

Strukturmethoden

1. Teil

Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen

Dr. Christoph Wölper

2. Teil

Pulverdiffraktometrie

Dr. Oleg Prymak

Strukturmethoden:
Röntgenstrukturanalyse von
Einkristallen

Sommersemester 2025

Christoph Wölper

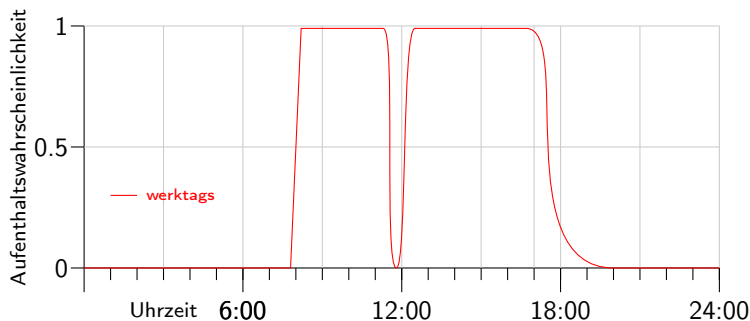
Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen

Christoph Wölper

christoph.woelper@uni-due.de

Telephon im Büro: 0201/183-4780

Sprechzeiten (Raum: S07 S00 C24 oder S07 S00 D27)



Prüfungsanmeldung

- Terminabsprache für mündliche Prüfung mit Dozenten
- Termine wahrscheinlich zu Beginn der Semesterferien
- Wir geben Termin und Prüfungsanmeldung ans Prüfungsamt weiter

Seminar

- 1× pro Woche (ca. 60–90 min) in Fünfergruppen
- Gruppeneinteilung und Terminfestlegung im Anschluss
- gegen Semesterende Messung eines Kristall¹
 - Zweier- bis Dreiergruppen
 - Termin nach Vereinbarung

¹Terms and condition may apply

Vorlesungsunterlagen

- Moodle läuft:
`https://lehre.moodle.uni-due.de/course/view.php?id=4151`
→ eigentlich kein Einschreibeschlüssel... ggf. versucht „XRD“
- Home-Page: unter AK Schulz → Teaching →
Strukturmethoden

Vorlesungs-/Seminarbeginn

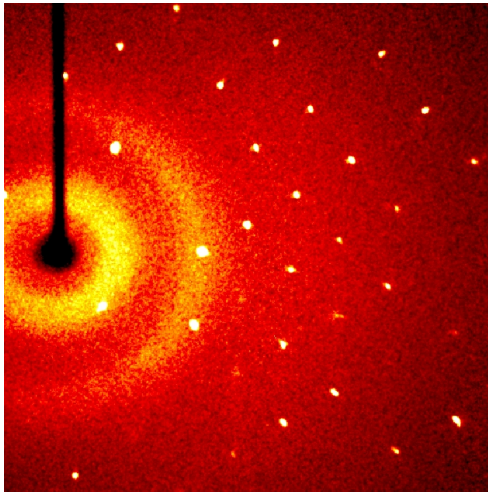
- jeweils pünktlich ohne akademische Viertelstunde

Was ist Röntgenstrukturanalyse?

Röntgenstrukturanalyse ist die Interpretation des *Beugungsbildes*, das beim Bestrahlen eines *Einkristalls* mit Röntgenstrahlung entsteht.

Aus Lage und Intensität der Beugungsmaxima lässt sich die Elektronendichteverteilung im Kristall errechnen, die dann den Atompositionen zugeordnet werden kann.

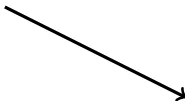
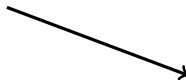
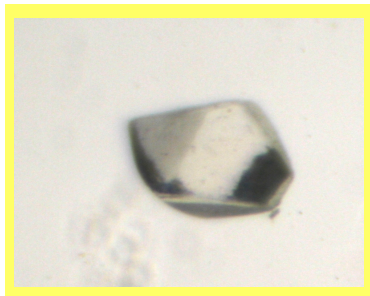
Beugungsbild



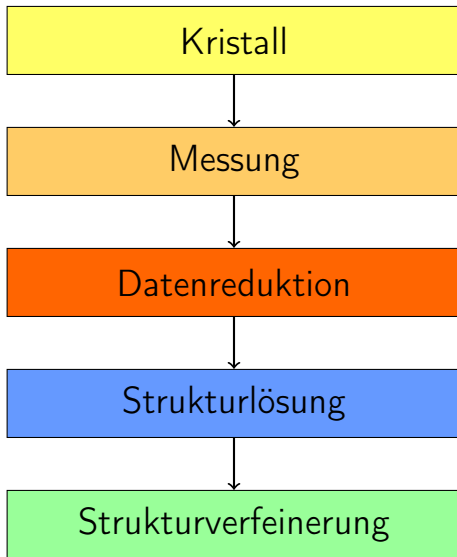
Was ist das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse?

Als Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse erhält man ein 3D-Struktur**modell** des Moleküls bzw. Ionengitters aus dem sich Konnektivität, Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel sowie intermolekulare Abstände bestimmen lassen.

Ist ein *Schweratom* enthalten ist es ebenfalls möglich die absolute Konfiguration von chiralen Verbindungen zu bestimmen.



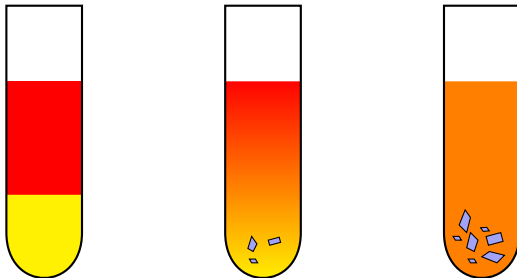
Sum formula	C_7H_8AgClN
Crystal system	monoclinic
Space group	$C2/c$
Unit cell	$a = 31.988(2) \text{ \AA}$ $b = 4.3033(2) \text{ \AA}$ $c = 11.7302(6) \text{ \AA}$ $\beta = 99.948(4)^\circ$
Volume	$1590.45(45) \text{ \AA}^3$
Z	8
θ -range	$2.89\text{--}30.51^\circ$
Index ranges	$h = \pm 43$ $k = \pm 6$ $l = \pm 16$
Reflections collected	11276
Ind. reflections	2416 [$R_{\text{int}} = 0.0313$]
R values [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 1.69\%$, $wR_2 = 4.41\%$
R values [all data]	$R_1 = 1.98\%$, $wR_2 = 4.50\%$



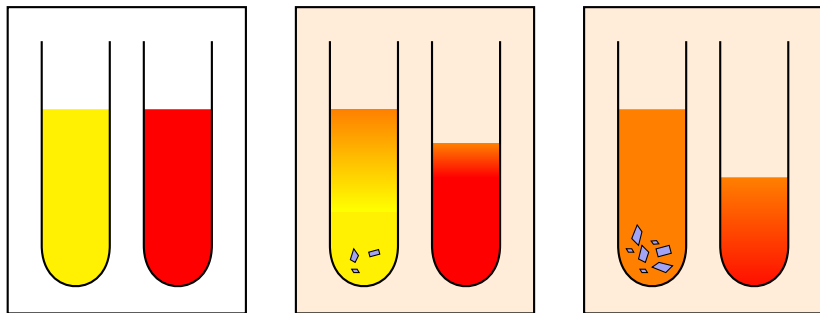
Wie züchte ich einen analysegeeigneten Kristall?

Die Methoden der Kristallzucht basieren auf einer langsamen Reduzierung der Löslichkeit oder einem langsamen Übergang in die feste Phase. Je langsamer die Kristalle wachsen desto besser ist im Allgemeinen die Qualität.

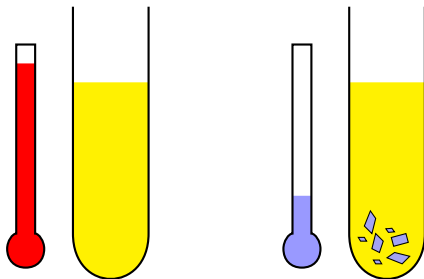
Diffusion zwischen zwei flüssigen Phasen



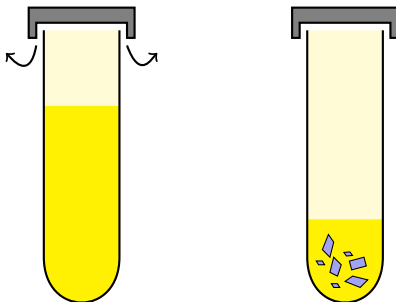
Diffusion durch die Gasphase



Kristallzucht auf thermischem Weg



„NMR-Röhrchen-im-Schrank-vergess“-Methode



Wie züchte ich einen analysegeeigneten Kristall?

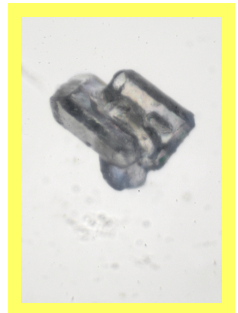
- Kreativ sein
- Parameter variieren
- Versuchsreihen
- wenn alles scheitert: Pulverdiffraktometrie

siehe auch:

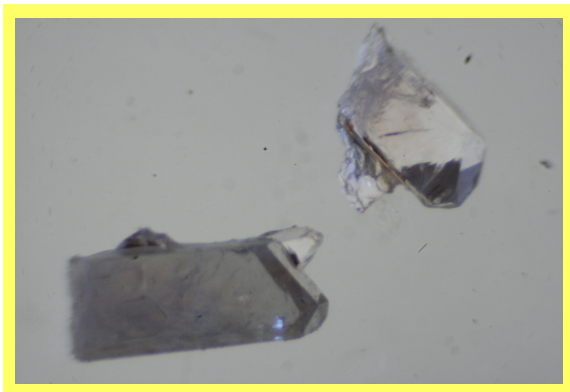
J. D. Dunitz, J. Bernstein, *Acc. Chem. Res.* 28 (1995), 193–200

Woran erkenne ich einen Einkristall?

Woran erkenne ich einen Einkristall?



Woran erkenne ich einen Einkristall?

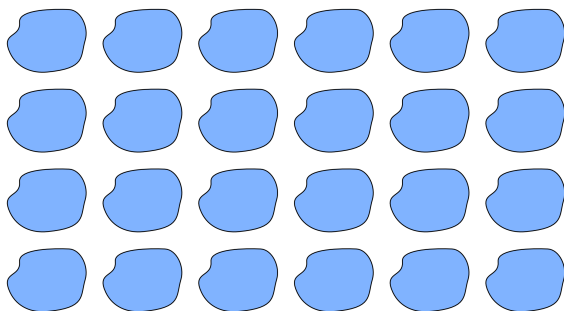


Präparation von Kristallen

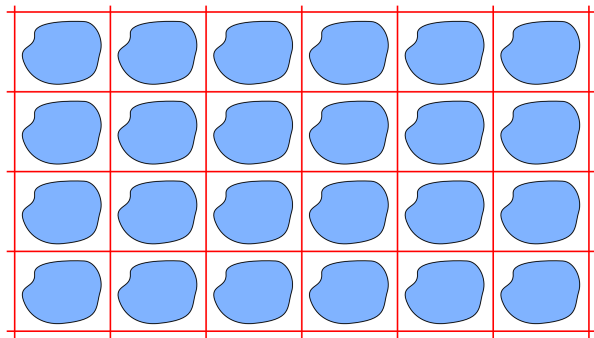
- Mikroskop
- Polfilter
- „Zauberöl“
- Skalpell, Rasierklinge zum Schneiden

Wie kann ich modellhaft einen Kristall beschreiben?

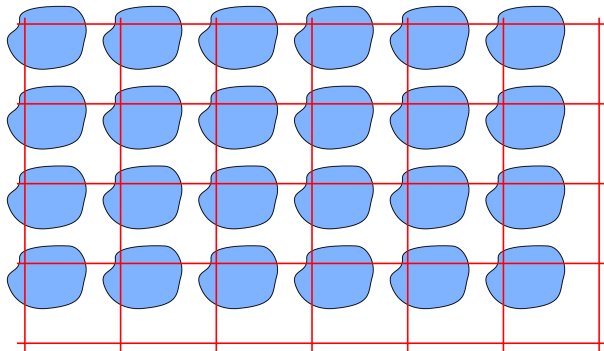
Wie kann ich modellhaft einen Kristall beschreiben?



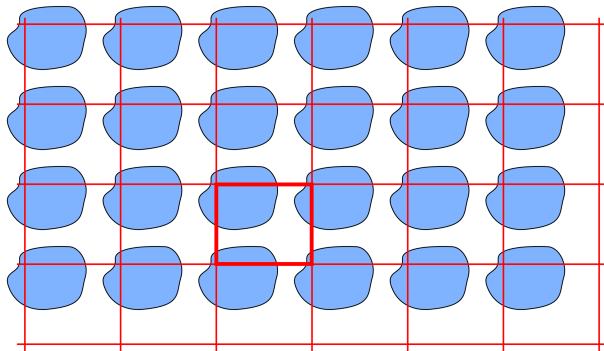
Wie kann ich modellhaft einen Kristall beschreiben?



Wie kann ich modellhaft einen Kristall beschreiben?



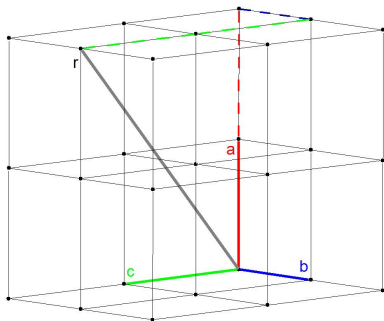
Wie kann ich modellhaft einen Kristall beschreiben?



Eine mögliche *Elementarzelle* des Kristalls. Nur Länge und Richtung der Kanten sind interessant \mapsto Beschreibung durch Vektoren.

Mathematische Beschreibung eines Gitters

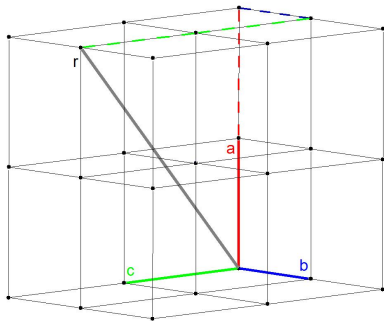
Mathematische Beschreibung eines Gitters



$$\vec{r} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}$$

- \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} sind die Basisvektoren des Gitters
- u , v und w sind ganze Zahlen
- jeder Gittervektor \vec{r} durch die Basisvektoren beschreibbar

Mathematische Beschreibung eines Gitters



$$\vec{r} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}$$

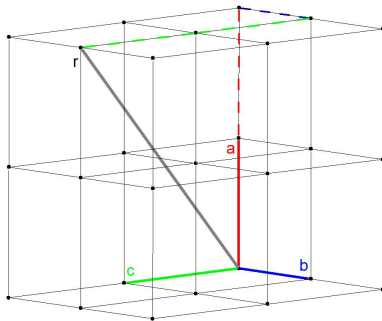
- Richtungsbeschreibung im Kristall

$$[uvw]$$

- u , v und w sind teilerfremd

$$\cancel{[420]} \mapsto [210]$$

Mathematische Beschreibung eines Gitters

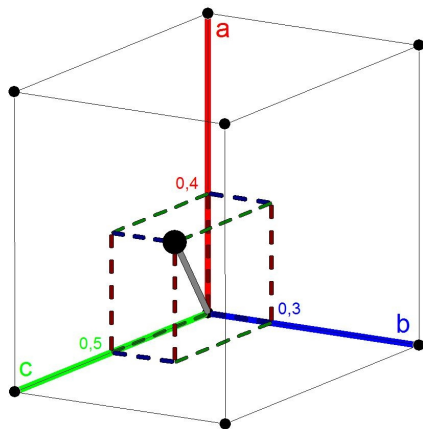


$$\vec{r} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}$$

- Wohin zeigt \vec{r} ?
- 2 mal \vec{a}
- 1 mal \vec{b}
- 2 mal \vec{c}
- $[212]$

Basisvektoren als Koordinatensystem

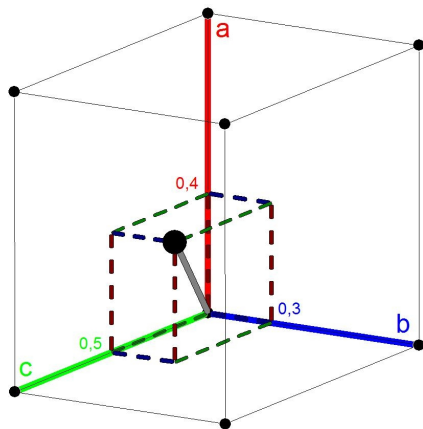
Basisvektoren als Koordinatensystem



- Die Basisvektoren können als Koordinatenachsen benutzt werden
- x y z sind rationale Zahlen zwischen 0 und 1

$$\vec{r} = x \cdot \vec{a} + y \cdot \vec{b} + z \cdot \vec{c}$$

Basisvektoren als Koordinatensystem

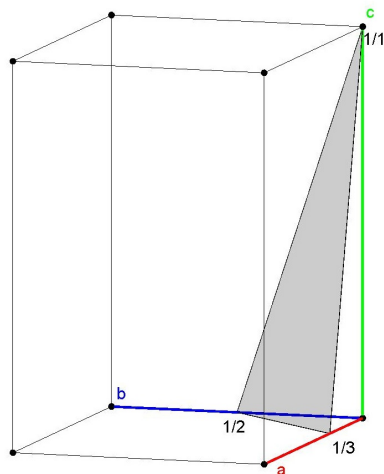


- Die Basisvektoren können als Koordinatenachsen benutzt werden
- x y z sind rationale Zahlen zwischen 0 und 1
- Zahlen größer oder kleiner beschreiben Positionen in den Nachbarzellen

$$\vec{r} = x \cdot \vec{a} + y \cdot \vec{b} + z \cdot \vec{c}$$

Miller-Ebenen

Miller-Ebenen



Die Miller-Ebene (321) schneidet:

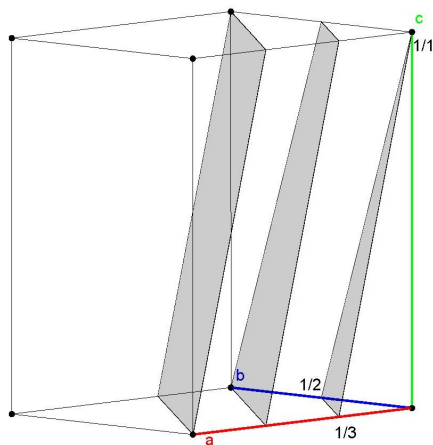
- \vec{a} bei $1/3$
- \vec{b} bei $1/2$
- \vec{c} bei $1/1$

allgemein:

$$\frac{\vec{a}}{h}; \frac{\vec{b}}{k}; \frac{\vec{c}}{l} \mapsto (hkl)$$

h , k und l sind teilerfremd und ganzzahlig

Miller-Ebenen

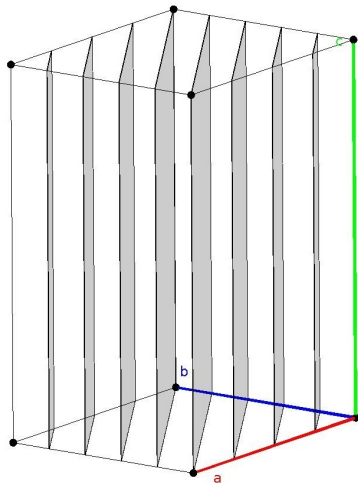


(hkl) beschreibt eine ganze Ebenenschar

$$\frac{n\vec{a}}{h}; \frac{n\vec{b}}{k}; \frac{n\vec{c}}{l} \mapsto (hkl)$$

mit $n \in \mathbb{Z}$

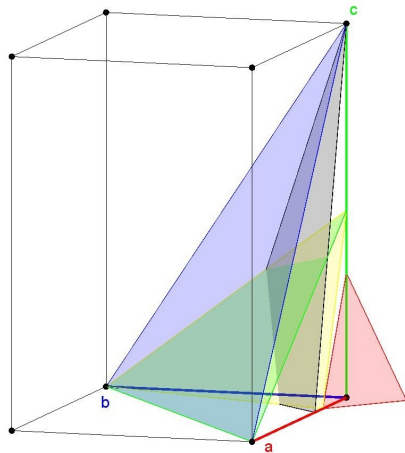
Miller-Ebenen



- Abstand der Ebenen d wird mit steigenden h , k und l kleiner

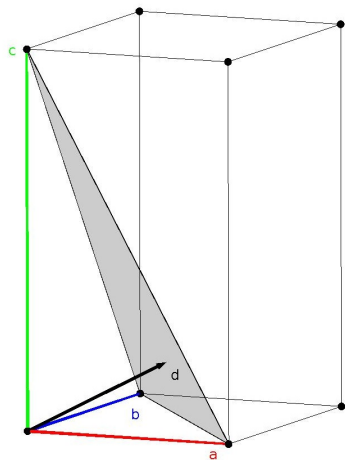
An den Miller-Ebenen werden die Röntgenstrahlen reflektiert

Miller-Ebenen



Unübersichtlich!
Das sind nur 5 Ebenen ohne die
komplette Schar!

Miller-Ebenen



Flächennormalen als
Lösungsansatz, aber...

Miller-Ebenen

$$\frac{1}{d^2} = h^2 \left(\frac{bc \sin \alpha}{abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}} \right)^2 +$$

$$k^2 \left(\frac{ac \sin \beta}{abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}} \right)^2 +$$

$$l^2 \left(\frac{ab \sin \gamma}{abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}} \right)^2$$

Etwas unhandlich...

Das Reziproke Gitter

Das Reziproke Gitter

Vereinfachung: alle Winkel 90°

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

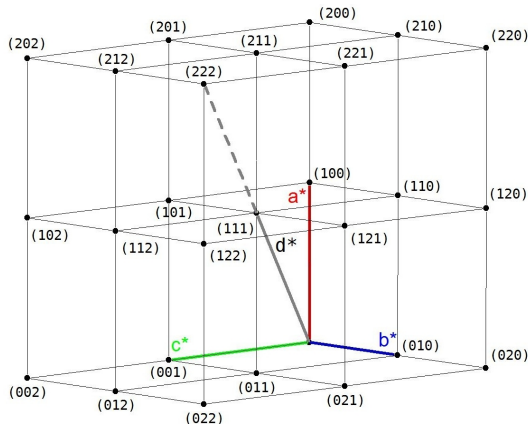
Einführung reziproker Größen: $d^* = 1/d, \dots$

$$d^{*2} = h^2 \cdot a^{*2} + k^2 \cdot b^{*2} + l^2 \cdot c^{*2}$$

oder allgemein in vektorieller Darstellung:

$$\vec{d}^* = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^*$$

Das Reziproke Gitter



- Jeder Gitterpunkt beschreibt eine Ebene (hkl) des realen Raums
- (hkl) beschreibt Richtung im reziproken Raum

$$\vec{d}^* = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^*$$

Das Reziproke Gitter

$$\vec{d}^* = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^*$$

Berechnung der reziproken Gittervektoren aus den realen:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{c}}{V} \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}$$

Beispiel:

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}}$$

Das Reziproke Gitter

Die *Beugungsmaxima* sind eine Projektion des reziproke Gitter. Das reziproke Gitter beschreibt also die räumliche Anordnung der Beugungsmaxima. Auf diesem Weg kann aus den Messdaten die Elementarzelle bestimmt werden.

Reales und Reziprokes Gitter im Vergleich

Reales Gitter

$$\vec{r} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}$$

- $[uvw]$ beschreibt Richtung
- (hkl) beschreibt Ebene

Reale Ebene (hkl) steht senkrecht zur reziproken Richtung (hkl)

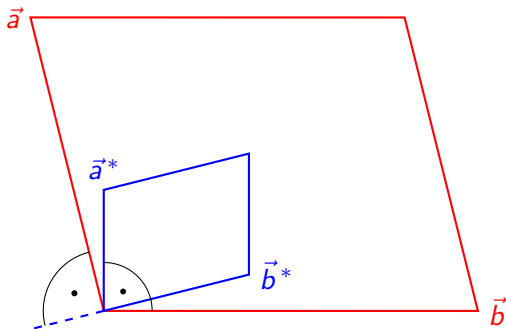
Reale Richtung $[uvw]$ steht senkrecht zur reziproken Ebene $[uvw]$

Reziprokes Gitter

$$\vec{d}^* = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^*$$

- (hkl) beschreibt Richtung
- $[uvw]$ beschreibt Ebene

Reales und Reziprokes Gitter im Vergleich



Reale Ebene (hkl) steht senkrecht zur reziproken Richtung (hkl)

Reale Richtung (uvw) steht senkrecht zur reziproken Ebene (uvw)