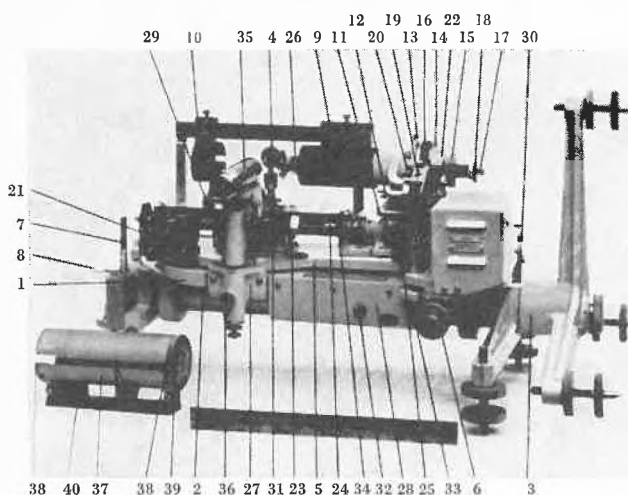


Abb. 9. Weissenberg-Goniometer. Durch das Röhrchen bei 4 kommt der Röntgenstrahl. Der Kristall ist auf dem Goniometerkopf 26 montiert. Die Drehachse verläuft in der Richtung 26-17. Mit den Rohren 10 und 9 werden bei Weissenberg-Aufnahmen die Schichtlinien bis auf eine abgedeckt. Bei 37 steht die herausgenommene Kassette

intensitäten auf dem Film werden entweder durch Vergleich mit einer Schwärzungsskala geschätzt (Fehler $\pm 20\%$), oder aber mit einem Photometer gemessen (Fehler $\pm 10\%$). Abb. 9 zeigt ein Weissenberg-Gerät.

Zum direkten Messen der Strahlintensitäten mit einem Zählrohr (Fehler $\pm 5\%$) dient das *Einkristalldiffraktometer*. Vor der Messung muß man sich auf einer Rechenmaschine berechnen: erstens, welche Reflexe überhaupt auftreten können, und dann zweitens für jeden derselben die Kristalldrehlage, bei der er entsteht, und den Ort, an

den das Zählrohr hingebraucht werden muß, um ihn zu messen. Diese zwei und noch ein paar weitere Angaben locht die Rechenmaschine auf einen Papierstreifen, der dann das Diffraktometer zum automatischen Messen aller Intensitäten steuert. Das Diffraktometer seinerseits locht wieder alle Meßergebnisse ab. Man kann mit diesem Streifen direkt auf eine Rechenmaschine gehen und die Strukturanalyse beginnen.

6. Gang der Strukturbestimmung

Den größten Teil der Zeit braucht man für die den Aufnahmen folgende eigentliche Strukturbestimmung. Für die Rechenarbeit ist man dabei unbedingt auf Rechenmaschinen angewiesen.

Die Gitterkonstanten lassen sich aus den Reflektionswinkeln (über die Netzebenenabstände d der Braggschen Gleichung, siehe Abb. 5) leicht und sehr genau berechnen.

Aus den Gitterkonstanten läßt sich das Volumen der Elementarzelle ermitteln, und daraus wieder ihr Gewicht, wenn man noch das spezifische Gewicht des untersuchten Stoffes bestimmt hat. Teilt man dieses Zellgewicht durch das Molekulargewicht bzw. Formelgewicht, so bekommt man Z , die Anzahl der Moleküle bzw. Formel-einheiten in der Elementarzelle. (Auf diese Weise kann man übrigens umgekehrt röntgenographisch sehr genaue Molekulargewichte bestimmen.)

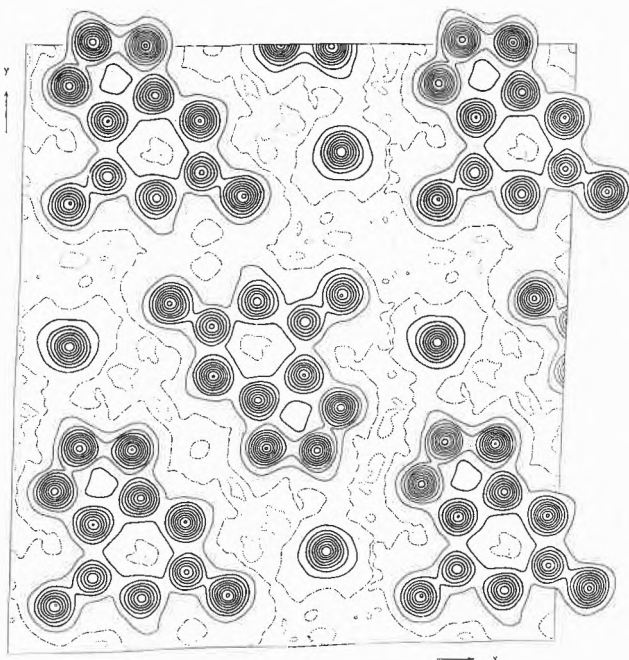


Abb. 10. Fourier-Schnitt durch die Schichtebene $z = 0$ von Xanthazol-Monohydrat. Es wurde etwas mehr als eine Elementarzelle gezeichnet. Die Kurven verbinden Orte gleicher Elektronendichte. Die H erscheinen nur als geringe Ausbuchtungen. Die Elektronendichte beträgt im untersten ausgezogenen Niveau $1,16 \text{ e}/\text{\AA}^3$, im zweituntersten $1,77 \text{ e}/\text{\AA}^3$ und nimmt von da an pro Intervall um $1,23 \text{ e}/\text{\AA}^3$ zu. Da die Moleküle um $3,4^\circ$ aus der Schichtebene gekippt sind, werden nicht alle Atome genau durch die Mitte geschnitten

In der Mehrzahl der Fälle ergibt sich aus den Röntgenaufnahmen, eventuell unter Berücksichtigung der äußeren Symmetrie der Kristalle und des piezoelektrischen Effekts (läßt auf Polarität schließen), auch die Raumgruppensymmetrie eindeutig.

Die Hauptarbeit und Hauptschwierigkeit gibt die eigentliche Strukturbestimmung: Herausfinden der Koordinaten aller Atome in der Elementarzelle, ausgehend von den beobachteten Reflexintensitäten. In der umgekehrten Richtung (Berechnen der Intensitäten für gegebene Atomlagen) geht es leicht, wie wir gesehen haben.

Was man zuerst berechnet, sind nicht direkt die Koordinaten der Atome, sondern es ist der Verlauf der Elektronendichte in der Elementarzelle. Man tut dies mit einer sogenannten *Fourier-Synthese*, deren Ergebnis Abb. 10 illustriert. Die Maxima der Elektronendichte ergeben die gesuchten Koordinaten. Für den Schnitt von Abb. 10 hat man sich die Elektronendichte für einen Raster von $60 \cdot 60 = 3600$ Punkten ausgerechnet und in diesen Raster die Kurven von Hand hineininterpoliert. Natürlich muß man mehrere solche Schnitte durch die Elementarzelle rechnen – vielleicht ebenfalls 60 –, besonders wenn die Atome nicht so schön in einer Schicht liegen.

Die Berechnung für einen einzelnen Punkt xyz erfolgt nach der Formel

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \cdot \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot \cos [360^\circ (hx + ky + lz) - \alpha_{hkl}]$$

ρ_{xyz} = Elektronendichte, in Anzahl Elektronen pro $\text{\AA}^3$, am Punkt xyz der Elementarzelle

V = Volumen der Elementarzelle

F_{hkl} = Relatives Maß der Amplitude (aus der beobachteten Intensität) des an der Netzebene hkl reflektierten Röntgenstrahls in Elektronen. Die Maßeinheit ist so gewählt, daß $F = 1$ würde, wenn nichts als ein ruhendes Elektron in der Elementarzelle wäre

hkl = Indizes der reflektierenden Netzebene, d. h. die Reziprokwerte der Koordinaten der nullpunktnächsten Netzebene der Parallelschar (siehe Abb. 5), in Bruchteilen der Kantenlängen abc

xyz = Koordinaten eines Punktes im Koordinatensystem der Elementarzelle, in Bruchteilen der Kantenlängen abc

α_{hkl} = Phasenwinkel des Reflexes hkl , gibt die Phasenverschiebung der Beugungswelle gegenüber einer nur am Zellnullpunkt reflektierten Welle an

Man muß also für jeden der im Falle des Xanthazols 1300 Reflexe den Ausdruck hinter dem Summenzeichen berechnen und dann alle 1300 zusammenzählen. Das gibt die Elektronendichte für einen der 3600 Punkte xy eines Schnittes. Eine IBM 7090 rechnet den ganzen Schnitt gleichwohl in wenigen Sekunden aus. Die Formel wird dazu allerdings noch zeitsparend umgeformt.

Die Wirkungsweise der Fourier-Formel ergibt sich aus dem folgenden. Will man nach dem Prinzip der Abb. 1 rückwärts für eine gegebene Struktur die Amplitude F_{hkl} eines bestimmten Reflexes ermitteln, so zeichnet man von jedem Atom der Elementarzelle aus eine Cosinuswelle in Richtung der betreffenden Netzebenenormalen (Abb. 4), Wellenlänge = Netzebenenabstand d (oder

1 ntel davon; für n siehe Braggsche Gleichung), Amplitude = Streuvermögen $f \cdot f_T$ des Atoms. Die Summe aller dieser Wellen gibt eine neue Cosinuswelle mit gleicher Wellenlänge, und das ist die gesuchte Interferenzwelle mit der Amplitude F_{hkl} und der Phasenverschiebung α_{hkl} gegen die Netzebene. Algebraisch sieht das so aus:

$$\begin{aligned} A_{hkl} &= \sum_j (f \cdot f_T)_j \cdot \cos [360^\circ (hx_j + ky_j + lz_j)] \\ B_{hkl} &= \sum_j (f \cdot f_T)_j \cdot \sin [360^\circ (hx_j + ky_j + lz_j)] \\ F_{hkl}^2 &= A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \\ \operatorname{tg} \alpha_{hkl} &= B_{hkl} / A_{hkl} \end{aligned}$$

x_j, y_j, z_j sind die Koordinaten des Atoms Nr. j in der Elementarzelle.

Der angegebene Konstruktionsgang ergibt sich daraus, daß der Gangunterschied von an benachbarten Netzebenen reflektierten Strahlen gerade 1 Wellenlänge (oder ein ganzzahliges Vielfaches davon) sein muß – auf den Netzebenen liegen immer strukturell gleichwertige Atome und diese müssen sich maximal verstärken. Liegt nun ein Atom nicht auf den Netzebenen, sondern in z.B. $\frac{1}{4}$ Netzebenenabstand dazwischen, so hat seine Beugungswelle eben nur $\frac{1}{4} \lambda$ Gangunterschied gegen die Welle von der benachbarten Netzebene. Dieser Situation wird die angegebene Konstruktion gerecht.

Die Interferenzwelle ist also gleichwertig mit im Falle des Xanthazols 24 Teilwellen, wovon jede ihren Scheitelwert in dem Atom hat, von welchem sie ausging. Die Fourier-Formel addiert nun diese Interferenzwellen Reflex um Reflex (als ebene Wellen, mit der Wellenfront parallel zur Netzebene). Während sich im leeren Bereich zwischen den Atomen Wellenberge und Wellentäler mit der Zeit statistisch ausgleichen, bildet sich am Ort eines Atoms nach und nach ein Maximum heraus, denn mit jeder Interferenzwelle wird eine Teilwelle mit Scheitelwert am Ort des Atoms hinzuaddiert.

Zurück zur Anwendung der Formel. Einen Haken hat die Sache: Der Phasenwinkel α ist im Gegensatz zu allen andern Größen experimentell nicht bestimmbar; er muß vielmehr durch allerhand Kniffe und Schliche rechnerisch ermittelt werden. Der Phasenwinkel α ist recht eigentlich das Problem des Röntgenkristallographen. Wären die Phasenwinkel experimentell zugänglich – gleich wie es die Amplituden F sind –, so würde die Strukturbestimmung mehr oder weniger zur Routinearbeit, man könnte sie sogar automatisieren. Wir hätten nur noch etwa Gitterkonstanten und Raumgruppe zu bestimmen, einen guten Kristall in einer umfangreichen Apparatur zu montieren, auf den Knopf zu drücken und könnten nach einer bis zwei Wochen die Struktur fertig gedruckt und gezeichnet abholen gehen.

Kennt man die Struktur, so kann man die Phasenwinkel ebenso leicht berechnen wie die Amplituden. Die Strukturbestimmung ist stets ein Näherungsverfahren. Man geht aus von einer Näherungsstruktur, in der noch einige Atome fehlen mögen, andere nur ungenau lokalisiert sind.

Damit berechnet man Phasenwinkel. Diese schlechten Phasenwinkel, zusammen mit den guten, nämlich beobachteten F , geben eine erste Fourier-Synthese. Diese gibt nun schon bessere Atomlagen, damit bessere Phasen, usw.

Zuletzt wird statt der Fourier-Synthesen ein Kleinst-Quadrat-Verfahren eingesetzt. Es liefert direkt die an den Koordinaten und Temperaturfaktoren anzubringenden Korrekturen. Diese sind so bemessen, daß die Summe der quadrierten Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Amplituden F aller Reflexe ein Minimum wird. Auch dieses Verfahren arbeitet näherungsweise, muß also mehrmals wiederholt werden.

Haben die Kristalle ein Symmetriezentrum, so vereinfacht sich das Phasenproblem sehr: α kann dann nur 0° oder 180° sein, was einfach positives oder negatives F in der Formel bedeutet. 60% der organischen und 80% der anorganischen untersuchten Verbindungen sind zentrosymmetrisch (W. NOWACKI, T. MATSUMOTO und A. EDENHARTER)².

Wie kommt man nun aber zur ersten Näherungsstruktur, zu ersten Phasenwinkeln? Es gibt verschiedene Verfahren.

a) Interpretation der Patterson-Synthese

Meist rechnet man sich zuerst eine sogenannte Patterson-Synthese aus:

$$p_{xyz} = \frac{1}{V} \cdot \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot \cos [360^\circ (hx + ky + lz)].$$

Die Patterson-Funktion enthält also nur experimentell bestimmbare Größen, keine Phasenwinkel. Im übrigen geht alles gleich wie bei der Fourier-Synthese: Man rechnet sich die Patterson-Funktion p_{xyz} (Dimension: Elektronen im Quadrat pro $\text{\AA}^3$) für ein Raster von Punkten xyz aus und füllt dann die Elementarzelle mit Kurven gleichen p -Wertes.

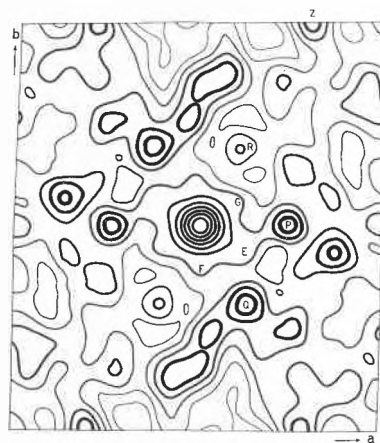


Abb. 11. Patterson-Schnitt durch $z=0$ von Xanthazol-Monohydrat. Der Koordinatennullpunkt ist in der Mitte der Zeichnung. Intervall der Kurven $24,2 \text{ e}^2/\text{\AA}^3$, höchstes Niveau (z.B. in Q) $217 \text{ e}^2/\text{\AA}^3$. Im Nullpunktmaximum ist das Intervall größer

Abb.11 zeigt den dem Fourier-Schnitt von Abb.10 entsprechenden Patterson-Schnitt von Xanthazol. Wie erklärt sich dieses wirre Bild? Man bekäme es, wenn man den Fourier-Schnitt 24mal parallelverschoben aufeinanderphotographieren würde, derart, daß bei jeder Photo ein anderes der 24 Atome der Elementarzelle in den Zellnullpunkt zu liegen käme. Belichtungszeit jeweils proportional zur Elektronenzahl gerade dieses Atoms. Mit jeder Photo kämen so 23 neue Maxima in die Patterson-Zelle, macht im ganzen $24 \cdot 23$ Stück, die sich meist hoffnungslos überlappen. (Genau genommen müßte man kontinuierlich vorgehen, statt der Reihe nach alle Atome der Reihe nach alle kleinen Volumen dV in den Nullpunkt nehmen, Belichtungszeit proportional zur Elektronendichte.)

Man kann es auch so sagen: Jedes denkbare Atompaar der Struktur, $\frac{1}{2} \cdot 24 \cdot 23$ Paare im Xanthazol, wird so parallelverschoben, daß der eine Partner des Paares in den Zellnullpunkt kommt. Am Ort des andern tritt dann in der Patterson-Zelle ein Maximum auf, Höhe proportional dem Produkt der Elektronenzahlen der beiden. (Auch hier sind es genauer alle Paare von kleinen Volumenteilen dV der Elementarzelle und Produkte der betreffenden Elektronendichten.)

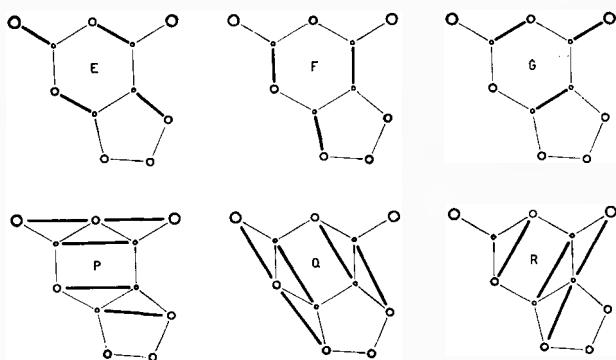


Abb. 12. Zwischenatomare Vektoren im Xanthazolmolekül

In Abb.12 sind einige innermolekulare Atompaare (Vektoren) im Xanthazol-Molekül eingezeichnet. Trägt man alle diese Vektoren vom selben Punkt aus ab, so bilden sie ein kleines (*EFG*) und ein großes Sechseck (*PQR*), 30° gegeneinander verdreht. Die beiden Sechsecke findet man in der Tat im Patterson-Schnitt von Abb.11, das innere mit dem Maximum am Nullpunkt zusammenfließend. Die Maxima heben sich sehr gut ab, weil an jedem mehrere parallele Vektoren beteiligt sind. Durch Abzählen in Abb.12 findet man, daß im innern Sechseck das Maximum *E* stärker sein muß als die beiden andern, im äußern *R* (senkrecht zu *E*!) schwächer als die beiden andern. Auch das sieht man in Abb.11.

Das Doppelsechseck des Patterson-Schnittes läßt so für die Orientierung eines jeden der zwei Xanthazol-Moleküle in der Elementarzelle nur noch vier Möglich-

keiten offen. (Die 180° um die *R*- oder *E*-Vektoren oder um beide nacheinander gedrehten Moleküle der Abb.12 gäben nämlich dasselbe Bild.)

In jedem Fall sind die Pyrimidin-Sechseringe der beiden Moleküle parallel und ergeben damit u. a. sechs parallele zwischenmolekulare Vektoren, die dem Vektor Ringmitte-Ringmitte entsprechen. Das zugehörige starke Maximum der Patterson kann nur *Z* in Abb.11 sein, denn in allen andern Fällen würden sich die Moleküle überlappen, wie Modelle zeigten. Setzt man also die Ringmitte des einen Moleküls in den Nullpunkt der Patterson, so muß die andere in *Z* sein. Damit sind die Koordinaten der Ringmitten bestimmt, denn man kann im Prinzip den Nullpunkt der Elementarzelle willkürlich z. B. mitten zwischen die zwei Ringe legen.

Die vier Möglichkeiten der Orientierung pro Molekül lassen noch 16 Möglichkeiten für die ganze Struktur. 12 davon bilden 6 enantiomorphe Paare, bleiben 10 verschiedene Strukturen. 7 davon ließen sich mit Modellen wegen Überlappung ausschließen. Die 3 bleibenden wurden als Näherungsstrukturen zum Berechnen von Phasenwinkeln und Fourier-Synthesen eingesetzt. Eine davon geriet entschieden besser als die zwei andern und zeigte vor allem auch das bisher vernachlässigte Kristallwasser. Sie wurde als die richtige akzeptiert.

b) Die Schweratommethode

Die Methode des schweren Atoms geht bei Kristallen, die neben vielen leichten ein oder wenige schwere Atome enthalten. Die Lage dieser schweren Atome kann aus der Patterson-Synthese leicht ermittelt werden. Die Struktur aus nur den schweren Atomen dient dann als Näherungsstruktur zum Berechnen von Phasenwinkeln. Das geht, weil dank dem hohen Streuvermögen der schweren Atome Amplituden und Phasen in großen Zügen durch sie bestimmt werden.

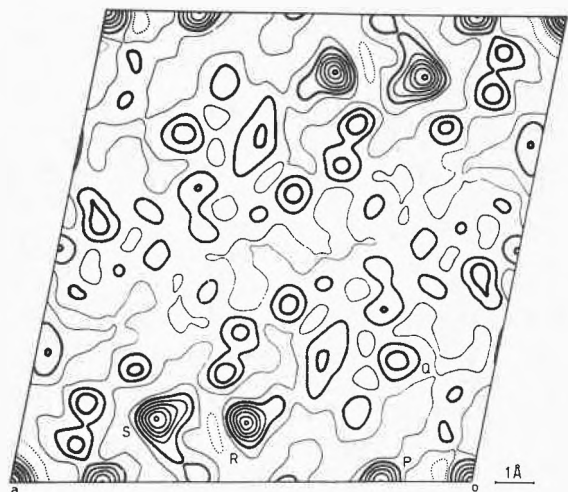


Abb. 13. Patterson-Projektion parallel zur Zellkante *b* (senkrecht zur Zeichenebene) von 7α -Bromcholesteryl bromid

Abb. 13 zeigt die Patterson-Projektion von 7-Bromcholesteryl bromid (H. BÜRKI und W. NOWACKI³). Brom ist hier schweres Atom. Die wenigen Maxima von Vektoren Br-Br heben sich im allgemeinen gut vom Untergrund der zahlreichen schwächeren Br-C und C-C ab (Höhe proportional dem Produkt der Elektronenzahlen!).

Es sind 2 Moleküle Sterin in der Elementarzelle, also 4 Br-Atome, gibt $\frac{1}{2} \cdot 4 \cdot 3 = 6$ mögliche Paare. Jedes Paar AB gibt zwei zentrisch zum Nullpunkt der Patterson gelegene Maxima, nämlich A von B aus gesehen und B von A aus gesehen (obere und untere Hälfte von Abb. 13). Die Projektion zeigt statt sechs nur vier verschiedene Maximumsorten, P, Q, R und S, da in der Projektion bei R und S symmetriebedingt je zwei zusammenfallen. Wenn man es sich unter Berücksichtigen der Raumgruppensymmetrie überlegt, kommt man leicht auf die gesuchten Br-Koordinaten.

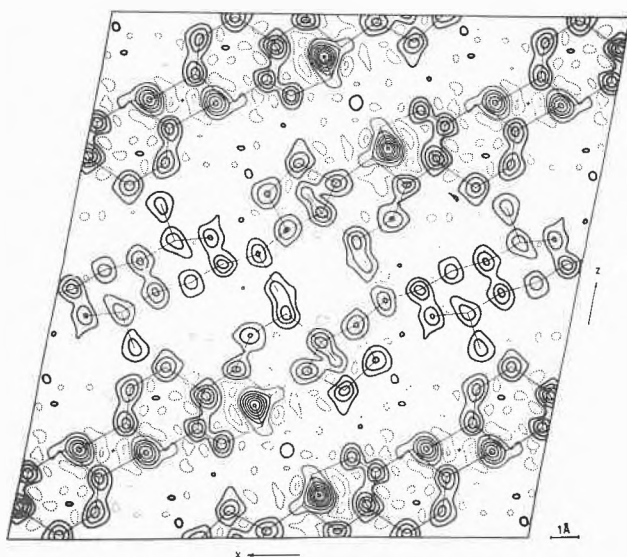


Abb. 14. Fourier-Projektion parallel *b* von 7α-Bromcholesterylchlorid. Es wurde etwas mehr als die Elementarzelle gezeichnet. Berechnet mit 333 Reflexen, Vorzeichen für 316 davon mit der Schweratommethode, für den Rest mit der Methode des isomorphen Ersatzes

Abb. 14 zeigt die mit Halogen-Phasenwinkeln α und experimentellen Amplituden F berechnete Fourier-Projektion, diesmal von 7-Bromcholesterylchlorid, das dieselbe Struktur hat wie das Bromid, also mit ihm isotyp ist. Abb. 15 zeigt ein räumliches Modell der Struktur, das mit den Koordinaten aus der Projektion Abb. 14 unter Annahme normaler Bindungslängen (z. B. C-C = 1,54 Å) konstruiert wurde.

Mit dieser Strukturbestimmung sollte eigentlich nur die Epimerie an C₇ abgeklärt werden, d. h. entschieden werden, ob das Br dort nach oben oder nach unten

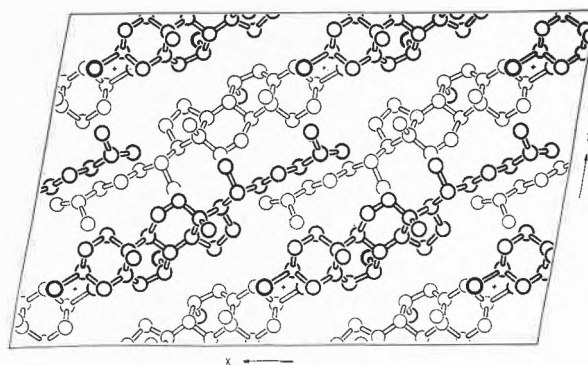


Abb. 15. Kristallstruktur von 7α-Bromcholesterylchlorid

weise. Es weist unzweifelhaft nach unten. Dabei kam gratis noch die Konstitution des ganzen übrigen Sterinskeletts heraus, über die bei der Strukturbestimmung nicht das geringste vorausgesetzt wurde. Wenn schon die Cholesterin-Konstitution längst auf chemischem Weg sichergestellt ist, illustriert das doch die Leistungsfähigkeit der röntgenographischen Methode.

An chemischen Angaben braucht man für das Schweratomverfahren theoretisch nur die Bruttoformel, eigentlich nur den Prozentgehalt an schwerem Element. Allerdings wird die Arbeit meist sehr erleichtert und oft erst ermöglicht, wenn Teile des Moleküls schon bekannt sind.

Natürlich ist in den Fourier-Synthesen nicht «angeschrieben», um welche chemischen Elemente es sich bei den Maxima handelt, auch nicht, ob eine Bindung einfach oder doppelt sei. Das letztere ergibt sich aber aus den Bindungslängen, z. B. ist C-C 1,54 Å, C=C aber 1,33 Å. Die chemische Natur der Atome sollte sich im Prinzip aus den Maximahöhen oder aus der über das ganze Atom integrierten Elektronenzahl ergeben. Praktisch ist aber die Unterscheidung von Elementen mit ähnlicher Ordnungszahl oft nicht möglich. Immerhin sollten in einer genauen Fourier-Synthese C, N und O gerade noch unterschieden werden können, wenn sie nebeneinander vorkommen.

Etwa die Hälfte der organischen Strukturen wird zur Zeit nach der Schweratommethode und verwandten Verfahren bestimmt.

c) Die Methode des isomorphen Ersatzes

Unterscheiden sich zwei Kristallstrukturen nur dadurch, daß in der zweiten irgendwo an Stelle eines leichteren ein schwereres Atom sitzt (man merkt das an der Ähnlichkeit der Röntgendiagramme der beiden), so ergibt sich daraus eine weitere Möglichkeit der Phasenbestimmung. Man muß hierzu zuerst aus der Patterson-Synthese die Koordinaten dieses isomorph substituierten Atoms ermitteln, gleich wie bei der Schweratommethode. Aus diesen Koordinaten berechnet man sich dann für jeden Reflex die Änderung der Amplitude F , die der Eintritt des schweren Atoms bewirken muß, und vergleicht diese mit der tatsächlich beobachteten Ände-

³ H. BÜRKI und W. NOWACKI, Z. Kristallogr. 108 (1956) 206.

rung der Intensität, also der F^2 . Bei zentrosymmetrischen Strukturen, wo statt eines Phasenwinkels nur das Vorzeichen der F gefunden werden muß, schließt man dann wie folgt: Ist die berechnete Amplitudenänderung negativ, so ist das Amplitudenvorzeichen $-$, wenn die Intensität größer wurde, $+$, wenn sie kleiner wurde; bei positiver Amplitudenänderung ist es gerade umgekehrt.

Nach dem Verfahren des isomorphen Ersatzes werden gegenwärtig verschiedene Eiweißkristallstrukturen bestimmt. Eiweiße kristallisieren allerdings durchwegs azentrisch.

Als schweres Atom wird hier häufig Hg in metallorganischer Form gebraucht, z.B. $p\text{-ClHg}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3'$, aber auch Komplexe wie $[\text{PtCl}_6]^-$ kommen zur Anwendung. Diese Verbindungen werden oft nachträglich in den bereits existierenden Eiweißkristall eingeführt, durch Diffusion aus der Mutterlauge. Die Ionen haften sich dann an einer passenden, jedoch für eine gegebene Kombination immer gleiche Stelle an die Proteinmoleküle an (z.B. SH!). Dabei ersetzen sie bloß das sonst dorthin gehörende Kristallwasser, ohne aber – in den brauchbaren Fällen – an der Lage der Eiweißmoleküle etwas zu ändern. Daß gleichzeitig Wasser durch die anderen Atome des Schweratomträgers verdrängt wird, kann man in den ersten Stufen der Strukturbestimmung vernachlässigen. Von jedem Protein müssen mehrere Schweratomverbindungen röntgenographisch aufgenommen werden, damit man brauchbare Phasenwinkel herausmitteln kann.

Ein Eiweißkristall gibt größenordnungsmäßig 20000 Reflexe zu messen. Ihre Verarbeitung gibt eine gewaltige Rechenarbeit. So wurden z.B. Verfeinerungsverfahren erwogen, die nicht durchführbar sind, weil kein Computer der Welt sie bewältigen kann.

d) Direkte Strukturvorschläge

Manchmal kommt man aus verschiedenen Beobachtungen und Überlegungen von selbst auf Möglichkeiten für eine Struktur. Man wird dann mit den angenommenen Atomlagen die F berechnen, und wenn die Übereinstimmung mit den beobachteten gut ist, hat man den roten Faden gefunden.

So können allein schon die Abmessungen der Elementarzelle die Orientierungsmöglichkeiten für ein gegebenes Molekül einschränken.

In andern Fällen legt die festgestellte Symmetrie, also die Raumgruppe, einiges fest. Teilt z. B. eine Spiegelebene die Elementarzelle in zwei spiegelgleiche Hälften, so muß im allgemeinen jedes Atom doppelt in der Zelle sein. Ist gleichwohl eines nur in der Einzahl vorhanden, so muß es auf der Spiegelebene selbst liegen.

Auffällig starke Reflexe bedeuten, daß die Materie in Schichten parallel zur betreffenden Netzebene angeordnet ist.

Schließlich weiß man aus den bereits bestimmten Strukturen, d.h. aus der Kristallchemie, schon einiges

über die Gewohnheiten der Atome und Moleküle. So werden etwa dichte Packungen bevorzugt, Ionenladungen durch möglichst nahe Gegenionen bereits lokal neutralisiert und Möglichkeiten für Wasserstoffbindungen nicht unbenutzt gelassen.

e) Algebraische Verfahren

Für zentrosymmetrische Kristalle kann man manchmal direkt, ohne Annahmen über die Struktur, die F -Vorzeichen der stärkeren Reflexe bestimmen, und zwar auf Grund von Beziehungen zwischen den Vorzeichen verschiedener Reflexe. Eine davon lautet:

$$S_H = S_K \cdot S_{H-K}$$

S gibt das Vorzeichen an, ist entweder $+1$ oder -1 . H und K steht für die Indizes hkl . Beispiel:

$$S_{251} = S_{131} \cdot S_{120}$$

F_{251} ist also $+$, wenn die beiden andern entweder beide $+$ oder beide $-$ sind. Drei Vorzeichen darf man zu Beginn annehmen, sie legen nur den Nullpunkt der Elementarzelle fest. Die Beziehungen haben nur Wahrscheinlichkeitscharakter und gelten um so besser, je stärker die beteiligten Reflexe sind. Die algebraischen Verfahren funktionieren am besten, wenn die Atome nicht zu verschiedene Ordnungszahlen haben und wenn die Elementarzelle nicht zu groß ist.

7. Anorganische Beispiele: Sulfosalze

Sulfosalze sind uns von der qualitativen Analyse her bekannt: Aus dem gefällten Sulfidgemisch der Schwefelwasserstoffgruppe kann man As, Sb und Sn mit Ammoniumsulfid als Sulfosalze in Lösung bringen. Allgemein kommt man zu Sulfosäuren durch Ersatz der O in Sauerstoffsäuren durch S. So gibt es z.B. auch Sulphosphate und Sulfosilicate.

Die hier zu besprechenden Sulfosalze sind durchwegs Mineralien. Ein berühmter und in den letzten Jahren von Bern aus intensiv bearbeiteter Fundort ist der Lengenbach im Binnthal, Kanton Wallis (W. NOWACKI⁴; S. GRAESER⁵). Die Sulfosalze sind dort in einem schneeweißen Dolomit eingebettet. Bisher wurden im Binnthal 28 verschiedene Sulfosalze festgestellt; 15 davon wurden auf der ganzen Welt sonst noch nirgends gefunden.

Chemisch sind die meisten Binnthaler Sulfosalze Sulfarsenite, also Salze der sulfarsenigen Säure H_3AsS_3 und ihrer Polymeren. Einziges Sulfarsenat ist der Enargit Cu_3AsS_4 . Nur drei sind Sulfantimonite, nur eins ist ein Sulfobismutit⁵. – Als Kation tritt vor allem Pb^{++} auf, dazu Cu^+ , Ag^+ , Tl^+ , selten Zn^{++} .

⁴ W. NOWACKI, *Schweiz. mineralog.-petrogr. Mitt.* 44 (1964) 459.

⁵ S. GRAESER, *Schweiz. mineralog.-petrogr. Mitt.* 45 (1965) 597.

Wie das SiO_4 -Tetraeder Bauelement der Silicate ist, ist die AsS_3 -Pyramide Bauelement der Sulfarsenite (siehe z. B. in Abb. 19). Es werden im Mittel folgende Abmessungen für diese Pyramide gefunden:

$$\begin{array}{ll} \text{Abstand As-S} & 2,28 \text{ \AA} \\ \text{Winkel S-As-S} & 97,5^\circ \end{array}$$

Sulfarseinite (bzw. Sulfantimonite), die sich von der monomeren Säure H_3AsS_3 ableiten, also *ortho*-Sulfarsenite, haben freie, unverknüpfte Pyramiden AsS_3 . Beispiele sind:

Proustite Ag_3AsS_3 (P. ENGEL und W. NOWACKI⁶), (U. WATTENBERG und E. HELLNER⁷);
Freieslebenite AgPbSbS_3 (E. HELLNER⁸);
Seligmannit CuPbAsS_3 (G. LEINWEBER⁹).

Charakteristisch für diese basischere, As- bzw. Sb-ärmere Gruppe von Sulfosalzen ist das As : S-Verhältnis 1 : 3.

Es gibt aber auch eigentliche «basische» Sulfosalze, mit einem S-Überschuß, der von As strukturell nicht mehr aufgenommen werden kann. Beispiele sind:

Binnit $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (B. J. WUENSCH, Y. TAKÉUCHI und NOWACKI¹⁰);
Jordanit etwa $\text{Pb}_{26}\text{As}_{14}\text{S}_{46}$ (B. J. WUENSCH und W. NOWACKI¹¹).



Abb. 16. Binnitkristall, Durchmesser 5 mm (aus W. NOWACKI, *Mitt. Naturf. Ges. Bern* 18 [1960] 35)

Verschiedene Sulfosalze leiten sich von HAsS_2 ab, man kann sie als *meta*-Sulfarsenite bezeichnen. Typisch ist das Verhältnis As : S = 1 : 2. In den Strukturen dieser saureren Sulfosalze findet man entweder Ringe $(\text{AsS}_2)_n$ oder endlose Ketten $(\text{AsS}_2)_\infty$, wobei die AsS_3 -Pyramiden durch gemeinsame S verknüpft sind. Beispiele:

Smithit AgAsS_2 (E. HELLNER und H. BURZLAFF¹²);
Berthierit $\text{Fe}(\text{SbS}_2)_2$ (M. J. BUEGER und T. HAHN¹³);
Wolfsbergit CuSbS_2 (W. HOFMANN¹⁴);
Lorandit TlAsS_2 (A. ZEMANN und J. ZEMANN¹⁵);
Miargyrit AgSbS_2 (C. R. KNOWLES¹⁶).

⁶ P. ENGEL und W. NOWACKI, *N. Jb. Miner. Mh.* 1966, 181.

⁷ U. WATTENBERG und E. HELLNER, *Referate der 8. Diskussions-tagung der Sektion für Kristallkunde*, 1965, S. 19.

⁸ E. HELLNER, *Z. Kristallogr.* 109 (1957) 284.

⁹ G. LEINWEBER, *Z. Kristallogr.* 108 (1956) 161.

¹⁰ B. J. WUENSCH, Y. TAKÉUCHI und W. NOWACKI, *Z. Kristallogr.* 123 (1966) 1.

¹¹ B. J. WUENSCH und W. NOWACKI, *Schweiz. mineralog.-petrogr. Mitt.* 46 (1966) 89.

¹² E. HELLNER und H. BURZLAFF, *Naturwiss.* 51 (1964) 35.

¹³ M. J. BUEGER und T. HAHN, *Amer. Mineralogist* 40 (1955) 226.

¹⁴ W. HOFMANN, *Z. Kristallogr.* 84 (1933) 177.

¹⁵ A. ZEMANN und J. ZEMANN, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 1002.

¹⁶ C. R. KNOWLES, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 847.

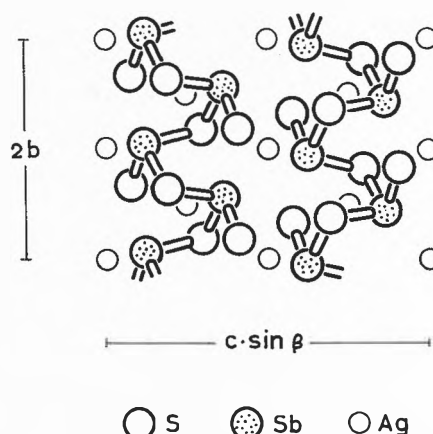


Abb. 17. Miargyrit AgSbS_2 . Gezeichnet mit den Koordinaten von C. R. KNOWLES¹⁶. In dieser Arbeit ist irrtümlicherweise nicht von Schrauben die Rede, sondern von AsS_3 mit gemeinsamen Kanten, d. h. wohl Viererringen $(\text{SbS}_2)_2$. – Das nächsttiefere Schraubenpaar ist um $\frac{1}{2}b$ gegen das gezeichnete verschoben

Der Smithit hat $(\text{AsS}_2)_3$ -Sechseringe in der Sesselform. Gerade Ketten $(\text{AsS}_2)_\infty$ haben Berthierit und Wolfsbergit; im letzteren werden die Ketten durch Cu zu Doppelschichten verknüpft. Schrauben $(\text{AsS}_2)_\infty$ mit vier Pyramiden pro Umgang hat der Lorandit. Miargyrit (Abb. 17) hat Schrauben mit zwei Pyramiden pro Umgang. Solche Schrauben findet man neben Viererringen $(\text{SbS}_2)_2$ auch im Livingstonit (Abb. 21). Eventuell endlose, wahrscheinlicher aber auch nur endliche Ketten (Abb. 18) hat der

Skleroklas $(\text{Pb}, \text{Tl}) \text{As}_2\text{S}_4$ (W. NOWACKI, Y. JITAKA, H. BÜRKI, V. KUNZ¹⁷).

Es gibt aber auch Sulfosalze mit nur *wenigliedrigen Ketten*. Ihre Zusammensetzung muß zwischen AsS_2 und AsS_3 liegen,

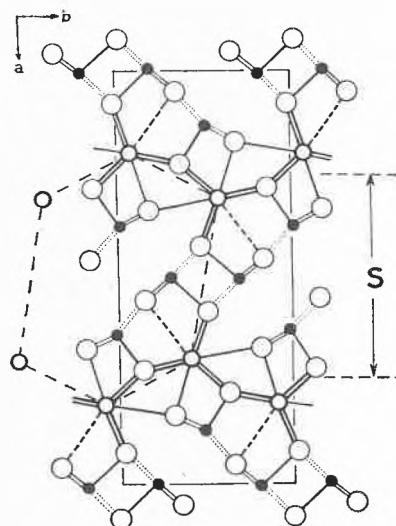


Abb. 18. Skleroklas $(\text{Pb}, \text{Tl}) \text{As}_2\text{S}_4$. Schwarze Punkte sind As, große Kreise S, kleine Pb. Die (AsS_2) -Ketten verlaufen senkrecht zur Zeichenebene. Pb ist von 9 S umgeben (aus Y. TAKÉUCHI, *J. Jap. Cryst. Soc.* 7 [2, 1965] 110)

¹⁷ W. NOWACKI, Y. JITAKA, H. BÜRKI und V. KUNZ, *Schweiz. mineralog.-petrogr. Mitt.* 41 (1961) 103.

wenn nicht noch Komplikationen wie Ringschlüsse hinzukommen. Beispiele sind:

Jamesonit $\text{FePb}_4(\text{Sb}_3\text{S}_7)_2$ (N. NIIZEKI und M. J. BUERGER¹⁸);
Rathit I $(\text{Pb}, \text{Tl})_3\text{As}_4(\text{As}, \text{Ag})\text{S}_{10}$ (F. MARUMO und W. NOWACKI¹⁹).

Im Jamesonit sind 3 SbS_3 zu einer Kette verknüpft. Im Rathit I sind die Ketten länger (Abb. 19).

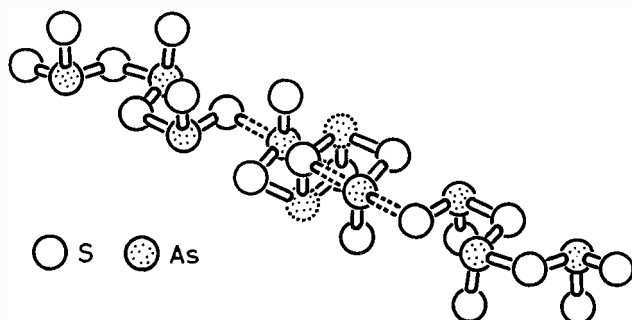


Abb. 19. AsS-Verband in Rathit I, $(\text{Pb}, \text{Tl})_3\text{As}_4(\text{As}, \text{Ag})\text{S}_{10}$. Die punktiert umrandeten As sind statistisch nur zur Hälfte besetzt, und von den gestrichelten As-S-Bindungen gilt statistisch bald die eine, bald die andere. Die Kette von 10 As ist daher nicht immer oder nie durchgehend (gezeichnet mit den Koordinaten in F. MARUMO und W. NOWACKI¹⁹).

Schließlich können die AsS_3 -Gruppen auch zu endlosen Schichten verbunden sein. Der As-Gehalt sinkt in diesen sauersten Sulfarseniten unter AsS_2 . Einziges Beispiel ist der

Hutchinsonit $(\text{Tl}, \text{Pb})_2\text{As}_5\text{S}_9$ (Y. TAKÉUCHI, S. GHOSE, W. NOWACKI²⁰).

Er hat eine komplizierte, nur relativ lose Schicht mit Seitenketten (Abb. 20). – Hexagonale Schichten wie bei den Silicaten würden zum As_2S_3 führen.

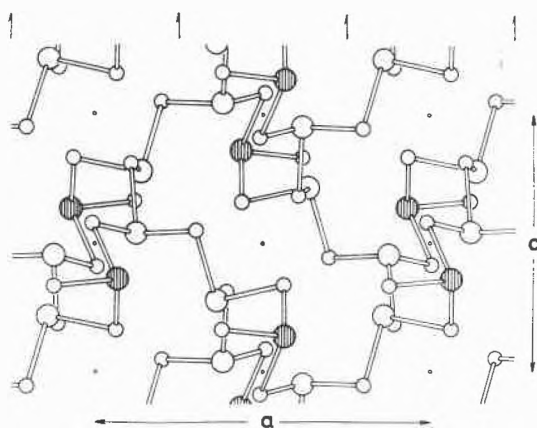


Abb. 20. As-S-Schicht aus Hutchinsonit $(\text{Tl}, \text{Pb})_2\text{As}_5\text{S}_9$. Große Kreise As, kleine S. An den schraffiert gezeichneten As hängt noch eine As_2S_5 -Seitenkette (aus Y. TAKÉUCHI, S. GHOSE und W. NOWACKI²⁰).

Es gibt aber auch Sulfosalze, die nicht ganz ins Schema der einfachen oder kondensierten AsS_3 -Pyramiden passen, und

zwar deshalb nicht, weil in ihnen Bindungen S-S oder As-As auftreten. Es sind

Livingstonit $\text{Hg}(\text{SbS}_2)_4$ (N. NIIZEKI und M. J. BUERGER²¹);
Lautit CuAsS (F. MARUMO und W. NOWACKI²²).

Disulfidbrücken hat der Livingstonit (Abb. 21). Sie binden dort $(\text{SbS}_2)_2$ -Viererringe mit $(\text{SbS}_2)_\infty$ -Schrauben zu Schichten zusammen. Diese Schichten werden damit elektrochemisch neutral. Eine weitere Sorte von $(\text{SbS}_2)_\infty$ -Schrauben wird durch Hg zu einer zweiten Schicht gebunden.

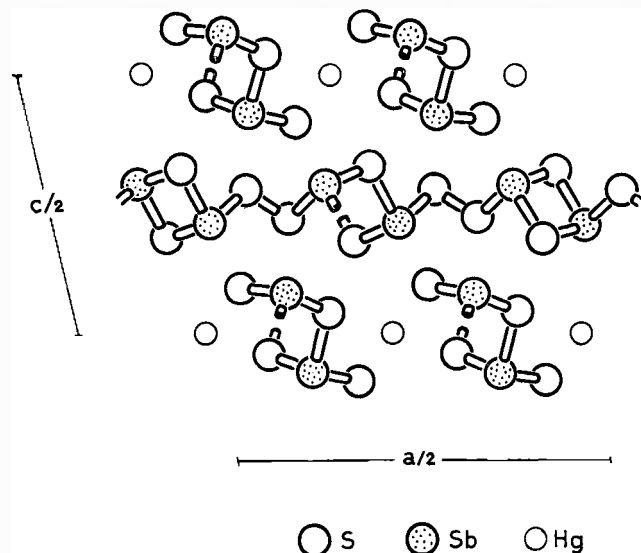


Abb. 21. Livingstonit $\text{Hg}(\text{SbS}_2)_4$. Es wurden zwei zentrosymmetrische Viererringe $(\text{SbS}_2)_2$ (Rand links und rechts) und fünf Schrauben gezeichnet. Die senkrecht zur Zeichenebene verlaufenden Schrauben sind ähnlich denjenigen auf Abb. 17. Nach N. NIIZEKI und M. J. BUERGER²¹ gezeichnet. Die Autoren bezeichnen allerdings die As-S-Verbindungen nicht als Ringe und Schrauben, sondern als Doppelketten – vermutlich, weil sie noch zwei übernächste S-Nachbarn des Sb mitrechnen, also die Koordination SbS_6 annehmen.

As-As-Bindungen wurden im Lautit gefunden (Abb. 22). Endlose As-As-Zickzackketten, mit einem S an jedem As, durchsetzen hier den Kristall. Die Plätze von 2 S der AsS_3 -Pyramide werden so von 2 As eingenommen.

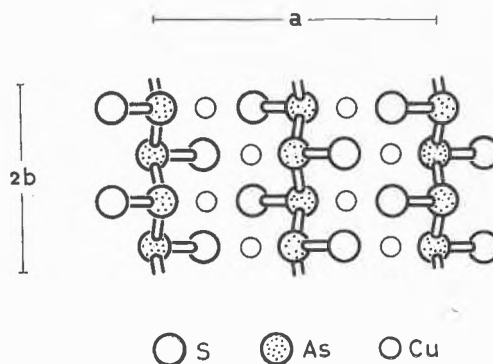


Abb. 22. Lautit CuAsS hat eine leicht deformierte Diamantstruktur (gezeichnet mit den Koordinaten in F. MARUMO und W. NOWACKI²²).

¹⁸ N. NIIZEKI und M. J. BUERGER, *Z. Kristallogr.* 109 (1957) 161.

¹⁹ F. MARUMO und W. NOWACKI, *Z. Kristallogr.* 122 (1965) 433.

²⁰ Y. TAKÉUCHI, S. GHOSE und W. NOWACKI, *Z. Kristallogr.* 121 (1965) 321.

²¹ N. NIIZEKI und M. J. BUERGER, *Z. Kristallogr.* 109 (1957) 129.

²² F. MARUMO und W. NOWACKI, *Schweiz. mineralog.-petr. Mitt.* 44 (1964) 439.

8. Strukturbestimmung mit Neutronenstrahlen

a) Allgemeines

Ein mit der Geschwindigkeit v bewegtes Teilchen der Masse m hat bekanntlich noch einen zweiten Aspekt, nämlich den einer Welle. Die Wellenlänge ist

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

h ist die Plancksche Konstante. Materiewellen dieser Art werden gleich elektromagnetischen Wellen durch die Atome gebeugt, und man bekommt von Kristallen Interferenzbilder wie mit Röntgenstrahlen.

Man könnte also Kristallstrukturen statt mit Röntgenstrahlen auch mit z. B. Neutronenwellen bestimmen. Im allgemeinen wird man das aber nicht tun, denn das Röntgenverfahren ist experimentell einfacher, billiger und wohl oft auch besser. Es gibt aber Strukturprobleme, die sich nur oder doch besser mit Neutronenbeugung lösen lassen. – Außer mit Neutronen wird auch noch mit Elektronen gearbeitet, jedoch meistens zum Bestimmen der Struktur von Gasmolekülen (Abb. 2).

Die Besonderheiten des Neutronenverfahrens beruhen auf dem folgenden: Röntgenstrahlen werden an den Elektronenhüllen der Atome gebeugt, Neutronenstrahlen dagegen an den Kernen. Eine Ausnahme machen die magnetischen Atome, wo zur Beugung am Kern noch die Beugung an den ungepaarten Elektronen der Hülle hinzukommt. – Das Streuvermögen für Röntgenstrahlen steigt stark und gleichmäßig mit der Ordnungszahl an. Dagegen gibt das Streuvermögen für Neutronen, gegen die Ordnungszahl abgetragen, eine unregelmäßige Zickzackkurve, und schwere Atome streuen im Mittel nur wenig stärker als leichte (Abb. 23). Ferner streuen die verschiedenen Isotope eines Elements unterschiedlich.

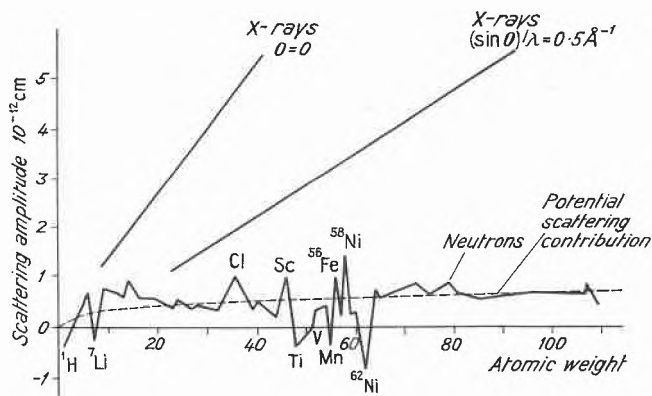


Abb. 23. Streuvermögen für Neutronen und Röntgenstrahlen. Die «scattering amplitude» ist der Atomformfaktor mit einer anderen Maßeinheit. Negative Amplituden bedeuten eine Phasenverschiebung von 180° (aus G.E.BACON, *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, Oxford 1962)

b) Experimentelles

Die Neutronen werden einem Reaktor entnommen. In einem solchen ist bekanntlich ein regelrechtes Neutronen-

gas; die thermischen Neutronen fliegen in den festen Stoffen kaum anders herum als O_2 -Moleküle in der Luft, bloß daß sie viel weniger anstoßen. Genau wie bei Gasen hängt das mittlere Geschwindigkeitsquadrat v^2 mit der absoluten Temperatur T wie folgt zusammen:

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT.$$

k ist die Boltzmann-Konstante. Für $100^\circ C$ gibt diese Gleichung als Geschwindigkeit 3 km/sec, und daraus die andere Formel als Wellenlänge 1,33 Å. Das ist gerade das, was für Kristalluntersuchungen günstig ist.

Die 1,33 Å sind nur ein Mittelwert aus einer Gaußschen Verteilung. Zur Neutronographie braucht man aber gleich wie zur Röntgenographie monochromatische Strahlen. Solche erhält man recht einfach durch Reflexion des gemischtwelligen Strahls an einer Kristallfläche: Der reflektierte Strahl ist monochromatisch. Das folgt aus dem bei der Röntgenbeugung erwähnten Bragg'schen Gesetz: Bei fest eingestelltem Winkel reflektiert nur eine ganz bestimmte Wellenlänge (allerdings auch noch die ganzzahligen Bruchteile davon). Da der den Monochromator treffende Neutronenstrahl (siehe Abbildung 24) nicht ideal parallel sein kann, sondern eine durch die Abmessungen des Kollimators bestimmte Divergenz von z. B. $\pm \frac{1}{2}^\circ$ hat, umfaßt der «monochromatische» Strahl ein Wellenlängenband von in diesem Fall $\pm 0,05$ Å, ist also keine scharfe Linie. Der große Kollimator

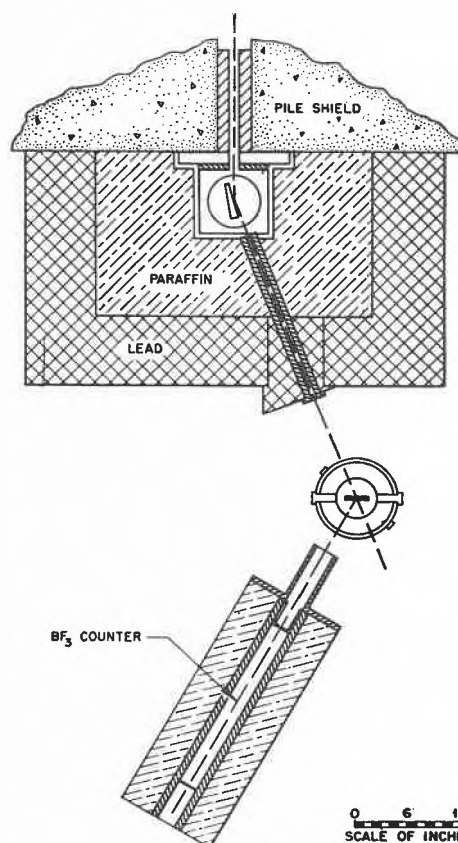


Abb. 24. Schema eines Neutronenspektrometers (aus G.E.BACON, *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, Oxford 1962)

matorquerschnitt ist nötig, wenn man eine zur Messung der Reflexe genügende Intensität haben will.

Aus dem gleichen Grund muß man mit relativ großen Kristallen arbeiten, Durchmesser einige mm, Länge 1 bis 2 cm. Das führt nicht zu Fehlern, da die gewöhnliche Absorption im Gegensatz zu derjenigen der Röntgenstrahlen vernachlässigbar klein ist. Die Kristallgröße ist jedoch nach oben begrenzt; Grund ist die sehr schwierig zu korrigierende sogenannte Extinktion, d.h. die Absorption durch den Beugungsvorgang selbst.

Im großen Neutronenflux neuerer Reaktortypen können Strahlquerschnitt (schärfere Linien!) und Kristall kleiner gewählt werden.

Gemessen werden die Reflexintensitäten mit einem BF_3 -haltigen Zählrohr, worin die Neutronen über eine Kernreaktion des Bors in ionisierende Strahlen transformiert werden. – Wie beim Röntgen gibt es auch für Neutronenbeugung automatische, programmgesteuerte Einkristall-Diffraktometer.

Sehr oft wurde bisher beim Neutronenverfahren mit Kristallpulvern gearbeitet statt mit Einkristallen. Der viel schwächeren Reflexe wegen müssen die Pulverpräparate größer sein; Durchmesser 1 bis 2 cm. Entsprechend ist die ganze Apparatur größer. Während man ein Röntgengerät ohne weiteres herumtragen kann, wiegt ein solches Neutronenspektrometer z. B. drei Tonnen.

c) Anwendungen

Die wichtigste Anwendung hat die Neutronenbeugung bei den *magnetischen Strukturen*. Magnetische Atome beugen nämlich je nach der Orientierung ihrer magnetischen Momente zur reflektierenden Netzebene ungleich stark. Man kann daher aus dem Neutronenbeugungsdiagramm etwas über die Orientierung der atomaren Magnete aussagen. Mit Röntgenstrahlen geht das nicht.

Ein weiteres Gebiet der Neutronenbeugung ist die *Unterscheidung schwererer Elemente mit benachbarten Ordnungszahlen*. In einem Fe neben Co enthaltenden Kristall z. B. kann mit Röntgenstrahlen nicht entschieden werden, welches Atom welches ist, die Elektronendichten sind zu ähnlich und damit auch das Streuvermögen. Die Amplituden der Neutronenstreuwellen dagegen verhalten sich in diesem Fall wie 4 : 1.

Sind drittens in einer Struktur *schwerere neben sehr leichten Elementen* enthalten, so kommt die Lage dieser leichten röntgenographisch nur schlecht heraus. Sie geben eben einen prozentual nur geringen Anteil an die Reflexintensitäten. Dagegen sind die Streuvermögen für Neutronen nicht so extrem verschieden, und in einer Neutronen-Fourier werden beide Atomsorten ähnlich gute Maxima geben.