

H.Wulff, M. Quaas

## Praktikum (Biologen, Humanbiologen)

### Röntgendiffraktometrische Untersuchungen von kristallinen Festkörpern: qualitative Röntgenphasenanalyse

#### **Einführung:**

Die überwiegende Mehrheit der uns täglich umgebenden festen Stoffe sind kristalline Substanzen. Die Gesamtheit der festen Erdoberfläche besteht aus kristallinen Stoffen, aber auch die meisten synthetisierten anorganischen und organischen Feststoffe sind kristallin. . Kristalline Substanzen prägen die unbelebte Natur, sind aber auch in Lebewesen vorhanden.

Organismen können die Kristallisation von Stoffen wie Calciumcarbonat, Siliciumdioxid oder Calciumphosphat so kunstvoll steuern , dass hochleistungsfähige Materialien entstehen. Untersuchungen von Kristallbildungsprozessen in lebenden Organismen werden mehr und mehr zum Gegenstand von Forschungsprogrammen für die Grundlagenforschung. Das Gebiet ist aber auch kommerziell interessant. Seeigelstacheln bestehen z.B. aus Millimeter dünnen, bis zu vierzig Zentimeter langen Kristallen aus sprödem Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) und halten doch den Kräften der Meeresbrandung stand, weil dem Calcit eine winzige Menge eines speziellen Proteins zugesetzt sind, das die Stacheln flexibel macht und die Rissbildung verhindert. Die bislang komplexeste Art, Minerale zu biologischen Zwecken zusammen zu fügen, ist am Seestern *Ophiocoma wendtii* nachgewiesen worden. Das Tier gab den Zoologen lange Zeit Rätsel auf, weil es sich lichtempfindlich zeigte, ohne erkennbare Augen zu haben. Einzelne Calcitplättchen im Mineralpanzer der Arme liessen sich unter dem Mikroskop als einkristalline, regelmäßige Mikrolinsfelder erkennen, wie sie auch in optischen Technologien Verwendung finden. Die Einkristalle sind so ausgerichtet, dass die für Calcit typische Doppelbrechung am Fokuspunkt nicht wirksam wird, also kein Doppelbild entsteht. Zugleich sind die Mikrolinsen so geformt, dass Abbildungsfehler minimiert werden. Bewegliche Pigmente bilden eine Art Iris um die Linsen und regulieren den Lichteinfall, so dass *Ophiocoma wendtii* tagsüber dunkel, nachts hell erscheint. Der Seestern gilt als Musterbeispiel für das neu entstehende Feld „Biomimetic“, der biologisch inspirierten Materialsynthese.

Bei der Untersuchung kristalliner Festkörper ist häufig der Nachweis zu führen, welche chemische Verbindung vorliegt, in welcher Modifikation diese Verbindung vorhanden ist und ob die Substanz rein oder mit anderen Phasen vermischt ist. Diesen Nachweis kann die **qualitative Röntgenphasenanalyse** erbringen. Die **Röntgenphasenanalyse** ist eine zerstörungsfrei arbeitende Analysenmethode.

Die Frage nach dem Mengenverhältnis von kristallinen Phasen in einem Substanzgemenge wird durch die quantitative Phasenanalyse beantwortet. Bei Mischkristallen (z.B.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) lassen sich über die Berechnung der Gitterparameter die "gelösten" Anteile ermitteln. Die vollständige Aufklärung einer Kristallstruktur ist über die Kenntnisse einer möglichst großen Anzahl von integralen Röntgenintensitäten prinzipiell möglich.

## Röntgenstrahlinterferenzen an Kristallen

Das wesentliche Merkmal von Kristallen ist eine symmetrische, nach definierten Bauprinzipien getroffene Anordnung von Atomen, die Kristallstruktur (Abb. 1). Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen mit Wellenlängen, die in der Größenordnung der Abstände der Kristallbausteine (Atomabstände) liegen. Kristalle wirken als Interferenzgitter für Röntgenstrahlen.

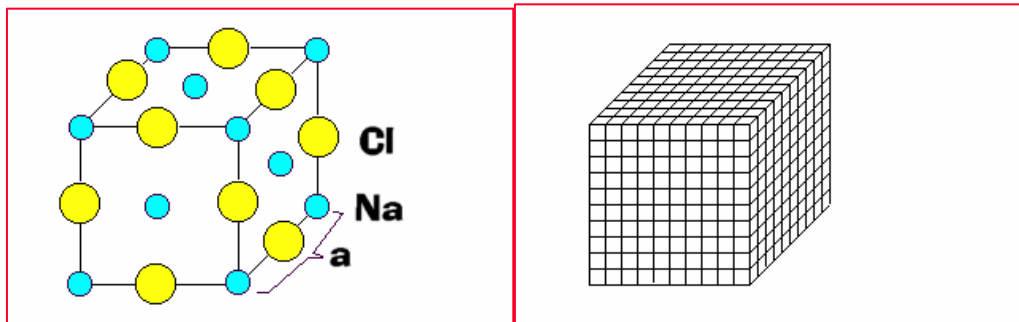


Abb.1: Kristalle sind durch Nah- und Fernordnung bestimmt. Jede Elementarzelle (linkes Bild) in einem makroskopischen Kristall (rechtes Bild) ist von der gleichen Größe und weist die gleiche Anordnung von Atomen oder Ionen auf (z.B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Der makroskopische Kristall entsteht durch Translation der Elementarzelle in alle drei Raumrichtungen.

Treffen Röntgenstrahlen einer definierten Wellenlänge  $\lambda$  (charakteristische Röntgenstrahlung) unter bestimmten Bedingungen auf eine kristalline Substanz, so wird die Elektronenhülle jedes Atoms zum Ausgangspunkt einer elastisch gestreuten Elementarwelle. Infolge Interferenz können sich die Teilwellen verstärken oder auslöschen. Es entsteht ein für jede kristalline Substanz charakteristisches Beugungsbild (Abb. 2). Jedes Beugungsmuster ist durch die Lage (2-Theta Winkel) und durch die Intensität der Beugungsspeaks charakterisiert.

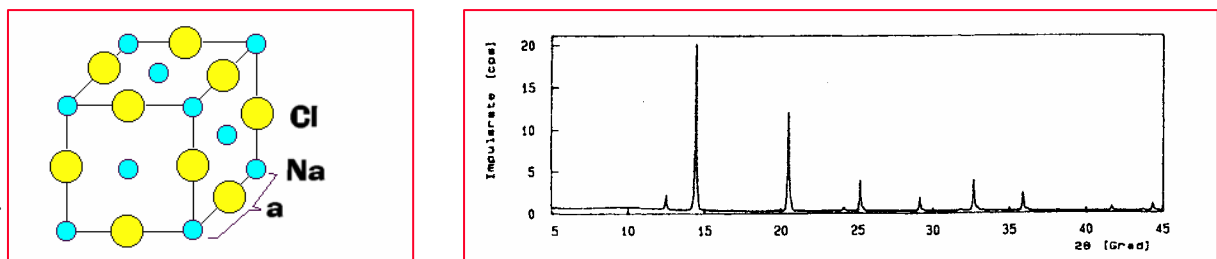


Abb.2: Kristallstruktur und Beugungsbild für NaCl.

### Lage und Intensität eines Beugungsbildes

Die Röntgenstrahlbeugung lässt sich nach BRAGG auch als Reflexion von Röntgenstrahlen an einer mit Gitterpunkten besetzten Netzebenenschar auffassen.

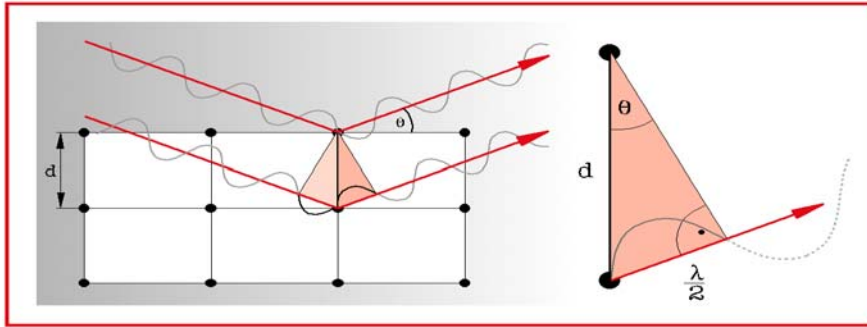


Abb.3: Zur Ableitung der Bragg –Gleichung an Netzebenen.

Interferenz tritt ein, wenn der Gangunterschied der Wellenlängen ein ganzzahliges Vielfaches von  $\lambda$  ist,

$$\sin \vartheta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

oder

$$2d \sin \vartheta = \lambda \quad \text{BRAGG'sche Gleichung}$$

Experimentell läßt sich die BRAGG'sche Gleichung bei festem  $\theta$  und variablem  $\lambda$  (LAUE-Verfahren) und bei festem  $\lambda$  durch Variation von  $\theta$  (Kristallpulveraufnahmen, Drehkristallaufnahmen u.a.) erfüllen. Wird  $d$  vorgegeben (Analysatorkristall), so kann bei variablem  $\theta$  die Wellenlänge  $\lambda$ , und wegen  $E = h \nu = \frac{hc}{\lambda}$  auch die Energie der Röntgenstrahlen ermittelt werden. Die BRAGG'sche Gleichung ist also auch die Grundlage für die winkeldispersive Röntgenspektroskopie (WDS).

Neben den Netzebenenabständen  $d_{hkl}$  erhält man die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen als zweite charakteristische Information eines Beugungsbildes.

Wird ein Gitteratom vom Röntgenstrahl getroffen, sendet es eine Streuwelle aus. Addiert man die Amplituden der Streuwellen sämtlicher vom Primärstrahl getroffener Atome einer Elementarzelle unter Berücksichtigung ihrer Phasendifferenz, erhält man als resultierende Amplitude folgenden Ausdruck:

$$F_{hkl} = \sum f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

- $hkl$  Millersche Indizes der reflektierenden Ebenen
- $x \ y \ z$  Koordinaten der einzelnen  $j$ -ten Atome in der Elementarzelle
- $f_j$  der Atomfaktor, ist eine Größe für das Streuvermögen der Atome,  
 $f_j \sim Z$  (Ordnungszahl)

$F_{hkl}$  ist die Strukturamplitude. Die Intensität eines Röntgenreflexes ist dem Quadrat von  $F_{hkl}$  proportional

$$I \sim |F_{hkl}|^2$$

Die meisten Festkörper liegen als polykristalline Substanzen (Kristallpulver) vor. Jeder pulverförmigen kristallinen Substanz ist ein charakteristisches Beugungsbild zuzuordnen, d.h. eine bestimmte Anzahl  $d_{hkl}$ - Werten mit definierten Beträgen und Intensitäten.

Es ist üblich, die Intensitäten eines Beugungsbildes auf die gleich 100 gesetzte höchste Intensität im Beugungsbild zu beziehen ( $I/I_0$ ).

Jede kristalline Substanz in einem Pulvergemenge erzeugt ein charakteristisches Beugungsbild, unabhängig von den anderen Substanzen. Die Beträge  $d_{hkl}$  und die relativen Intensitäten  $I/I_0$  bleiben konstant, unabhängig von der Art und Menge der im Gemenge vorhandenen Bestandteile.

## Meßverfahren

Der prinzipielle Vorteil aller röntgendiffraktometrischen Analysenverfahren gegenüber vielen anderen analytischen Methoden besteht darin, daß die Untersuchungen zerstörungsfrei durchgeführt werden können und daß Informationen über Phasen und Kristallaufbau erzielt werden können.

Das meist angewandte Verfahren zur röntgenographischen Untersuchung kristalliner Pulver ist die Diffraktometrie. Polykristalline Proben werden an 2-Kreis-Diffraktometern vermessen (meist nur *Diffraktometer* genannt). Einkristall-Untersuchungen erfolgen an 4-Kreis-Diffraktometern.

Diffraktometer arbeiten nach dem Fokussierprinzip von BRAGG-BRENTANO

## The Bragg-Brentano Geometry

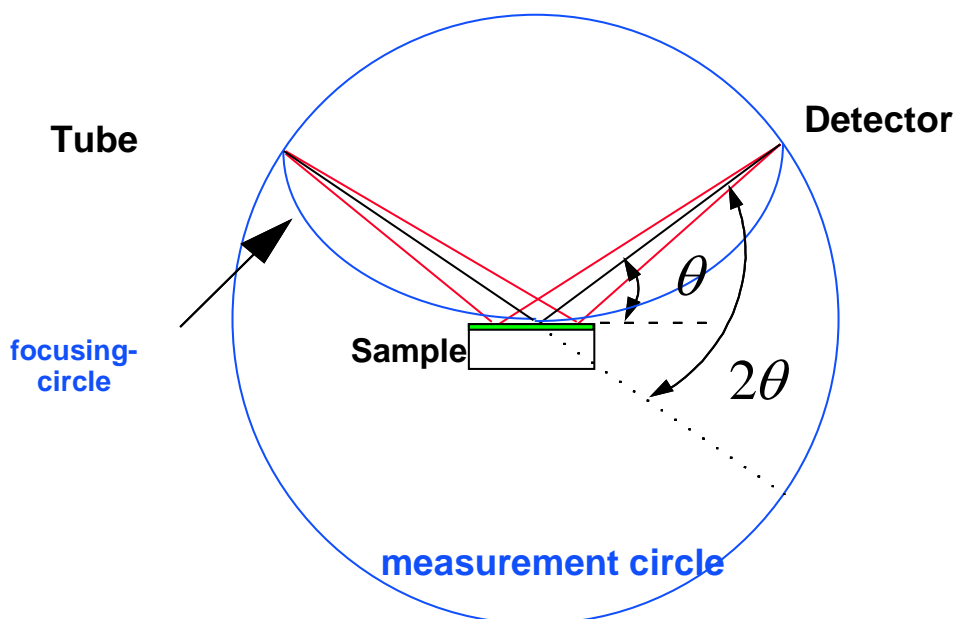


Abb.4: Strahlengang im Bragg-Brentano Diffraktometer

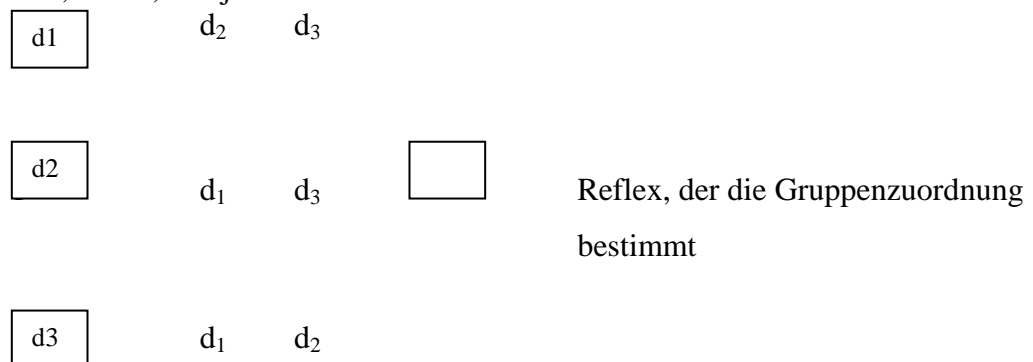
Ein divergent einfallendes Röntgenstrahlbündel wird an einem ebenen Pulverpräparat angenähert fokussiert ab gebeugt. Der Strichbrennfleck der Röntgenröhre liegt starr auf dem Meßkreis, ebenso der Strahlendetektor (meist ein Szintillationszählrohr). Das ebene Pulverpräparat ist so drehbar angeordnet, daß die Drehachse in der Präparatoberfläche liegt, die senkrecht zur Goniometerebene durch den Mittelpunkt des Meßkreises geht. Werden das Präparat und der Detektorarm im Verhältnis 1:2 gedreht, so kann das gesamte Beugungsmuster (Diffraktogramm) aufgenommen werden ( $\Theta$ -2 $\Theta$ -scan). Die Probenoberfläche soll möglichst eben und glatt sein und Abmessungen besitzen, die im gemessenen Winkelbereich die volle Ausnutzung des Primärstrahlquerschnitts gewährleistet. Man erreicht durch diese Forderungen, daß alle Interferenzen durch die Absorption gleichmäßig geschwächt werden. Die Kristallitgrößen sollen klein und einheitlich sein (1-5 $\mu$ m), da sonst die statistische Verteilung aller Netzebenen in Reflexionsstellung nicht gewährleistet ist. Der Intensitätsfehler wächst stark mit zunehmender Kristallitgröße. Die Reproduzierbarkeit der Intensitätsmessung hängt in erster Linie von der Korngröße ab.

## Qualitative Phasenanalyse

Der Nachweis einer Phase in einem Probengemenge basiert auf der Übereinstimmung ihrer bekannten  $d_{hkl}$ -Werte mit den experimentell (aus den registrierten  $\theta$ -Werten) erhaltenen  $d_{hkl}$ -Werten. Auch die relativen Intensitäten müssen jeweils in der Größenordnung übereinstimmen. Die hierbei immer erforderlichen Vergleichs-d-Werte sind in verschiedenen Datensammlungen tabelliert oder entstammen eigenen Aufnahmen von Vergleichsproben.

Das PDF-2<sup>®</sup> (Powder Diffraction File) ist die umfangreichste und vollständigste Sammlung von Röntgenbeugungs-Mustern. Das PDF-2 (Ausgabe 2004) enthält 355303 Beugungsmuster, die seit 1941 durch das ICDD (International Centre for Diffraction Data) gesammelt wurden, eingeschlossen berechnete Diffraktogramme aus der ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe)

Das PDF wird durch jährliche updates ergänzt und verbessert. Die Such- und Auswerte Software PCPDFWIN enthält eine Vielzahl von Suchalgorithmen. Das Auffinden einer Verbindung im PDF kann prinzipiell über den alphabetischen Index oder über den HANAWALT-Index erfolgen. Im HANAWALT-Index sind die Substanzen nach den d-Werten der drei stärksten Reflexe sortiert. Der d-Wert des intensivsten Reflex wird in Gruppen mit einem bestimmten d-Wert-Intervall geordnet, z.B. von 3.70- 3.50 Å. Innerhalb dieser Gruppe sind die zweiten Reflexe systematisch von den größten zu den kleinsten d-Werten, also in fallender Reihenfolge, geordnet. Um bei ungenau gemessenen Intensitäten oder nur geschätzten Intensitäten den Index mit Erfolg benutzen zu können, ist jede Substanz dreimal aufgeführt, derart, daß jeder der drei intensivsten Reflexe einmal an erster Stelle steht



Um die Zuordnung einer gesuchten Verbindung zu einer bekannten Substanz im HANAWALT- Index sicherer zu gestalten, sind nach fallenden Intensitäten noch weitere fünf d-Werte angegeben, also insgesamt 8, ebenso wie die chemische Formel der Verbindung. Im alphabetischen Index sowie im HANAWALT- Index steht hinter jeder Substanz die Katalog-Nummer, die den Zugang zur Karteikarte (full card) mit den verfügbaren kristallographischen und optischen Daten ermöglicht. Abb.5 zeigt eine "full card".

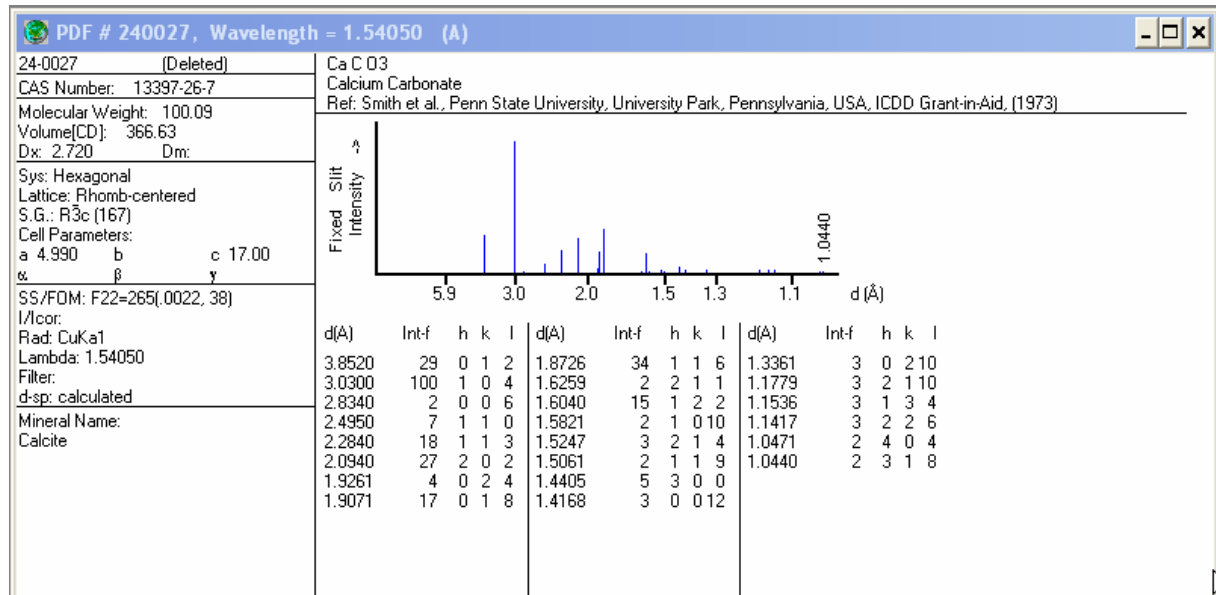


Abb.: 5 „full card“ aus dem PDF 2 für CaCO<sub>3</sub>

Die Spalten listen alle beobachteten Netzebenenabstände  $d_{hkl}$  (oder die gemessenen  $2\theta$  Winkel, Umrechnung über Bragg-Gleichung!) mit den relativen Intensitäten und hkl- Werten auf. Die anderen Felder enthalten Informationen über die experimentellen Aufnahmebedingungen, über kristallographische Daten und geben die chemische Formel, den Namen der Substanz und den Trivial- oder Mineralname an.

### Literatur:

W. Borchardt-Ott

Kristallographie (5. Auflage), Springer 1997

H. Krischner

Einführung in die Röntgen-Feinstruktur-Analyse, (5. Auflage)  
 Vieweg 1993

**Aufgabe:** Bestimmen Sie an Hand der in den Aufgabenblättern vorgegebenen Beugungsmuster (8) die chemische Zusammensetzung der kristallinen Phasen. Beantworten Sie die Fragen.

**Arbeitsmaterial:** Auszüge aus dem HANAWALT-Index und „full cards“