

## **Seminar zur Vorlesung Anorganische Chemie**

**Prof. Dr. Thomas Jüstel  
FH Münster, FB CIW**

# Entdeckung & erste Anwendung der X-Strahlen



**Wilhelm Conrad Röntgen**, December of 1895. The X-ray of Mrs. Röntgen's hand that began the world-wide "x-ray craze"

**Dr. Rome Wagner** and his assistant at demonstration of X-ray medical imaging



# Anwendungen der Röntgenstrahlung

## Historische Entwicklung

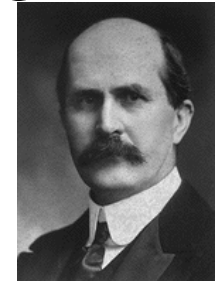
1895 Entdeckung durch Wilhelm Conrad Röntgen



1914 Erstes Beugungsmuster eines Kristalls durch Paul Knipping und Max von Laue



1915 Theorie zur Bestimmung der Kristallstruktur aus Beugungsmuster durch Sir William Henry Bragg



1953 DNA Struktur gelöst durch James D. Watson und Francis Crick



## Heute

- Einkristallverfahren zur Strukturlösung neuer Verbindungen oder neu isolierter Biomoleküle
- Pulvermethoden zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung, Reinheit und Kristallitgröße kristalliner Festkörper
- Diagnostische Verfahren in der Medizin: CT, PET und SPECT

# Wechselw. von Röntgenstrahlung mit Materie

## Wechselwirkung

## Analytische Methode

**Beugung/Reflexion**

**Röntgendiffraktometrie (XRD)**

**Absorption**

**Röntgenabsorptionsspektroskopie  
(EXAFS, XANES)**

**Emission**

**Röntgenemissionsspektroskopie (XES)**

**Absorption und Emission**

**Röntgenfluoreszenzspektroskopie  
(XRF)**

**Ionisation**

**Röntgenphotoelektronenspektroskopie  
(XPS)**

# Röntgenstrahlung - Definition und Quellen

## Definition

Elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen 0,01 und 10 nm, d.h. mit einer Energie zwischen 125 keV und 125 eV

## Röntgenquellen

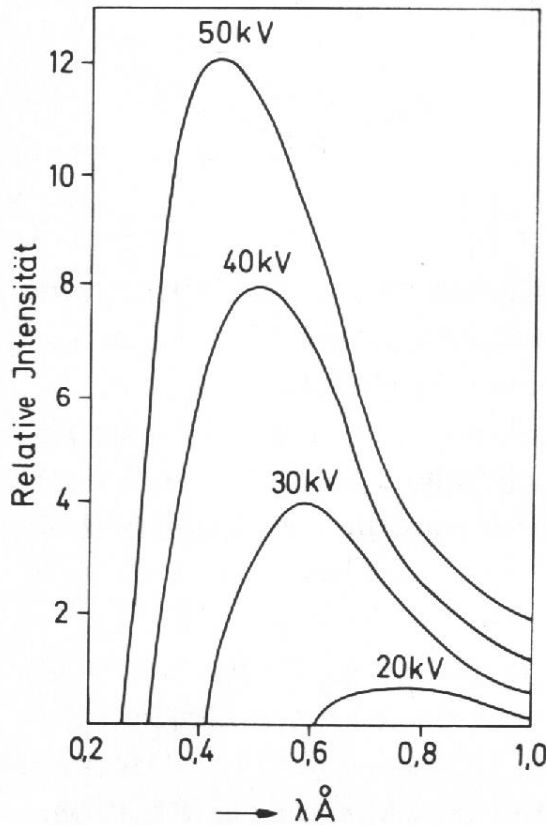
- **Akkretionsscheiben**  
Thermische Strahlung  
 $0,01 \text{ nm} \cong 3 \cdot 10^8 \text{ K}$   
 $10 \text{ nm} \cong 3 \cdot 10^5 \text{ K}$
- **Kathodenstrahlröhren**  
Bremsstrahlung
- **Teilchenbeschleuniger**  
Synchrotronstrahlung (Teilchen im Magnetfeld)
- **Radioaktive Isotope**  
Charakteristische Strahlung (Atomkern)  
 $^{57}\text{Co} \rightarrow e^+ + ^{57}\text{Fe}^* \rightarrow ^{57}\text{Fe} + \gamma(14,4 \text{ keV})$
- **Röntgenröhren**  
Bremsstrahlung (Energieverlust der Elektronen)  
Charakteristische Strahlung (Elektronenhülle)  
**Cu**       $K_\alpha = 0,15418 \text{ nm}$      $K_\beta = 0,13922 \text{ nm}$   
**Mo**       $K_\alpha = 0,07107 \text{ nm}$      $K_\beta = 0,06323 \text{ nm}$

Krebsnebel im Röntgenbereich  
mit zentralem Pulsar (NASA)



# Röntgenstrahlung - Definition und Quellen

## Bremsspektrum („Weiße Röntgenstrahlung“)



W- $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0,021 \text{ nm}$ )  $\Rightarrow$  kritisches Potential  $U \sim 59 \text{ kV}$

$$\Delta E = h\nu$$

$$\Delta E_{\max} = e \cdot U = h\nu_{\max} = hc/\lambda_{\min}$$

**e:** Ladung des Elektrons =  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

**U:** angelegte Hochspannung in V

**h:** Planck'sches Wirkungsquantum =  $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

**c:** Lichtgeschwindigkeit =  $2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU} = \frac{1239000}{U} [\text{pm}]$$

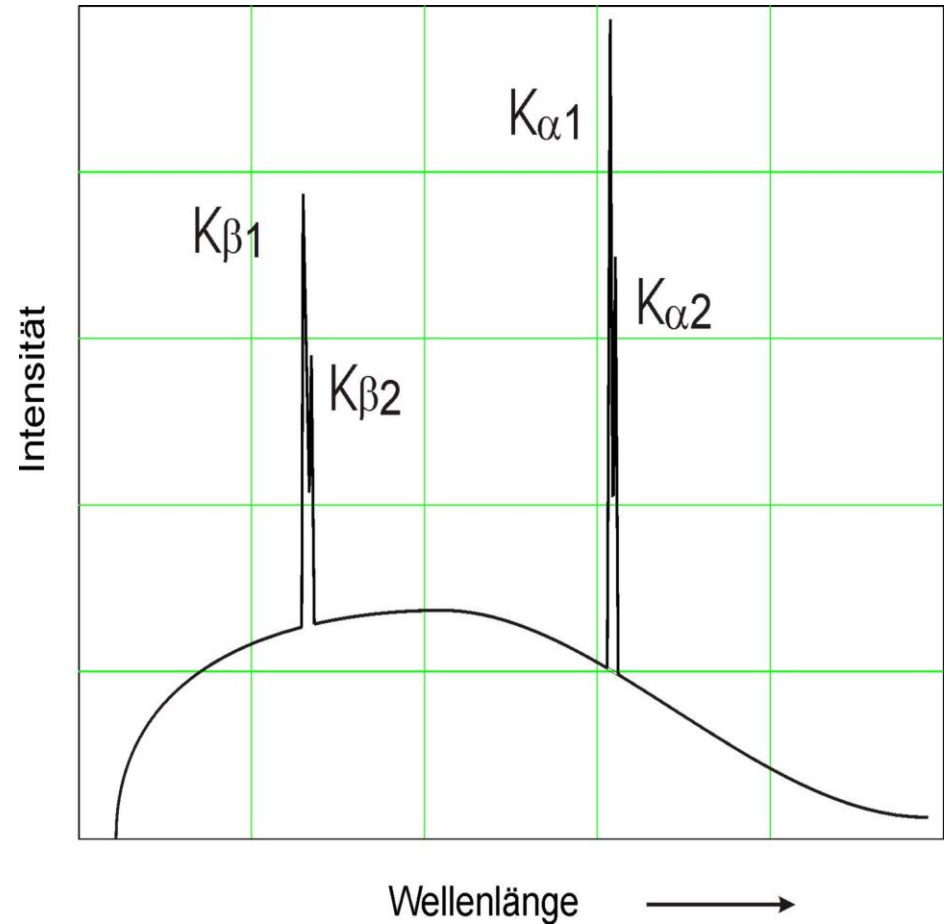
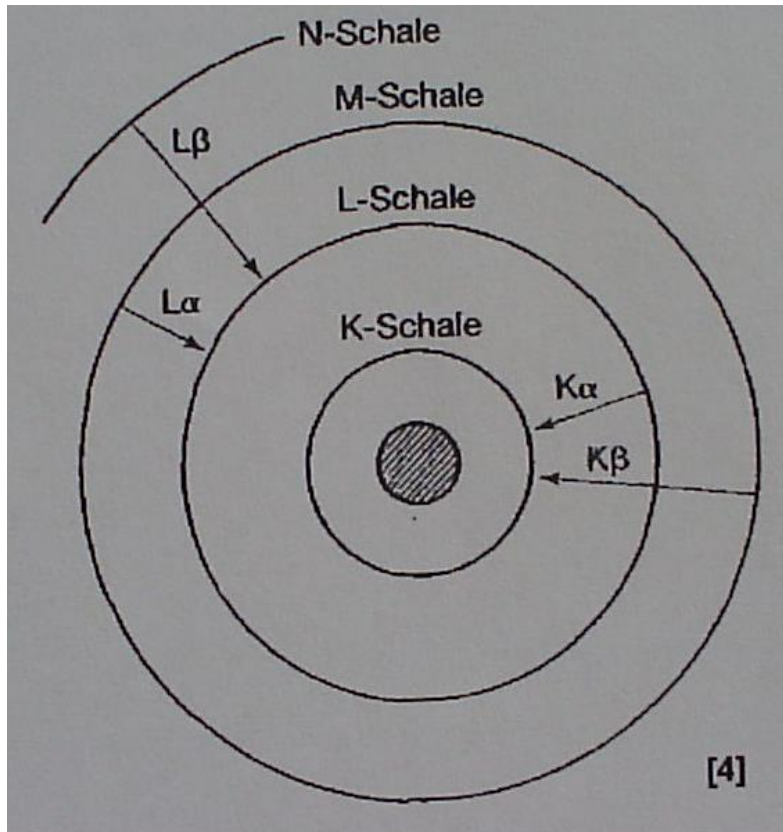
Für eine Hochspannung von  $U = 30 \text{ kV}$  beträgt somit die Wellenlänge der höchstenergetischen Röntgenstrahlung

$$\lambda_{\min} = 41,3 \text{ pm} = 0,413 \text{ \AA}$$

**Bremsspektren einer W-Anode  
als Funktion der Beschleunigungs-  
spannung der Elektronen**

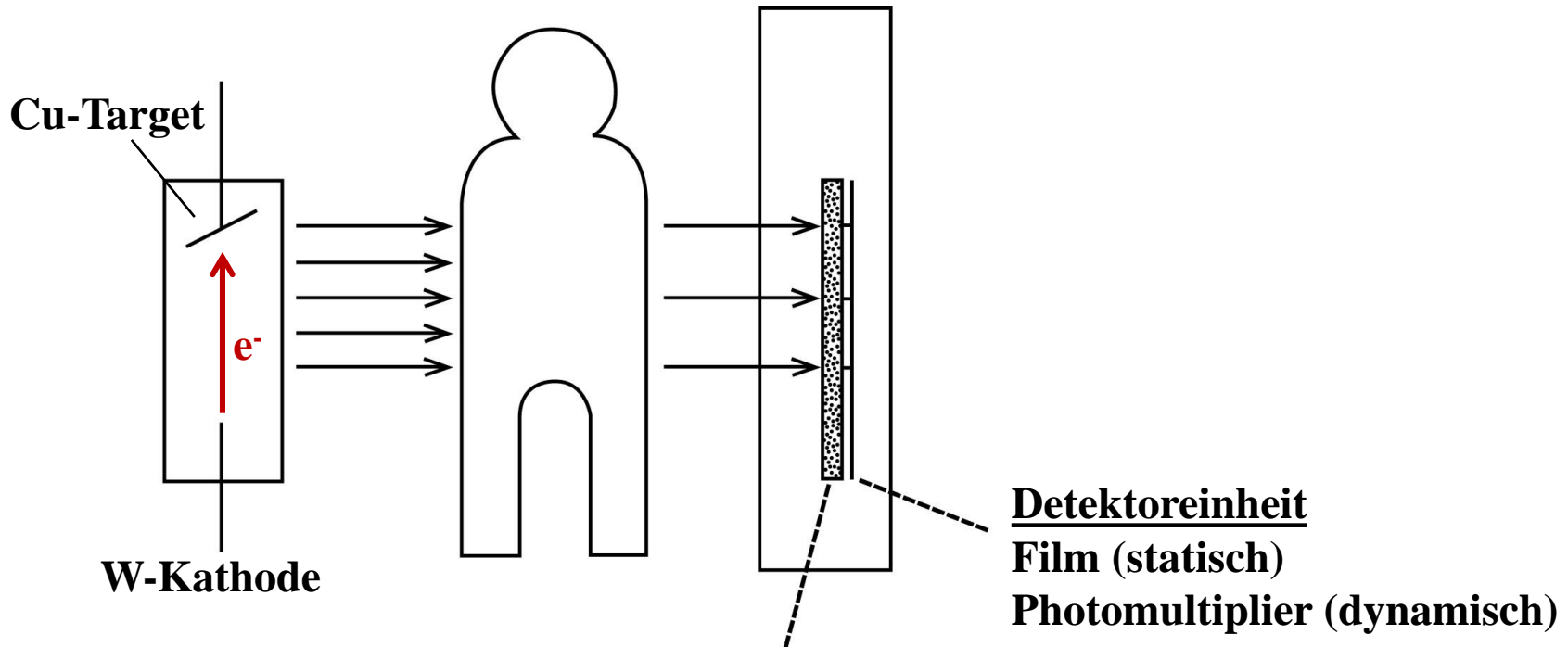
# Röntgenstrahlung - Definition und Quellen

## Charakteristische Röntgenstrahlung



# Röntgenstrahlung - Detektion

Detektion erfolgt statisch (Röntgenaufnahme) oder dynamisch (XRD, CT)



**Röntgenröhre**

**Patient**

**Röntgenkonverter (Szintillator):**

$\gamma$ -/Röntgenstrahlung  $\rightarrow$  UV/Vis

Typische Szintillatoren: CsI, NaI:Tl<sup>+</sup>, CaWO<sub>4</sub>,  
Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>

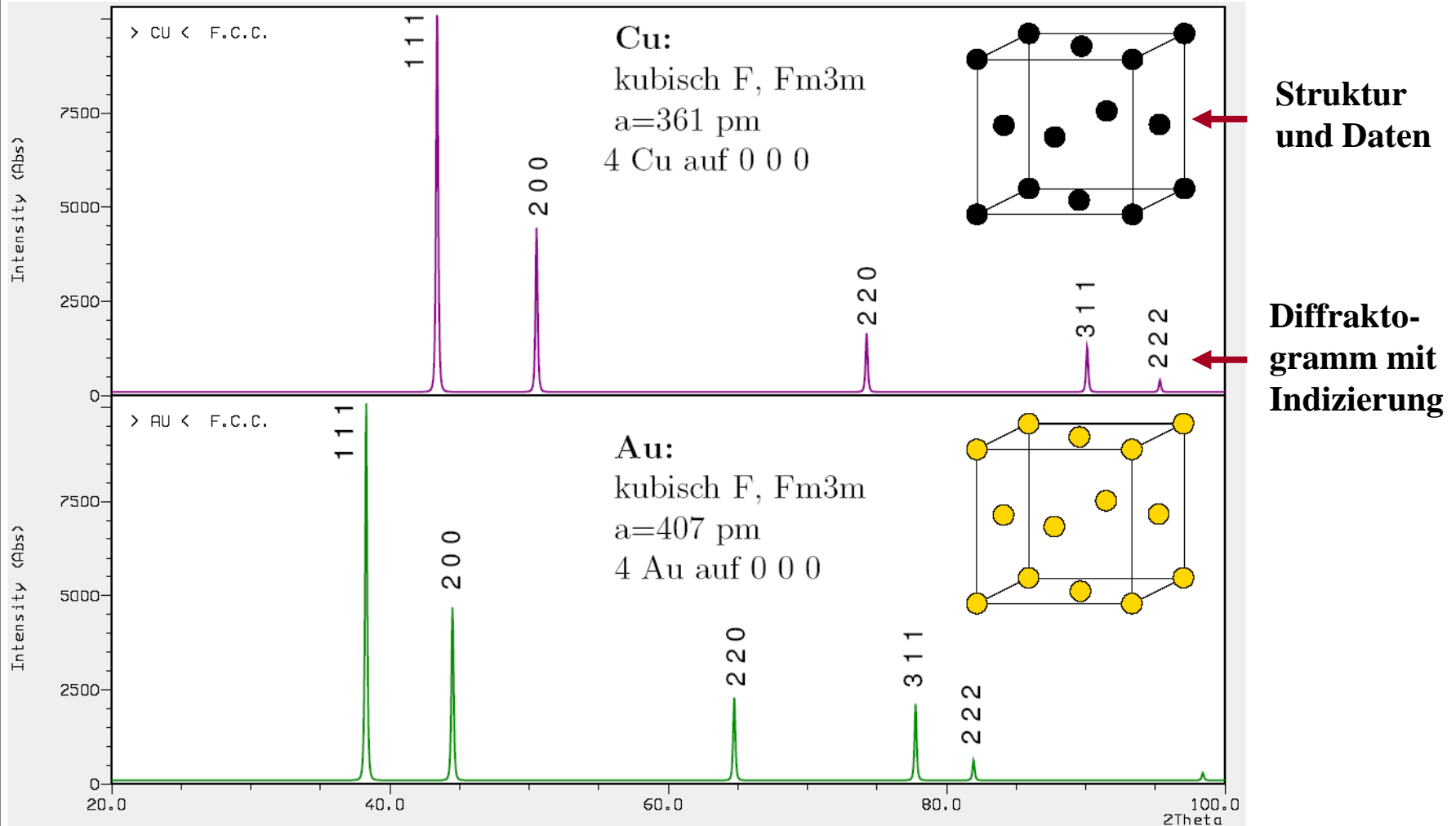
(Cu-Anode)

(Probe)



# Beugung am Kristall

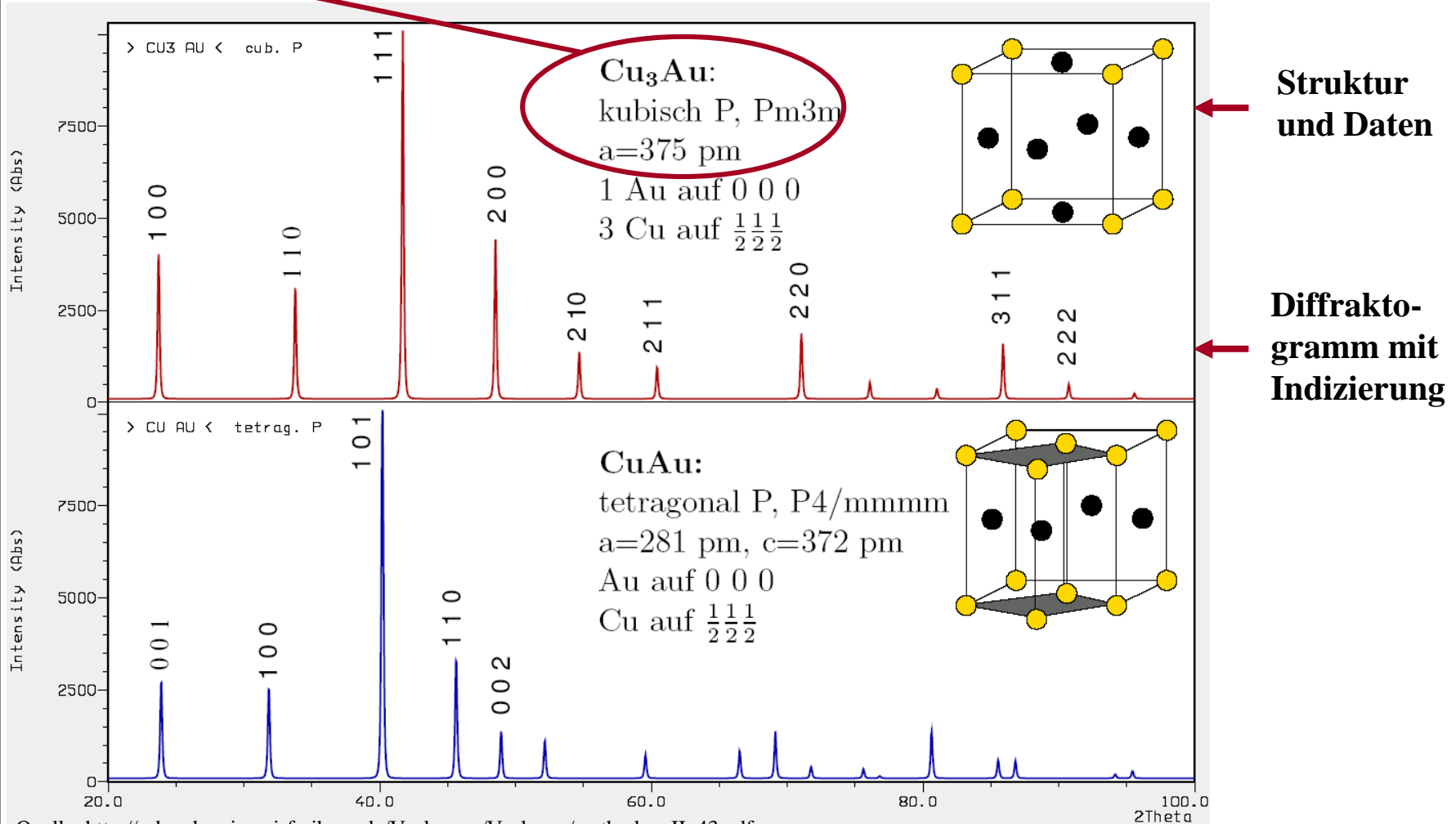
**Beobachtung: Atomsorte und Anordnung zeigen sich im Diffraktogramm**



Quelle: [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Vorlagen/methoden\\_II\\_43.pdf](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Vorlagen/methoden_II_43.pdf)

# Beugung am Kristall

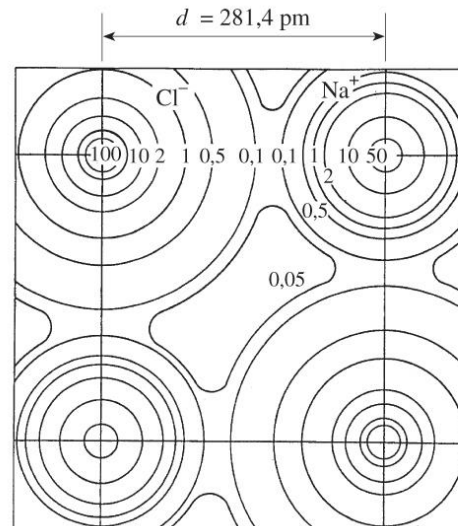
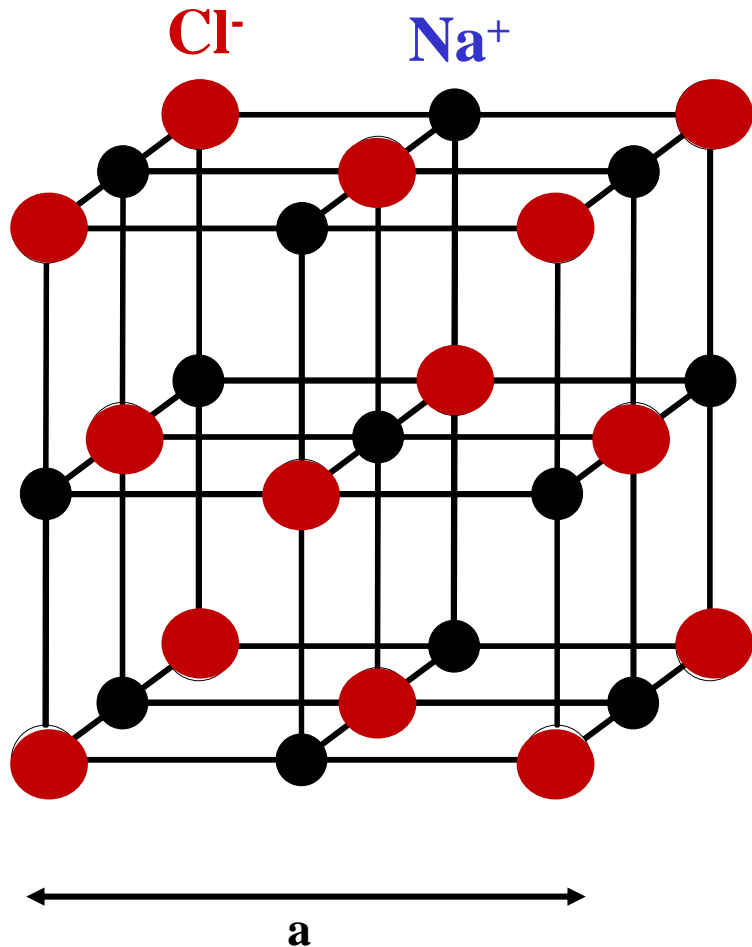
Symmetrie wird durch die Anordnung der Atome bestimmt



Quelle: [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Vorlagen/methoden\\_II\\_43.pdf](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Vorlagen/methoden_II_43.pdf)

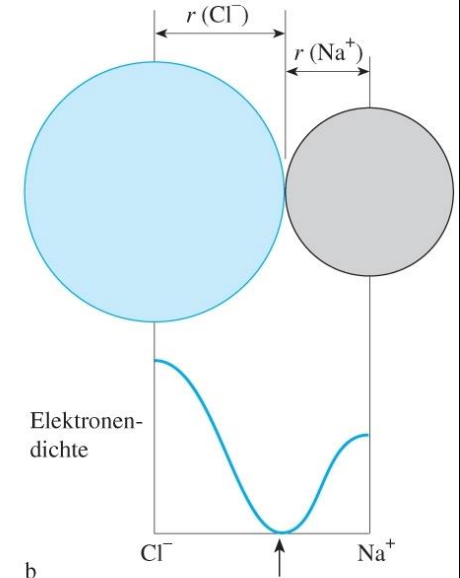
# Beugung am Kristall

## Beispiel: Kubisch-flächenzentriertes Gitter, NaCl



a

Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung04-01.jpg



b

**Beugung erfolgt an Netzebenen, die aus Punkten gleicher Elektronendichte bestehen**

# Beugung am Kristall

**Bragg-Gleichung:  $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$**   
(Beugungsbedingung für Reflexe  
bzw. konstruktive Interferenz)

## Herleitung

Wegstreckendifferenz:  $\Delta = BC + CD$

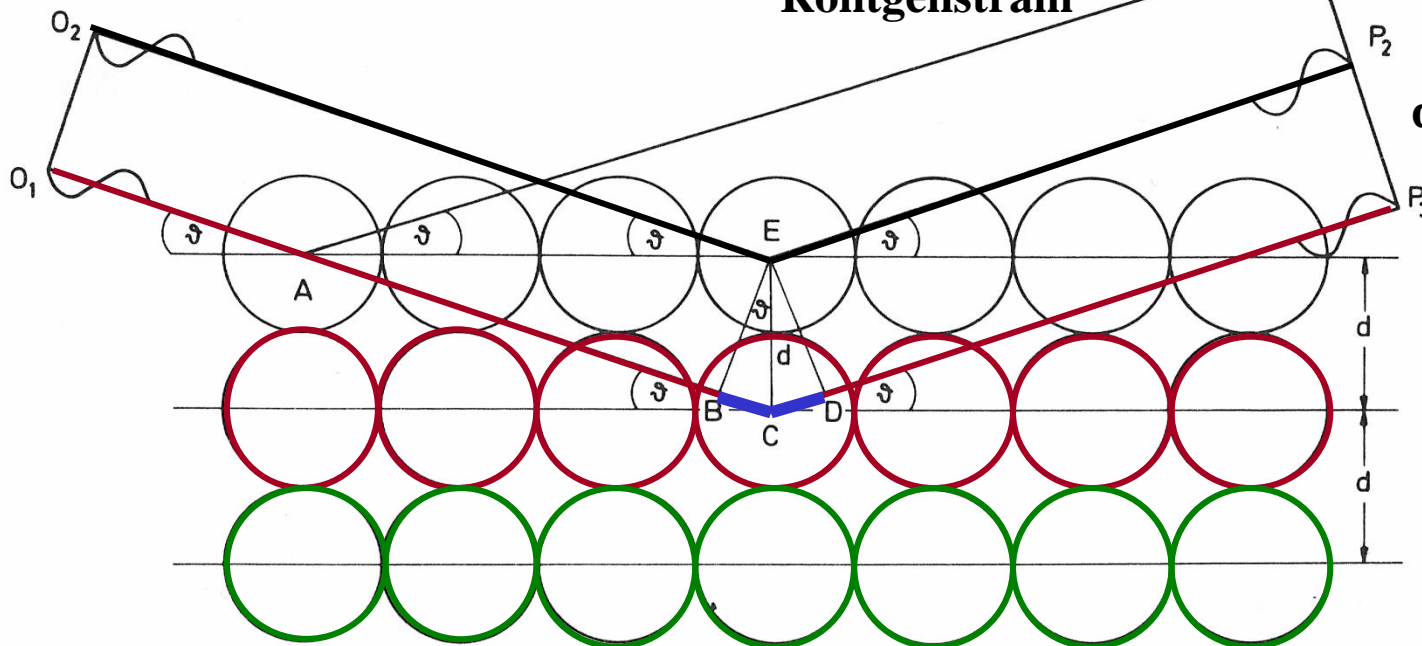
$$BC = d \sin \vartheta$$

Da  $BC = CD$  ist, gilt:  $\Delta = 2 BC = 2 d \sin \vartheta$

Röntgenstrahl

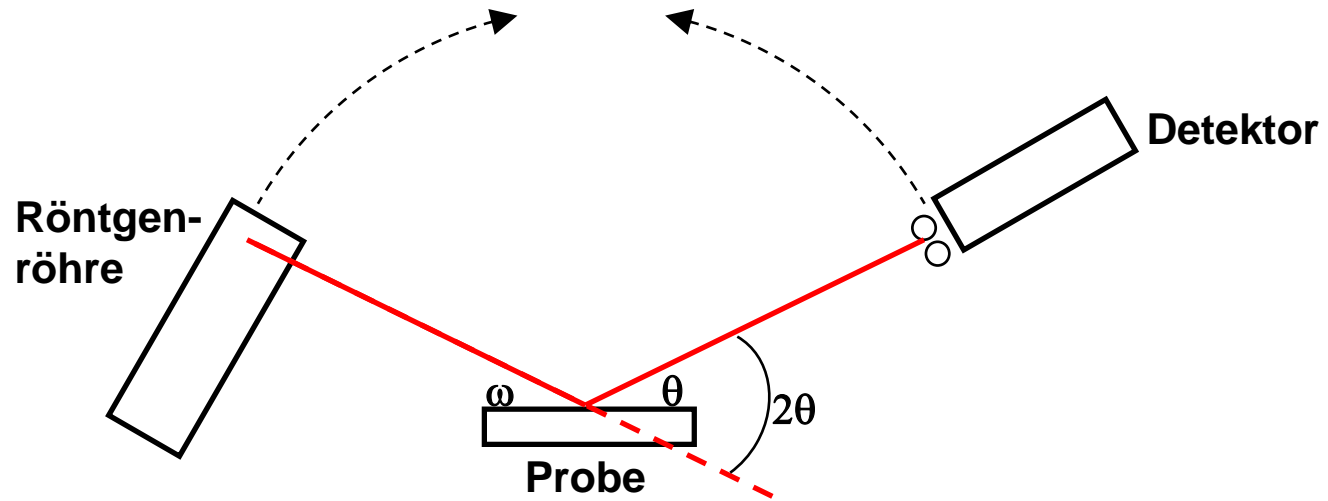
gebeugter  
Röntgenstrahl

positive  
Interferenz für  
Wegstrecken-  
differenzen =  $n \cdot \lambda$



# Beugung am Kristall

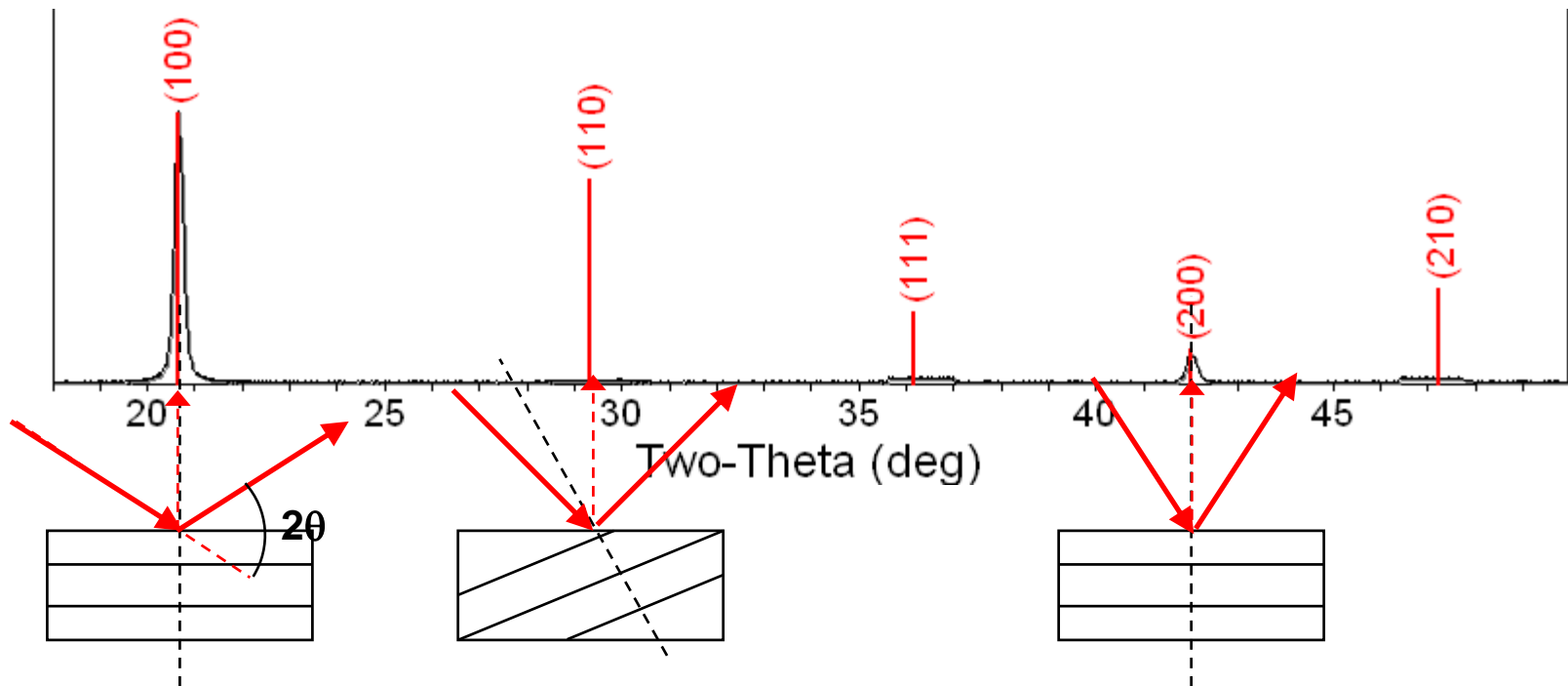
**Pulverdiffraktometer verwenden meist die Bragg-Brentano-Anordnung**



- Unter dem Einfallswinkel  $\omega$ , versteht man den Winkel zwischen der Röntgenquelle und der Probe
- Der Beugungswinkel  $2\theta$  ist der Winkel zwischen dem Eingangsstrahl und dem Detektorwinkel
- Der Einfallswinkel  $\omega$  ist immer  $\frac{1}{2}$  des Detektorwinkels  $2\theta$
- In einem  $\theta:2\theta$  Instrument, z.B. Rigaku RU300, ist die Röhre ortsfest und die Probe rotiert mit der Rate  $-\theta$  °/min und der Detektor mit der Rate  $2\theta$  °/min.

# Beugung am Kristall

**Beugung bzw. konstruktive Interferenz führt zu Reflexen bei best. Winkeln**



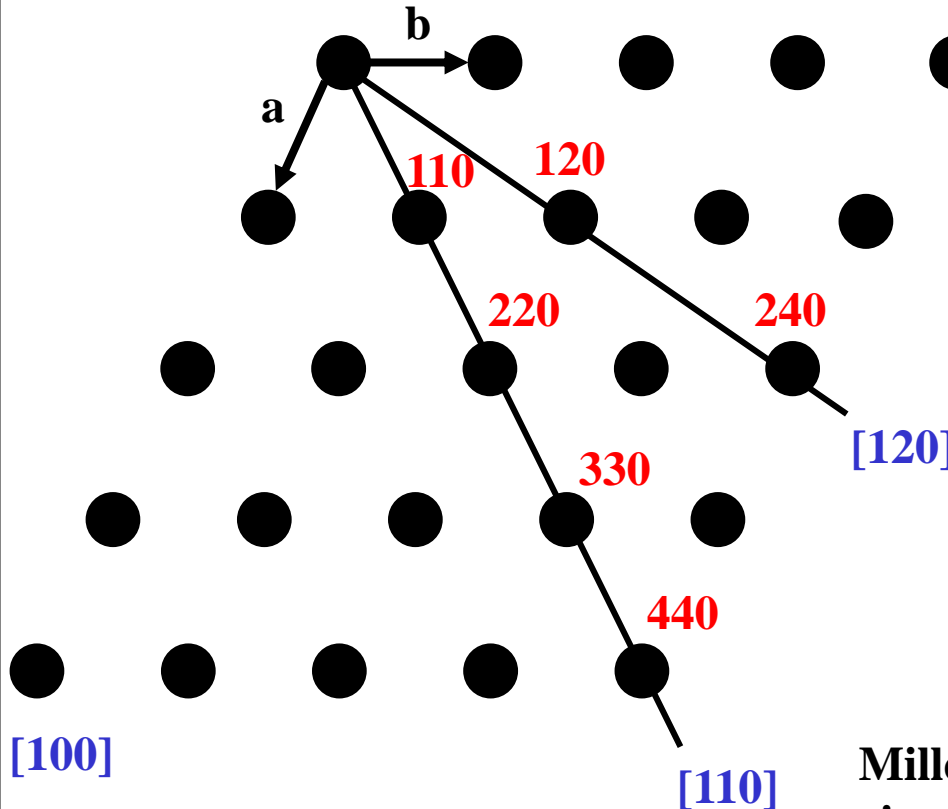
Bei  $20.6^\circ$  ist die Bragg-Gleichung für die (100) Netzebene erfüllt und produziert somit einen Reflex durch Beugung

Die (110) Netzebene würde einen Reflex bei  $29.3^\circ$  erzeugen. Allerdings ist der Winkel der Flächennormale nicht geeignet, um einen Reflex zu erzeugen, da sie nicht parallel zum einfallenden Strahl und senkrecht zum reflektierten Strahl ist. Es wird lediglich Hintergrund beobachtet, z.B. durch XRF

Die (200) liegt parallel zur (100) Ebene. Daher zeigt diese auch konstruktive Interferenz und zeigt den Beugungsreflex  $d_{200} = \frac{1}{2} d_{100}$ , bei  $41.2^\circ$

# Beugung am Kristall

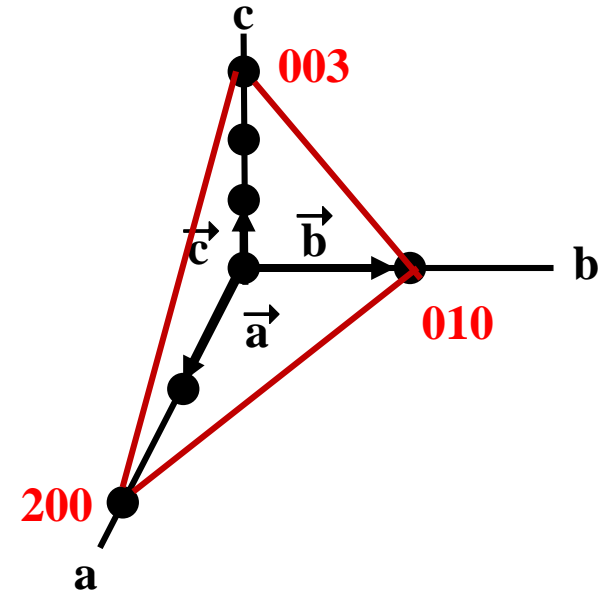
Die Bragg-Gleichung sagt nichts über die Orientierung der verschiedenen gebeugten Röntgenstrahlen zueinander und damit über die Struktur des Beugungsbildes aus!



[100]

[110]

Punkte und Richtungen im Kristall



a-Achse:  $h = 1/2$

b-Achse:  $k = 1/1$

c-Achse:  $l = 1/3$

$\xrightarrow{\times 6}$

$h = 3$

$k = 6$

$l = 2$

Miller Indizes (hkl) sind die reziproken, auf einen Nenner gebrachten Schnittpunkte von Ebenen mit den kristallographischen Achsen

# Beugung am Kristall

## Zusammenhang zwischen den Gitterparametern, den (h,k,l)-Indizes und den Beugungswinkeln

$$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} \quad \text{Für orthorhombische Gitter}$$

Quadratische Bragg-Gleichung

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4d^2}$$

$$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} \quad \text{Für kubische Gitter}$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{Bragg-Gleichung für kubische Gitter}$$

Beugungswinkel

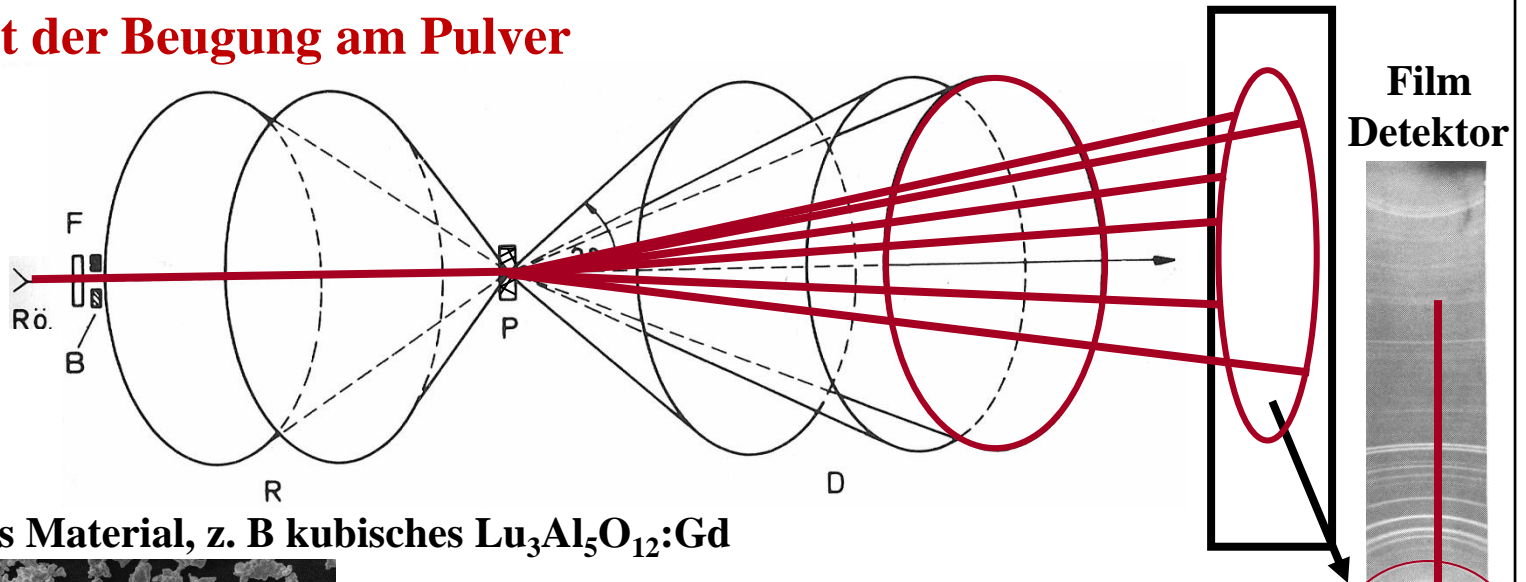
Gitterparameter

(h k l) Indizes

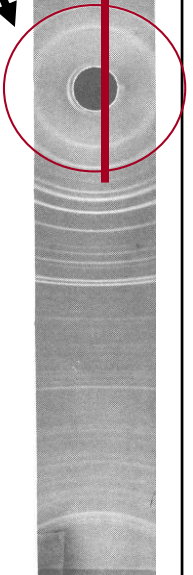
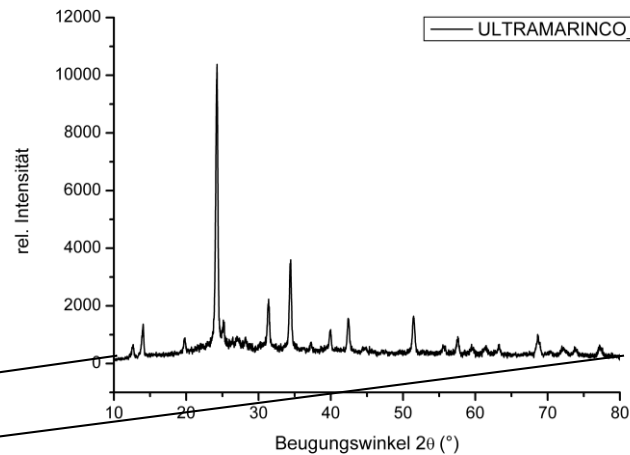
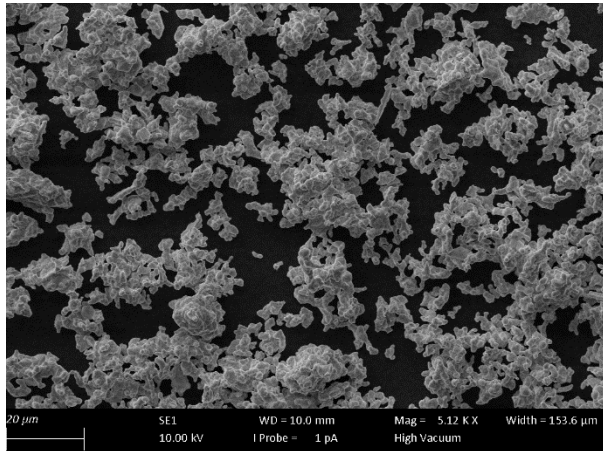


# Beugung am Kristall

## Das Resultat der Beugung am Pulver



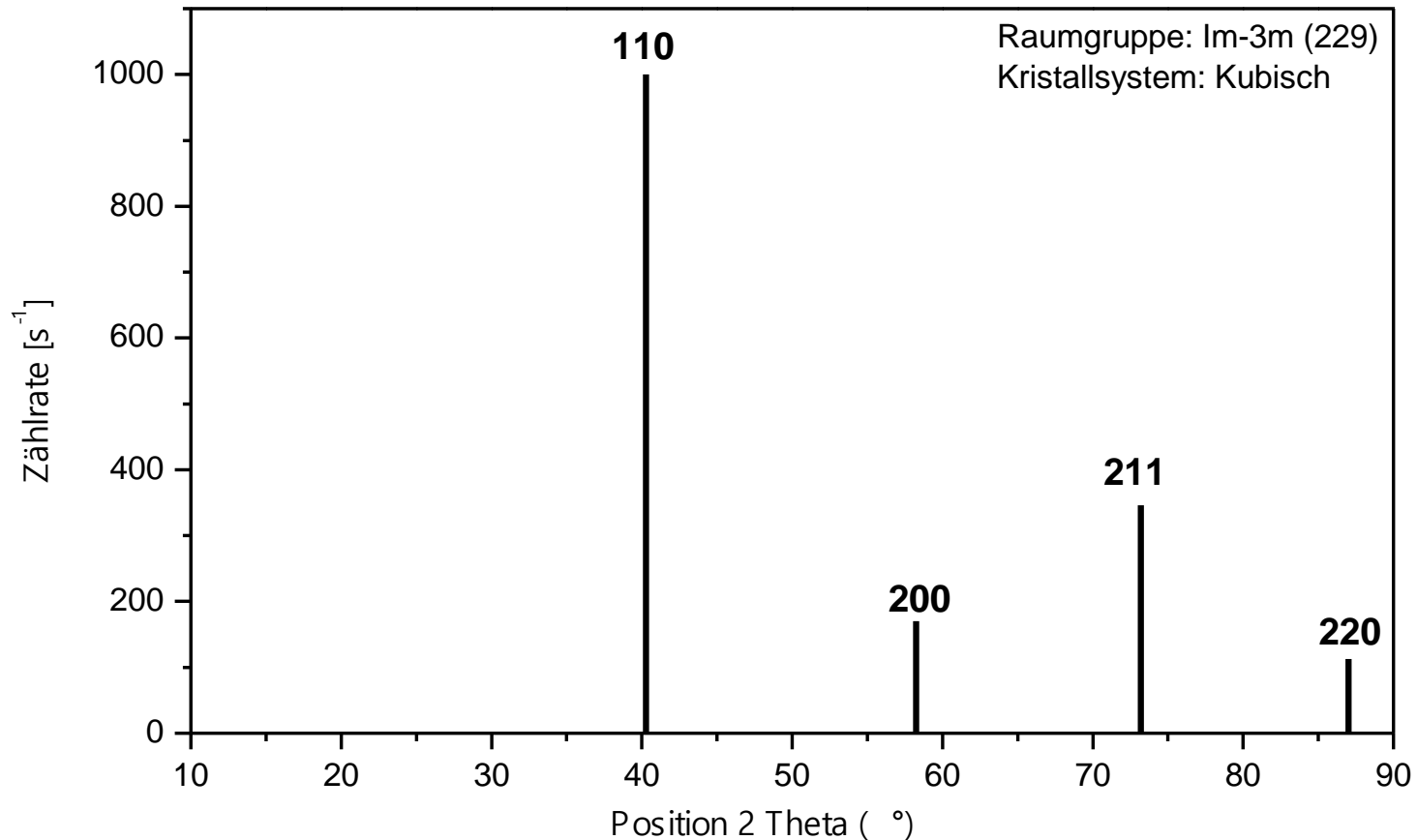
Polykristallines Material, z. B kubisches  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Gd}$



Scan entlang der Beugungskegel

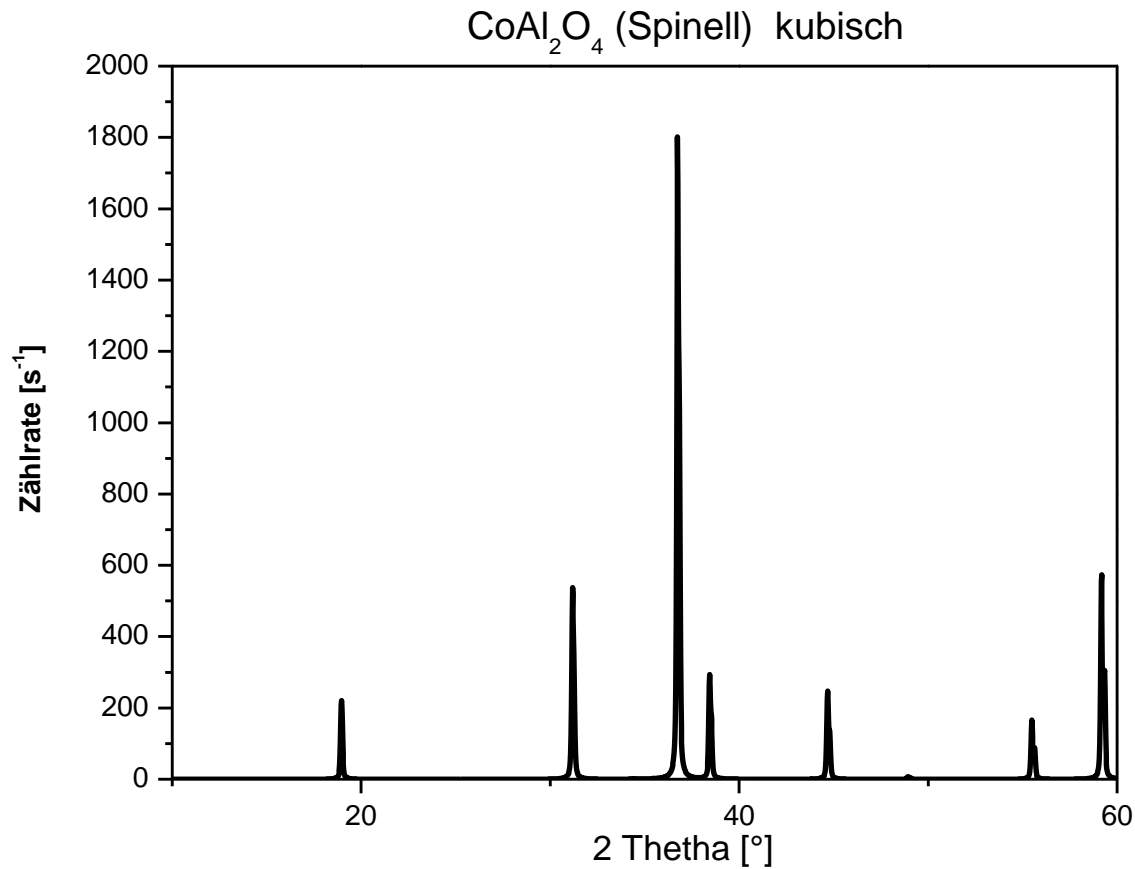
# Beugung am Kristall

**Beispiel: Wolfram (kubisch-innenzentriert), Metall hoher Dichte**



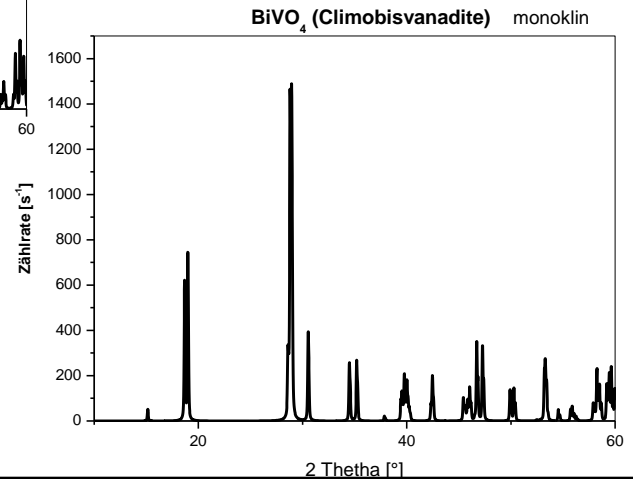
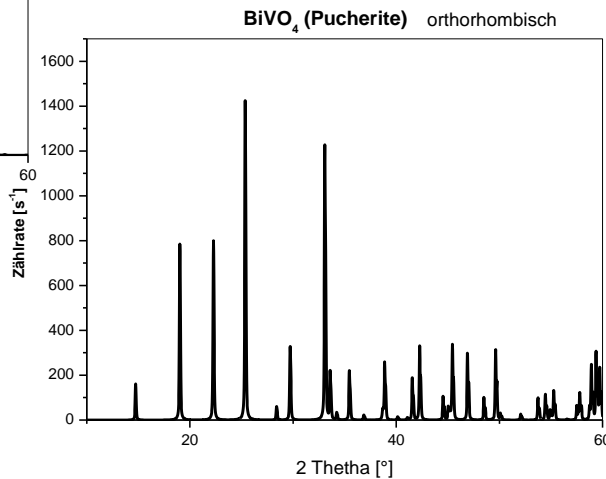
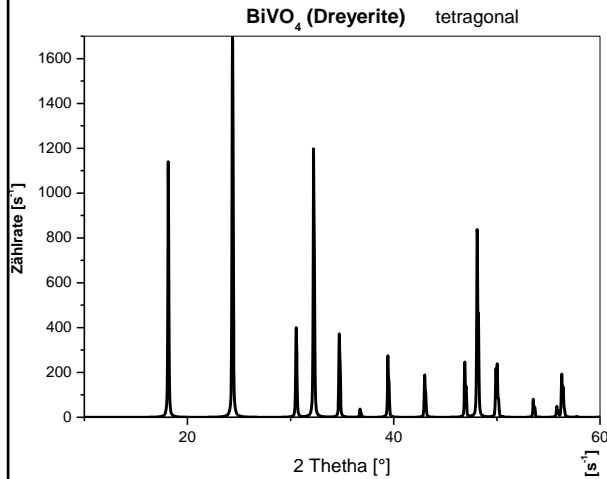
# Beugung am Kristall

**Beispiel:  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (kubisch-flächenzentriert), Pigment hoher Symmetrie, d.h. mit vielen Auslöschungen bzw. wenigen Röntgenreflexen**



# Beugung am Kristall

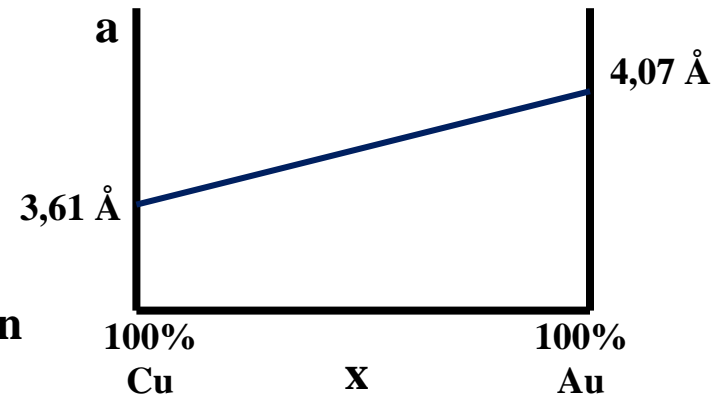
## Beispiel: $\text{BiVO}_4$ (polymorph), Pigment niedriger Symmetrie



# Anwendung der Röntgenpulverdiffraktometrie

## Für feste Proben

- Identifikation von Verbindungen
- Bestimmung der Dichte oder Gitterkonstanten
- Bestimmung der Kristallsymmetrie, des Kristallsystems und ggf. der Struktur
- Quantitative Mengenbestimmung
- Untersuchung fester Lösungen, z. B. Cu-Au
- Bestimmung thermischer Expansionskoeffizienten
- Bestimmung von Zustandsdiagrammen
- Untersuchung von Phasenumwandlungen
- Bestimmung der Teilchengröße (Debye-Scherrer-Methode)



# Röntgenpulverdiffraktometrie im Praktikum

## Zu untersuchende Proben (Festkörperverbindungen)

- $\text{BiVO}_4$       Gelbpigment
- $\text{CoAl}_2\text{O}_4$       Blaupigment
- Zeolith X      Ionenaustauscher
- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$       Gelb-emittierender Leuchtstoff

## Aufgaben

1. Vergleich mit Referenzen → Powder Diffraction File (PDF)-Kartei
2. Berechnung der Gitterkonstanten für  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (kubischer Spinell)!

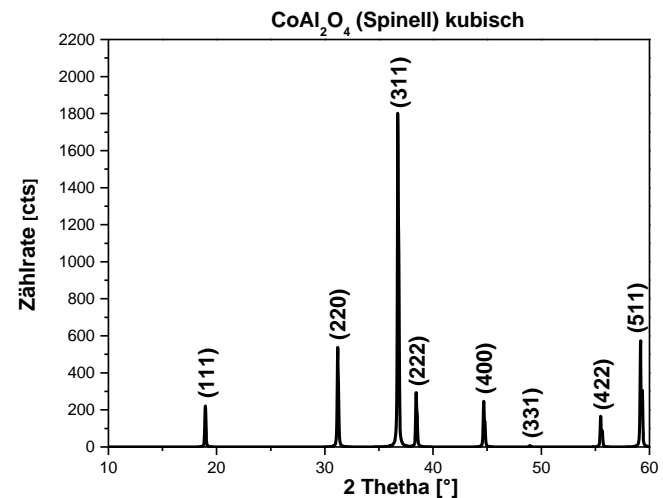
# Röntgenpulverdiffraktometrie im Praktikum

## Auswertung $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ : Bestimmung der Gitterkonstanten

**Raumgruppe:** Fd-3m (#227)  
**Kristallsystem:** Kubisch-flächenzentriert  
**Gitterkonstante:**  $a = 810,65 \text{ pm}$   
**Winkel:**  $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$   
**Dichte:**  $\rho = 4,41 \text{ g/cm}^3$

**Reflexbedingungen für hkl:**  $h + k = 2n$  mit  $n = \text{natürliche Zahl}$   
 $h + l = 2n$   
 $k + l = 2n$

**Beobachtbare Reflexe (hkl-Werte):**  
(111), (220), (311), (222), (400), (331),  
(422), (511), (440), ...



# Röntgenpulverdiffraktometrie im Praktikum

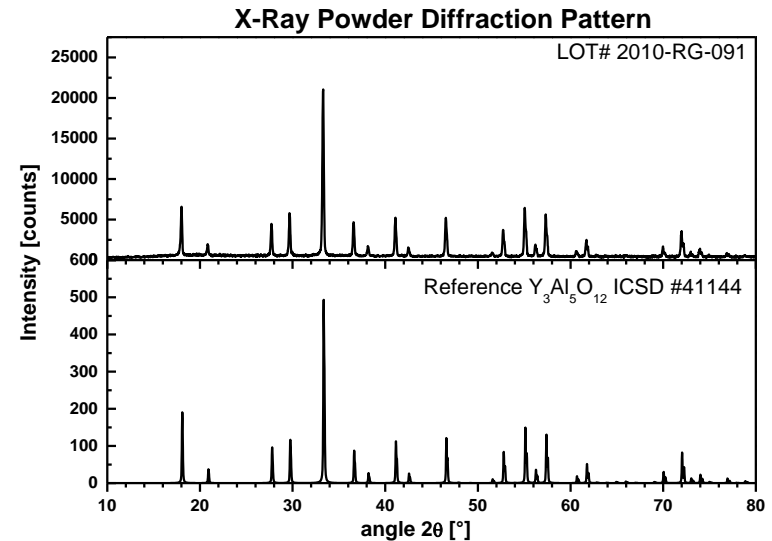
## Auswertung $Y_3Al_5O_{12}$ : Bestimmung der Gitterkonstanten

|                  |                                    |
|------------------|------------------------------------|
| Raumgruppe:      | Ia-3d (#230)                       |
| Kristallsystem:  | Kubisch-innenzentriert             |
| Gitterkonstante: | $a = 1200,4 \text{ pm}$            |
| Winkel:          | $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$ |
| Dichte:          | $\rho = 4,56 \text{ g/cm}^3$       |

Reflexbedingung für hkl:  $h + k + l = 2n$  mit  $n \in \mathbb{Z}$

Beobachtbare Reflexe (hkl-Werte):

(211), (200), (321), (400), (420), (422),  
(431), (521), (440), (532), (631), (444),  
(640), (721), (642), (651), (800), (840),  
(842), (761), (664), (932), ...

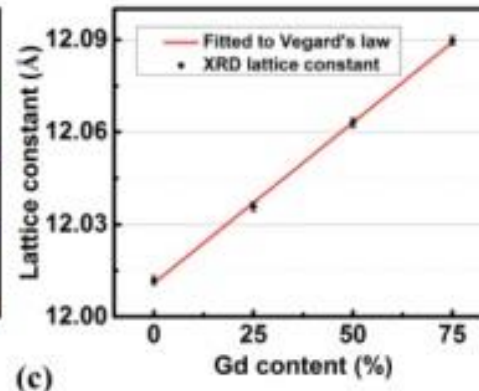
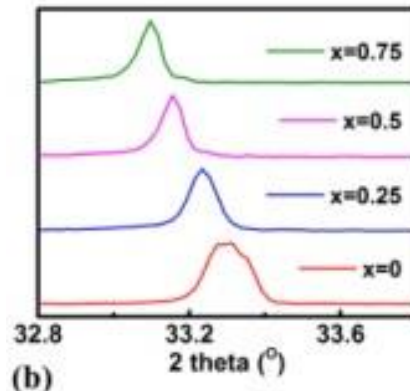
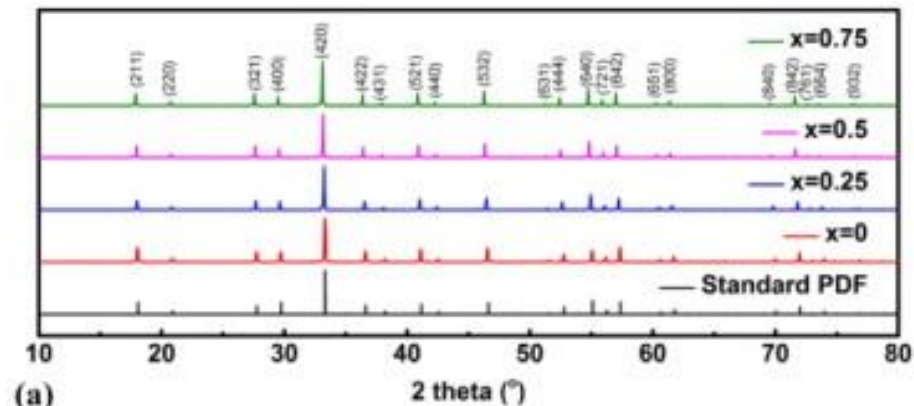




# Röntgenpulverdiffraktometrie im Praktikum

## Auswertung $Y_3Al_5O_{12}$ : Mischkristallbildung mit $Ce^{3+}$

Die Substitution von  $Y^{3+}$  durch größere Lanthanoidkationen  $Ln^{3+}$  (mit  $Ln = Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb$ ) führt zum Anstieg der Gitterkonstanten  $a$  und einer Verschiebung der Reflexe zu kleineren Beugungswinkeln

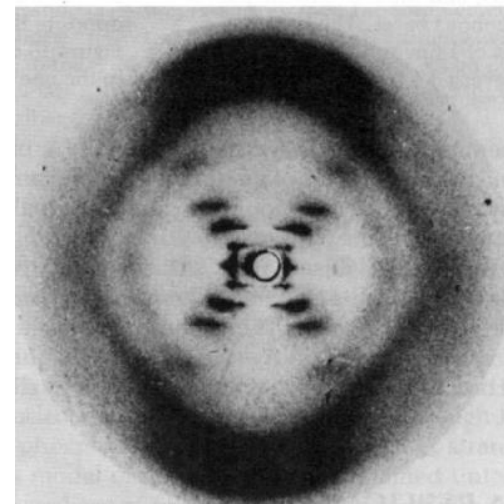


# Röntgenpulverdiffraktometrie in der Biochemie

## Auf dem Weg zur Lösung der DNA-Struktur

- **Rosalind Franklin: Physikochemikerin und Kristallographin hat als Erste B-DNA kristallisiert und “Röntgenphotographien” angefertigt**
- **Maurice Wilkins: Mitarbeiter von Rosalind Franklin**
- **James D. Watson & Francis Crick: Chemiker, welche die Informationen von Fotografie 51 mit “Molecular modeling” kombinierten, um die Struktur von DNA zu lösen (1953)**

Rosalind Franklin



Lit.: James D. Watson, Die Doppelhelix, Rowohlt, 1969

Foto 51: Röntgenbeugungsbild, welches Watson & Crick ermöglichte, die DNA-Struktur zu lösen

# Röntgenpulverdiffraktometrie in der Biochemie

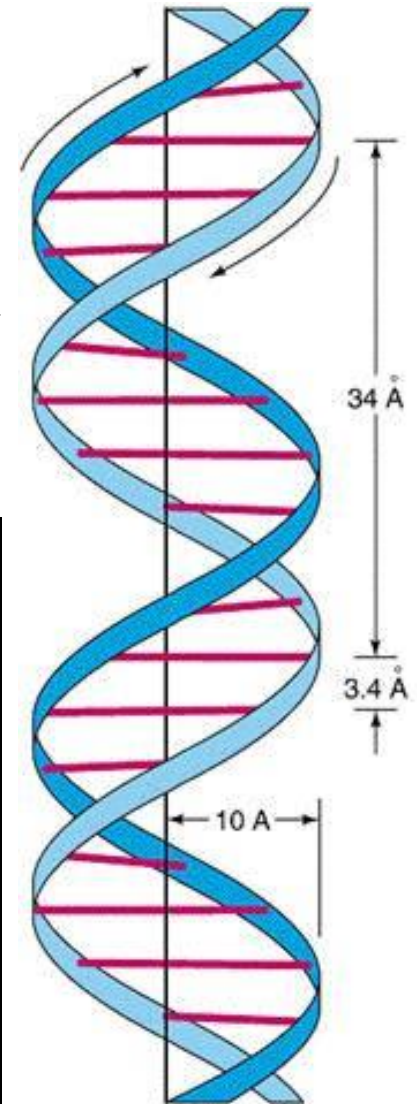
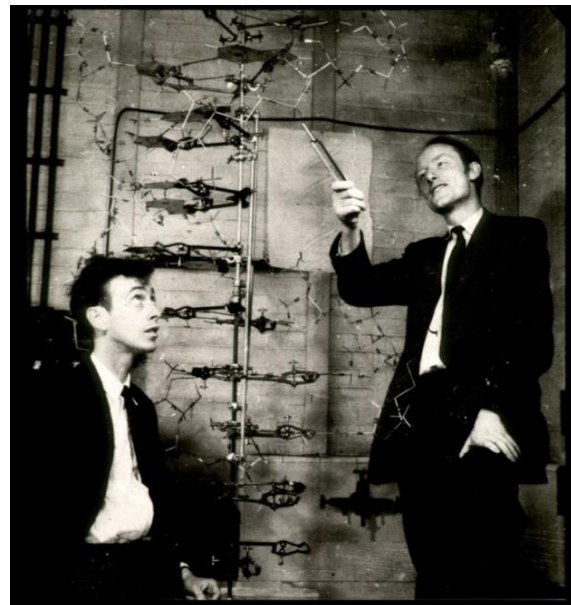
## Auf dem Weg zur Lösung der DNA-Struktur

### Informationen aus Foto 51

- Doppel-Helix
- Radius:  $10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$
- Distanz zwischen den Nukleobasen:  $3,4 \text{ \AA} = 0,34 \text{ nm}$
- Ganghöhe:  $34 \text{ \AA} = 3,4 \text{ nm}$

### Kombination der Daten aus dem Röntgenbeugungsbild mit anderen Erkenntnissen

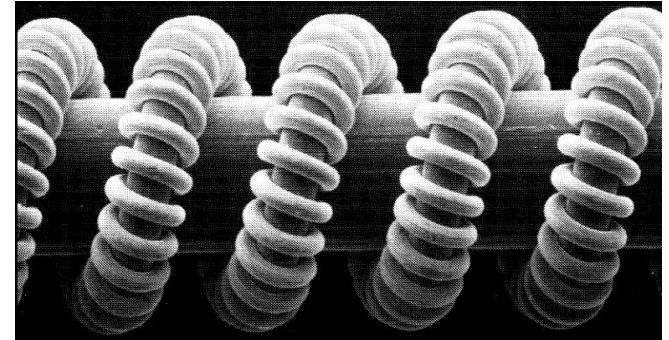
- DNA enthält Desoxyribose, Phosphat  $\text{PO}_4^{3-}$  und 4 Nukleotide (A, C, G, T)
- Chargaff's Regel  
 $\%A = \%T$   
 $\%G = \%C$
- "Molecular Modeling"



# Exkurs: Helices

## In Natur und Technik

- **Biologie:** A, B und Z-DNA, RNA sowie Proteine ( $\alpha$ -Helix,  $\pi$ -Helix, Kollagen etc.)
- **Chemie:** Calciumacetathemihydrat → Triple-Helix wie in Kollagen
- **Lichttechnik:** Helikale Wolframwendeln in (Halogen)Glüh- und Gasentladungslampen
- **Astronomie:** Helikale Gasströme (Jets) aus Galaxienkernen
- **Kosmologie:** Rotierende helikale Filamente zwischen Galaxienhaufen, welche aus Millionen von Galaxien bestehen und Hunderte von Millionen Lichtjahren ausgedehnt sind.....



**Lit.: Nature Astronomy 5 (2021) 839-845**