

Die Röntgenkristallstrukturanalyse als Methode zur Bestimmung der chemischen Konstitution

Von Priv.-Doz. Dr. W. HOPPE

Physikalisch-chemisches Institut der T. H. München und Mineralogisch-Petrographisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule Zürich

Die Eigengesetzlichkeit der Röntgenstrukturanalyse wird am einfacheren eindimensionalen Fall verständlich dargelegt und daran anknüpfend die neuen methodischen Ansätze zur Lösung komplizierterer Strukturanalysen mitgeteilt. Auf gewisse mathematische Grundvoraussetzungen konnte nicht verzichtet werden. Sie werden zum Teil in Bildern erläutert. Eine Einarbeitung in dieses an Bedeutung wachsende Gebiet wird damit erleichtert.

Einleitung

Analytische Wissenschaften waren seit jeher für die Chemie von besonderem Interesse, denn die Kenntnis der Art des Aufbaus eines Aggregates aus mehreren Atomen — einer „Verbindung“ im weitesten Sinne — ist die Grundlage des Verständnisses von chemischen Eigenschaften und ist die Voraussetzung für die Synthese aus ihren Komponenten. In der letzten Zeit sind zahlreiche physikalische Konstitutionsbestimmungsmethoden neben die klassischen chemischen Methoden getreten. Unter diesen nimmt die Kristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlen und Elektronen eine besondere Stellung ein, welche sie vor allem zwei Ursachen verdankt:

1. Sie ist die klassische Hauptuntersuchungsmethode der Struktur des „festen Körpers“, dessen Chemie und Physik in der Problemstellung vieler naturwissenschaftlicher Fragen der Gegenwart eine Schlüsselstellung einnimmt.

2. Sie hat sich aber neuerdings auch zu einem wirkungsvollen Hilfsmittel der Konstitutionsbestimmung, insbes. organischer Verbindungen entwickelt.

Die Entwicklung der Strukturanalyse war in den einzelnen Ländern unterschiedlich. In Deutschland waren kurz nach der Entdeckung der Röntgenbeugung an Kristallen (v. Laue, Friedrich, Knipping) zwar interessante physikalische Arbeiten zur Methodik entstanden (vgl. z. B. die Arbeiten von P. P. Ewald oder¹⁾) später wurde dieses Fach vor allem in seiner Anwendung auf kompliziertere Strukturbestimmungen etwas vernachlässigt. Im Ausland, besonders in den angelsächsischen Ländern, wurde hingegen die Strukturanalyse auch zum Hauptarbeitsgebiet bedeutender physikalischer und chemischer Institute und wurde in ihrer Entwicklung zur chemischen Konstitutionsanalyse besonders gefördert. Eines dieser Institute ist das Cavendish-Laboratorium in Cambridge, das z. Z. Methodik und Anwendung der Strukturanalyse auf die Konstitutionserklärung hochkomplizierter organischer Naturstoffe mit größeren Forschergruppen bearbeitet.

Die Heterogenität der Ausbildung hat bereits öfters zu Diskussionen über Vereinheitlichung geführt^{2, 3)}, und es fehlt auch nicht an Stimmen, welche der Kristallographie als „Chemie des festen Körpers“ (Kristalchemie) eine gewisse Selbständigkeit im Rahmen der exakten Naturwissenschaften zuordnen wollen. Im Gegensatz zur Uneinheitlichkeit als Lehrfach steht die straffe Organisation der Kristallographie als Forschungsfach. In der „Internationalen Union für Kristallographie“ besitzt sie eine aktive Fach-

vertretung, in den „Acta crystallographica“ und in der „Zeitschrift für Kristallographie“ zwei spezialisierte, internationale Publikationsorgane. Die „Internationalen Tabellen zur Kristallstrukturbestimmung“ (Band I der neuen Auflage ist 1952 erschienen) enthalten eine Sammlung aller kristallographisch wichtigen, gruppentheoretischen und physikalischen Formeln und Tabellen und in den „Strukturberichten“ (Literatur bis 1939), den „Structure reports“ (1942–1950) und dem fortlaufend weitergeführten Sammelwerk von R. W. C. Wyckoff „Crystal structures“ liegen Unterlagen und Literaturhinweise für die bisher bestimmten Kristallstrukturen vor.

Verwandtschaft der Strukturanalyse zur Gitterspektralanalyse und Mikroskopie

Will man die Strukturanalyse zu anderen physikalischen Disziplinen in Analogie setzen, so zieht man meist zwei optische Geräte zum Vergleich heran:

- a) Den Gitterspektralapparat
- b) Das Mikroskop.

Beide Parallelen haben ihre Berechtigung; sie ergänzen sich gegenseitig und betonen zwei verschiedene charakteristische Züge der Strukturanalyse von Kristallen.

Gitterbetrachtungen

Das wesentliche Kennzeichen des Gitters ist die Wiederholung gleicher Elemente in gleichen Abständen; die Anzahl der Elemente bestimmt das Auflösungsvermögen des Gitters — die Schärfe der Spektrallinien — während ihr Abstand den Abbeugungswinkel beeinflusst. In Bild 1 sind diese Verhältnisse für ein eindimensionales Punktgitter dargestellt. Eine unter dem Winkel Φ_0 einfallende monochromatische Planwelle der Wellenlänge λ wird jeden der Gitterpunkte zur Aussendung von Streuwellen anregen. Wäre jeder dieser Punkte durch ein Elektron besetzt, so hätte die sich kugelförmig ausbreitende Streuwelle eines der Elektronen (nach der klassischen Elektrodynamik) die Intensität (unpolarisierte Primärstrahlung)

$$I = I_0 \frac{e^4}{c^4 m_e^2 R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2(\Phi_0 + \Phi)}{2}$$

Polarisationsfaktor

Thomsonsche Streuformel: I_0 = Intensität der Primärstrahlung, e = Elementarladung, c = Lichtgeschwindigkeit, m_e = Elektronenmasse, R = Abstand des Meßpunktes der Streuung vom Elektron.

¹⁾ H. Ott, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. 66, 136 [1928].

²⁾ K. Lonsdale, Acta crystallogr. 6, 874 [1953].

³⁾ R. Pepinski, ebenda 7, 520 [1954].

Diese Formel setzt voraus, daß die Elektronen ohne wesentliche Behinderung durch Rückstellkräfte mit der einfallenden Welle phasengleich mitschwingen können; diese Bedingung ist für Röntgenstrahlen und Elektronen atomarer Elektronenhüllen außerhalb des Gebietes von Röntgenabsorptionskanten gut erfüllt.

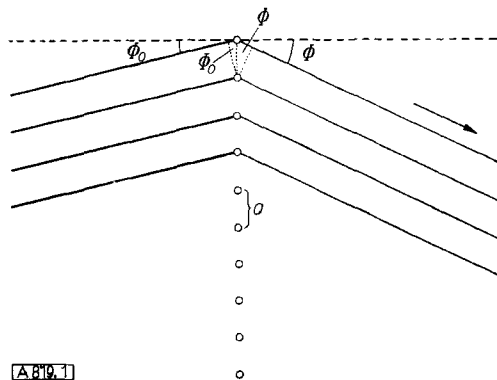


Bild 1

Darstellung des elementaren Gitterstreuvorganges. Die von den Gitterpunkten im Abstand a ausgehenden Streuwellen sind gegeneinander wegen der verschiedenen Weglängen phasenverschoben. Für die vier obersten Gitterpunkte sind die „Strahlen“ eingezeichnet. Der Strahlweg des obersten gezeichneten Strahles ist um $\sin \Phi_0 + \sin \Phi$ länger als der Weg des zweitobersten Strahles; gleiche Wegunterschiede treten für alle benachbarten Strahlen auf. Nur wenn dieser Wegunterschied einer ganzen Anzahl von Wellenlängen gleich ist, wird die resultierende Welle nicht ausgelöscht. Ist z. B. dieser Wegunterschied etwas kleiner als $n \lambda$, so setzen sich die zwei benachbarten Streuwellen mit einer an sich nur geringen Phasendifferenz zusammen. Die ebenfalls auftretenden Streuwellen der weiter entfernt liegenden Gitterpunkte haben jedoch einen Phasenfehler, der mit der Entfernung linear zunimmt (vgl. die Bilder 1a und 1b)

Aus Bild 1 folgt, daß die von benachbarten Gitterpunkten gestreuten Wellen verschiedene Wege zurückzulegen haben, bis sie sich im Meßpunkt (dessen Abstand R sei $\gg a$, die Strahlrichtungen sind daher praktisch parallel) wieder treffen. Für die obersten beiden Strahlen ist in Bild 1 der Wegunterschied u eingezeichnet:

$$u = a (\sin \Phi_0 + \sin \Phi)$$

(a = Gitterkonstante). Das bedeutet aber, daß diese beiden Wellen im allgemeinen nicht mehr im gleichen Takt (= mit gleicher Phase) schwingen können. Nur dann, wenn der obere Strahl (mit dem längeren Lichtweg) bis zu seinem Eintreffen im Meßpunkt gerade eine ganze Anzahl von Schwingungen mehr ausführen konnte, als der untere, ist die gleiche Phase wieder gewährleistet. Dies ist der Fall, wenn der Lichtwegunterschied u gleich ist einer ganzen Anzahl von Wellenlängen

$$u = n \lambda$$

Die Betrachtung der weiteren Strahlen in Bild 1 bringt zunächst nicht Neues. Die weiteren Gitterpunkte sind vom Gitterpunkt des obersten gezeichneten Strahles um $2a$, $3a$, ... $9a$ entfernt und die Wegunterschiede sind entsprechend gleich $2u$, $3u$ bis $9u$. Wenn daher u einer ganzen Zahl von Wellenlängen gleich ist, gilt dies auch für die Vielfachen von u : sämtliche Streuwellen treffen also phasengleich im Meßpunkt ein.

Anders ist es jedoch, wenn man die Verhältnisse bei einem etwas veränderten Winkel Φ' betrachtet, welchem ein $u' = u + \Delta u$ entsprechen soll. Für die Streuwellen der weiteren Gitterpunkte sind dann diese Abweichungen gleich $2 \Delta u$, $3 \Delta u$... $9 \Delta u$. In Bild 1a ist die Überlagerung von solchen Wellen für das Gitter in Bild 1 gezeichnet, wobei die Abweichung u des Lichtweges zweier benachbarter Strahlen von einer ganzen Zahl von Wellenlängen gerade $\frac{1}{10} \lambda$ betragen soll. Die den einzelnen Gitterpunkten in Bild 1 entsprechenden Wellen sind durchnummeriert. Man erkennt leicht, daß die Summation aller dieser Streuwellen

als Resultierende Null ergibt (strichliert gezeichnet): bei einem Φ' , bei welchem sich der Lichtwegunterschied zweier benachbarter Strahlen um $\frac{1}{10} \lambda$ von einer ganzen Anzahl von Wellenlängen unterscheidet, tritt bei einem Gitter mit 10 Punkten bereits völlige Auslöschung durch Interferenz auf. Enthält aber das Gitter z. B. nur 3 Gitterpunkte (wie

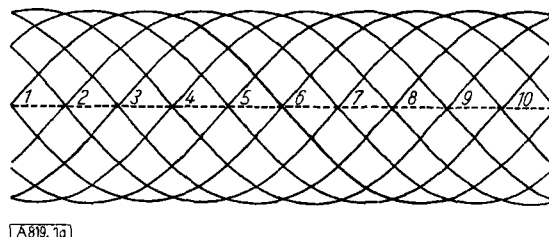


Bild 1a

Zusammensetzung von Wellen mit „Phasenfehlern“. Beim Beugungsvorgang an einem Gitter mit 10 Gitterpunkten sei $\sin \Phi_0 + \sin \Phi$ gleich $\lambda + \frac{1}{10} \lambda$. Benachbarte Wellen haben also einen Phasenunterschied von $\frac{1}{10} \lambda$. Die Resultierende sämtlicher Streuwellen ist gleich Null (gestrichelte Linie)

in Bild 1b vorausgesetzt), so tritt bei der gleichen Winkelabweichung noch keine Auslöschung ein. Die Bündelung des gestreuten Strahles ist also umso besser, aus je mehr Gitterpunkten das Gitter aufgebaut ist.

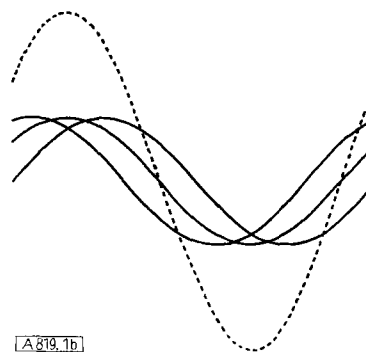


Bild 1b

Enthält das Gitter bei sonst gleichen Verhältnissen wie in Bild 1a nur 3 Gitterpunkte, so können sich die Streuwellen nicht zu Null kompensieren (resultierende Streuwelle gestrichelt). Erst bei einem Phasenfehler von $\frac{1}{3} \lambda$ tritt wieder Auslöschung aus

Das reziproke Gitter

Wir schreiben nun die Beugungsformel des einzelnen Gitters in der Form

$$\frac{n}{a} = \frac{1}{\lambda} \sin \Phi_0 + \frac{1}{\lambda} \sin \Phi$$

Wenn wir auf der linken Seite für n die ganzen Zahlen 1, 2, 3 ... einsetzen, so ändern sich die $\sin \Phi$ auf der rechten Seite ebenfalls nach einer ganzzahligen Reihe. Man kann die linke Seite auch graphisch darstellen, indem man irgendeinen Maßstab der Dimension reziproke Länge zeichnet (z. B. 1 cm des Maßstabes = 1 \AA^{-1}) und in ihm die Punkte $1/a$, $2/a$, $3/a$... einträgt. Man erhält auf diese Weise ein Punktgitter auf dem Maßstab, das wir als „reziprokes lineares Gitter“ bezeichnen wollen (nicht zu verwechseln mit dem räumlichen reziproken Gitter des linearen Gitters, das aus gleichabständigen Ebenen besteht). Es ist zum Grundgitter mit der Gitterkonstante a reziprok: je größer die Punktabstände in dem einen Gitter werden, umso kleiner folgen sie im anderen Gitter aufeinander und umgekehrt. Seine wichtige Bedeutung erhält es dadurch, daß es die übersichtlichste Darstellung aller beim linearen Gitter möglichen abgebeugten Strahlen liefert. Denn es wird, wie schon erwähnt, in der ganzzahligen Aufeinanderfolge der Sinuswerte der Abbeugungswinkel abgebildet, und man muß

nur eine geeignete geometrische Aufnahmeanordnung ersinnen, wenn man es sich direkt von den gebeugten Strahlen zeichnen lassen will. Die naheliegendste Anordnung mit $\Phi_0 = 0$ und einem festen, zum Primärstrahl senkrechten, zum a-Gitter parallelen Filmstreifen ist allerdings nicht ganz geeignet, denn die Abstände auf dem Film werden proportional zu $\operatorname{tg} \Phi$, so daß eine verzerrte Abbildung des linearen reziproken Gitters mit nach außen zunehmenden Gitterabständen entsteht. Es ist aber nicht schwierig, eine unverzerrte Abbildung zu erhalten. Man muß nur dafür sorgen, daß die Abstände auf dem Film tatsächlich zu den $\sin \Phi$ proportional sind. Eine dazu brauchbare mechanische Aufnahmeeinrichtung zeigt Bild 2.

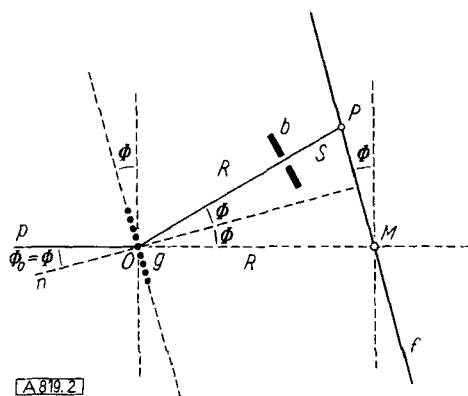


Bild 2

Direkt abbildendes eindimensionales Röntgengoniometer. Das eindimensionale Gitter ist um den Punkt O schwenkbar und – synchron dazu – der Filmstreifen f um den Punkt M. Eine Lochblende b schwenkt mit doppelter Winkelgeschwindigkeit wie g und f. Durch diese Anordnung gelangen nur Streustrahlen zum Film, welche der Bedingung $\sin \Phi_0 = \sin \Phi$ genügen. Wie man aus dem Bild leicht abliest, ist der Abstand PM gleich $2 R \sin \Phi$; da wegen $\Phi_0 = \Phi$ auch gilt $\frac{n}{a} = \frac{2}{a} \sin \Phi$, ist tatsächlich $\frac{n}{a}$ proportional den Abständen PM.

Diese Anordnung hat für eindimensionale Gitter wegen ihrer Lichtschwäche nur geringe Bedeutung; sie ist aber als Analogon zum Präzessionsgoniometer der Kristallstrukturanalyse von Interesse. Die Bedingung $\Phi_0 = \Phi$ wird dort wegen der Bragg'schen Gleichung auch ohne Blende eingehalten; die analoge Blende im dreidimensionalen Fall hat die Aufgabe, schichtlinienfremde Reflexe vom Film abzuhalten.

Haben wir nun statt linearer Gitter dreidimensionale Gitter, so sind die Verhältnisse analog. Zum 3-dimensionalen reziproken Gitter gelangt man am einfachsten über die Braggsche Gleichung. W. H. Bragg hat gezeigt, daß man die Beugung von Röntgenstrahlen am 3-dimensionalen Gitter als selektive Reflexion an seinen Netzebenen (= Ebenen, welche durch die Eckpunkte der Gittermaschen gelegt werden können) anschaulich beschreiben kann. Das Komplement des Reflexionswinkels = ϑ = Glanzwinkel), der Abstand d der (parallelen) Netzebenen in der entsprechenden Schär und die Wellenlänge der Strahlung hängen hierbei zusammen nach

$$\frac{n}{d} = \frac{2}{\lambda} \sin \theta$$

(n = Ordnung der Beugung). Die *Braggsche* Formel hat eine gewisse äußere Ähnlichkeit mit der Beugungsbedingung beim linearen Gitter; man erkennt vor allem, daß die linke Seite wieder als lineares reziprokes Gitter angesehen werden kann, dessen Gitterabstand gleich dem reziproken Netzebenenabstand ist. Gibt man nun diesem so abgeleiteten linearen Gitter die Orientierung der Normalen der Netzebenenchar und führt die gleiche Konstruktion für alle möglichen Netzebenencharen durch (von denen es unendlich viele mit den verschiedensten Orientierungen gibt), so ordnen sich, — wie man vektoranalytisch beweisen kann, — alle diese Gittergeraden in einem Geradenbündel, das durch

Zusammensetzen aller linearen Gitter mit gemeinsamem Nullpunkt entsteht, so an, daß ihre Gitterpunkte gleichzeitig auch an einem einzigen dreidimensionalen Gitter — dem reziproken Gitter — teilnehmen. Ein rhombisches Gitter mit den Kanten a, b, c hat z. B. ein reziprokes Gitter mit gleichorientierten Kanten der Längen $\frac{1}{a}, \frac{1}{b}, \frac{1}{c}$. Das reziproke Gitter stellt die übersichtlichste Darstellung des Röntgenbeugungsvorganges dar. Jedem einzelnen Gitterpunkt entspricht ein möglicher abgebeugter Strahl — auf dem Film einer Röntgenkamera für Einkristalle also ein Schwärzungspunkt. Man kann nun jeden einzelnen reziproken Gitterpunkt durch ein ganzzahliges Zahlentripel ($h\ k\ l$) kennzeichnen, welches anzeigt, um wieviel Gitterschritte man in die 3 Raumrichtungen vorschreiten muß um zu dem entsprechenden Punkt zu gelangen. Dieses Zahlentripel ($h\ k\ l$) steht in einer einfachen Beziehung zu den Millerschen Indizes, welche die Lage der möglichen Kristallflächen symbolisieren. Man erhält diese durch Division von ($h\ k\ l$) durch das größte gemeinsame Vielfache der drei Zahlen.

Registrierung der Röntgenreflexe

Es gibt eine große Anzahl von Aufnahmevorrichtungen für Kristallreflexe. Deren Zuordnung zu den entsprechenden reziproken Gitterpunkten bezeichnet man als „Indizierung“. Je einfacher die Aufnahmekamera aufgebaut ist, umso mehr Mühe bereitet diese Indizierung. In dem Anfangsstadium der Kristallstrukturanalyse wurden *Laue*- und *Drehkristallkamas* zur Registrierung der Reflexe benutzt; die mit „quadratischen Formen“ usw. vorgenommene Indizierung gestaltet sich recht langwierig. Neuerdings verwendet man fast ausschließlich Röntgen-goniometer, welche reziproke Gitterebenen direkt abbilden und daher „selbstindizierend“ sind. Von diesen ist das älteste das Goniometer nach *Weissenberg-Böhm-Buerger*, welches auch heute noch als die wichtigste Aufnahmekamera für die praktische Strukturanalyse angesehen werden kann. In ihm ist die Schwenkung des Kristalls mit einer Translation eines Filmzylinders gekoppelt und die Reflexe einer einzigen reziproken Gitterebene (Schichtlinie) werden durch eine geeignete Blende aussortiert. Die Abbildung der reziproken Gitterebene ist verzerrt. Nicht durch den Ursprung gehende Gittergerade werden als hyperbelähnliche Kurven abgebildet (vgl. Bild 3). Der Gittergeradenzusammenhang kann auf reflexreicheren Diagrammen bei

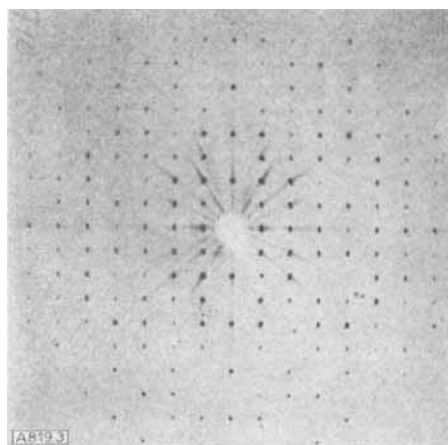


Bild 3

Abbildung einer reziproken Gitterebene eines organischen Kristalles
(Phyllochlorinester) mit der Präzessionskamera⁴⁾

⁴⁾ W. Hoppe, Orientierung des aromat. Ringsystems in Phyllochlorinester, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., im Druck.

einiger Übung leicht erkannt werden, doch gibt es auch einfache Verfahren zur Entzerrung. Man hat neuerdings auch Röntgengoniometer entworfen, welche reziproke Gitterebenen unverzerrt abbilden und welche daher das Ablesen gittergeometrischer Daten (Winkel, Abstände) besonders einfach und genau ermöglichen. Das erste dieser Goniometer wurde von *W. F. de Jong*⁵⁾ angegeben und wird in einer Konstruktion nach *M. Rimsky* (Retigraph) in den Handel gebracht. Es gestattet die unverzerrte Abbildung des ganzen registrierbaren Bereichs einer reziproken Gitterebene (bis zur Grenze $2/\lambda$).

Ein weiteres sehr brauchbares Instrument wurde von *M. J. Buerger*⁶⁾ konstruiert. Sein Prinzip haben wir zum Entwurf der direktabbildenden Kamera für lineare reziproke Gitter in Bild 2 benutzt. Ersetzt man nämlich dort das lineare Gitter durch ein Kristallgitter — wobei man eine Netzebenennormale in die Richtung des linearen Gitters einstellen muß — so entspricht die Lage von Primärstrahl p , Blende b und gestreutem Strahl s gerade der Braggschen Reflexionsstellung und man erhält bei Schwenken von Kristall und Film eine unverzerrte Abbildung einer Gittergeraden im reziproken Gitter. Sie entspricht den verschiedenen Ordnungen der, zu dieser Gittergeraden normalen Netzebene. Um eine Gitterebene abzubilden, muß man die entsprechende Zonenachse des Kristalles (welche zu allen abzubildenden Netzebenen senkrecht ist) in Richtung p einstellen (bei $\Phi = 0$) und auch in der 2. Raumdimension abtasten. *M. Buerger* erreicht dies dadurch, daß er eine Schwingungsbewegung von Kristall und Film in der Zeichenebene um den Winkel μ einer analogen, um 90° phasenverschobenen Schwingung senkrecht dazu koppelt. Die Zonenachse beschreibt dann einen Kegel der Öffnung 2μ . Von dieser Bewegung, welche der Präzessionsbewegung eines Kreisels entspricht, hat die Kamera die Bezeichnung Präzessionsgoniometer erhalten (Bild 3 zeigt eine Abbildung einer reziproken Gitterebene mit dieser Kamera). Man sieht aus Bild 2, daß man mit der Präzessionskamera nicht den ganzen Winkelbereich der Braggschen Gleichung bestreichen kann; nähert sich $\Phi (= \vartheta)$ dem Winkel von 90° , so gerät nicht nur die Filmplatte in eine aus konstruktiven Gründen nicht beherrschbare Nachbarschaft zum Kristall, sondern es fallen dann auch die gestreuten Röntgenstrahlen sehr schief auf den Film ein. Diese Beschränkung ist einerseits vorteilhaft, da die engere und in der Kamera zudem einstellbare Grenze des reziproken Bereiches auch die Belichtungszeit vermindert. Andererseits können mit ihr nicht alle Reflexe registriert werden. Bei Eiweißkristallen fehlen z. B. die Reflexe in reziproken Bereichen über $0,4 \text{ \AA}^{-1}$; die Anwendung der Präzessionskamera hat den doppelten Vorteil der hohen Lichtstärke sowie der übersichtlichen Anordnung der außerordentlich großen Anzahl der Röntgenreflexe. Die Fortschritte in diesem faszinierendsten Kapitel moderner Strukturanalyse sind nicht zuletzt auch ihr zu verdanken. Falls allerdings wie bei Kristallen von nicht so hochmolekularen Stoffen Reflexe bis an die theoretische Grenze $2/\lambda$ auftreten, ist die Präzessionskamera — auch wegen des Auftretens blinder Regionen bei höheren Schichtlinien — der *Weissenberg*- und der *de Jong*-Kamera für Intensitätsmessungen unterlegen.

Mikroskopie und Strukturanalyse

Wir betrachten nun die Analogie der Röntgenstrukturanalyse mit der Mikroskopie. Der Einfachheit halber sei nur ein eindimensionales Mikroskop für lineare Bilder näher

betrachtet. Die Verallgemeinerung für den zwei- oder den dreidimensionalen Fall (für den letzteren existieren allerdings keine mikroskopischen Geräte) wird dann ohne nähere Ableitung angeführt.

Bild 4 zeigt unsere mikroskopische Grundanordnung. Das mikroskopische Objekt bestehe aus den vier Atomen A_1, A_2, A_3, A_4 ; es wird durch eine von links kommende Planwelle der Wellenlänge λ beleuchtet, welche jedes der vier Atome

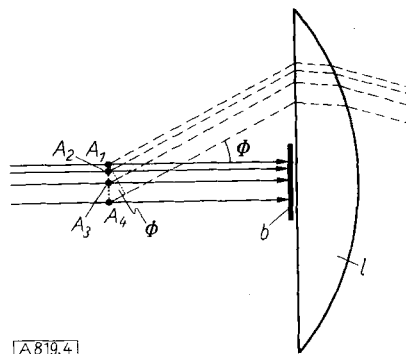


Bild 4

„Eindimensionales“ Dunkelfeldmikroskop für lineare Bilder. Eine Planwelle trifft das aus den vier Punkten A_1, A_2, A_3 und A_4 bestehende Objekt und wird durch die Blende b wieder abgefangen. Die Objektivfrontlinse l übernimmt sämtliche Streustrahlung, die innerhalb eines bestimmten Winkelbereiches (welcher durch Durchmesser und Brennweite der Objektivfrontlinse gegeben ist) abgestrahlt wird. Durch das Objektiv-Okularlinsensystem (nicht gezeichnet) des Mikroskopes wird die Streuverteilung einer Fourier-Synthese unterworfen; die transformierte Streuwellenverteilung gibt dann ein direktes Bild des Objektes. Das Linsensystem kann im Prinzip auch durch eine Rechenmaschine ersetzt werden, wenn man die Streuverteilung vor dem Objektiv nach Amplitude und Phase registriert

zur Aussendung je einer Streuwelle mit der Amplitude f_1, f_2, f_3 und f_4 anregt. Hinter dem Objekt wird die beleuchtende Strahlung durch den Schirm n abgefangen, so daß nur die gestreuten Strahlen zum Bildaufbau ausgenutzt werden. Unser Mikroskop arbeitet also nach dem Dunkelfeldprinzip.

Da die atomaren Abstände sehr viel kleiner sind als die Dimensionen des Instrumentes, so können wir die vom Objekt unter einem Winkel Φ abgestrahlte Streuung wieder aus parallelen Wellenzügen zusammensetzen, welche nach Bild 4 verschiedene Phasendifferenzen besitzen müssen, da die Weglängen verschieden sind. Die Abstände von A_2, A_3 und A_4 von A_1 seien a_2, a_3, a_4 . Die entsprechenden Wegdifferenzen sind nach Bild 4 gleich $a_2 \sin \Phi, a_3 \sin \Phi$ und $a_4 \sin \Phi$. Die Phasenunterschiede (bezogen auf das Atom A_1 und ausgedrückt in Bruchteilen der Wellenlänge) sind daher gleich

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 0 & \alpha_3 &= \frac{a_3}{\lambda} \sin \Phi \\ \alpha_2 &= \frac{a_2}{\lambda} \sin \Phi & \alpha_4 &= \frac{a_4}{\lambda} \sin \Phi \end{aligned}$$

Die Zusammensetzung dieser vier Wellen ergibt eine resultierende Welle, deren Amplitude und Phasenverschiebung gegen den einfallenden Strahl sich nach allgemeinen Sätzen der Wellentheorie durch

$$F = |F| \cdot e^{2\pi i \alpha} = f_1 e^{2\pi i \alpha_1} + f_2 e^{2\pi i \alpha_2} + f_3 e^{2\pi i \alpha_3} + f_4 e^{2\pi i \alpha_4}$$

ausdrücken läßt. Wie in den Bildern 4b, 4c, 4d ausgeführt wird, kommt diese Summierung einer Addition von ebenen Vektoren in einem Polarkoordinatensystem gleich, in welchem die Größen $f_1 \dots$ die Beträge, die Größen $2\pi \alpha$ die Polarwinkel darstellen.

⁵⁾ *W. F. de Jong*, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. 99, 326 [1938].
⁶⁾ *M. J. Buerger*: The photography of the reciprocal lattice, Amer. Soc. X-ray and Electron Diffraction (ASXRED-Monograph) 1944.

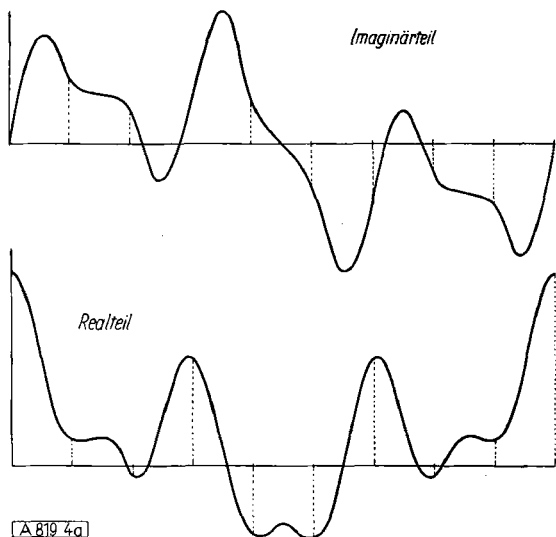


Bild 4a

Streuverteilung = lineares Eigendiagramm des Objektes in Bild 4 (bezogen auf A_1 als Ursprung), aufgeteilt in Real- und Imaginärteil. Es ist

$$F_{x^*} = |F| e^{2\pi i x} = R + i I.$$

Dargestellt sind:

$$R_{x^*} = f_1 + f_2 \cos 2\pi \alpha_1 x^* + f_3 \cos 2\pi \alpha_3 x^* + f_4 \cos 2\pi \alpha_4 x^*$$

$$I_{x^*} = f_3 \sin 2\pi \alpha_1 x^* + f_3 \sin 2\pi \alpha_3 x^* + f_4 \sin 2\pi \alpha_4 x^*$$

Das Eigendiagramm ist „idealisiert“, d. h. es sind punktförmige Atome mit „Streustärken“ f_1, f_2, f_3, f_4 angenommen, welche für alle x^* konstant sind (= den Elektronenzahlen). Die Berücksichtigung der räumlichen Ausdehnung der Atome läßt die Form der Kurven im wesentlichen unverändert, bewirkt aber einen Abfall gegen hohe x^* . Die Streuintensitätsverteilung ist proportional $|F|^2$ bzw. $R^2 + I^2$.

Die Phase φ ($\tan \varphi = \frac{I}{R}$) kann Intensitätsmessungen nicht entnommen werden

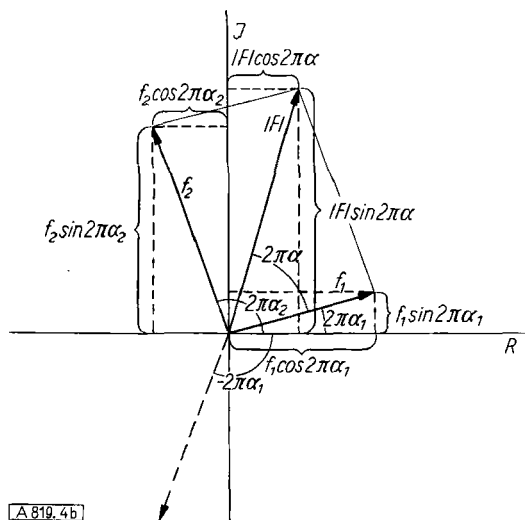


Bild 4b

Geometrische Veranschaulichung der Zusammensetzung zweier Wellen mit den Amplituden f_1 und f_2 und den Phasen α_1 und α_2 zu einer resultierenden Welle mit der Amplitude $|F|$ und der Phase α durch Vektoraddition. Jedes Glied kann als Beschreibung eines Vektors mit einem Absolutbetrag f und dem Polarwinkel $2\pi\alpha$ aufgefaßt werden, dessen Komponenten in Bezug auf die in Bild 4b eingezeichneten R, I -Achsen gleich sind:

$$R_1 = f_1 \cos 2\pi \alpha_1$$

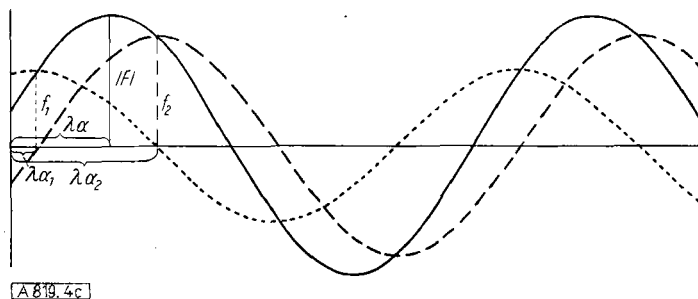
$$I_1 = f_1 \sin 2\pi \alpha_1.$$

Nach der Zeichnung errechnen sich dann die Komponenten des resultierenden Vektors zu

$$R = R_1 + R_2 = f_1 \cos 2\pi \alpha_1 + f_2 \cos 2\pi \alpha_2$$

$$I = I_1 + I_2 = f_1 \sin 2\pi \alpha_1 + f_2 \sin 2\pi \alpha_2.$$

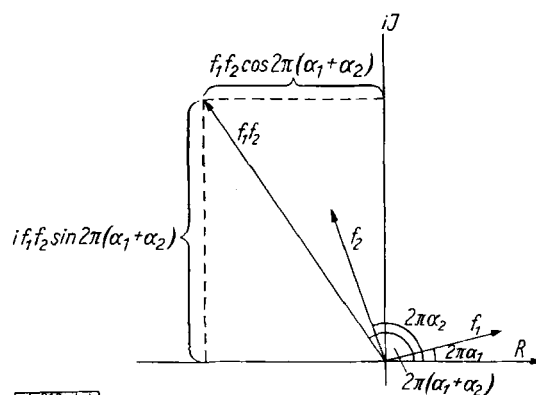
Die Erweiterung dieser Regeln für die Zusammensetzung beliebig vieler Wellen ist evident



A 819.4c

Bild 4c

Überlagerung der gleichen zwei Wellen wie in Bild 4b, jedoch in Wellenform gezeichnet. Die Nullordinate kennzeichnet die Bezugsphase (R-Achse in 4b). Man beachte, daß 4c eine „Momentaufnahme“ einer Welle darstellt; man muß sich 4c entlang der Abszisse proportional der Zeit verschoben denken, wobei sich die Absolutphasen ändern, aber die Phasendifferenzen zwischen den einzelnen Wellen konstant bleiben. 4c wird aus 4b erhalten, wenn man die Pfeile gemeinsam rotieren läßt und die R-Komponenten in Abhängigkeit vom Drehwinkel aufträgt



A 819.4d

Bild 4d

Winkelfunktionen haben die Eigenschaft, bei multiplikativer Verknüpfung wieder Winkelfunktionen zu liefern, wobei sich deren Argumente durch Summen- und Differenzbildung aus den Argumenten der Faktoren aufbauen (z. B. $\cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} (\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta))$). Diese allgemeine Eigenschaft haben sie mit den Exponentialfunktionen gemeinsam. Euler konnte zeigen, daß sich die Funktionen $\frac{1}{2} (e^{i\alpha} + e^{-i\alpha})$ und $\frac{1}{2} i (e^{i\alpha} - e^{-i\alpha})$ bei allen mathematischen Operationen genau so verhalten wie die Funktionen $\cos \alpha$ und $\sin \alpha$. Am anschaulichsten werden diese Zusammenhänge in der *Gausschen* Zahlenebene dargestellt. Man gelangt zu ihr, wenn man in Bild 4b der I -Achse imaginäre (mit $\sqrt{-1}$ multiplizierte) statt reelle Zahlen zuordnet. In dieser Darstellung hat dann z. B. der Vektor mit der Amplitude f_2 und dem Polarwinkel $2\pi\alpha_2$ die Komponenten $f_2 \cos 2\pi\alpha_2$ und $i f_2 \sin 2\pi\alpha_2$. Die Summe dieser Komponenten

$$f_2 (\cos 2\pi\alpha_2 + i \sin 2\pi\alpha_2)$$

(eine komplexe Zahl als Summe einer reellen und einer imaginären Zahl) kann als mathematisch äquivalente Darstellung der Funktion $f_2 e^{2\pi i \alpha_2}$ angesehen werden. Man erkennt nach der Konstruktion von $f_2 e^{-2\pi i \alpha_2}$ (in 4b gestrichelt eingezeichnet) leicht die Gültigkeit der *Eulerschen* Darstellungen für den Cosinus und Sinus. So ergibt sich z. B.:

$$f_2 (e^{2\pi i \alpha_1} + e^{-2\pi i \alpha_2}) = f_2 (\cos 2\pi\alpha_2 + i \sin 2\pi\alpha_2 + \cos 2\pi\alpha_2 - i \sin 2\pi\alpha_2) = 2 f_2 \cos 2\pi\alpha_2.$$

Auch das Produkt

$$f_1 e^{2\pi i \alpha_1} \cdot f_2 e^{2\pi i \alpha_2} = f_1 f_2 e^{2\pi i (\alpha_1 + \alpha_2)},$$

das in Bild 4d geometrisch in der *Gausschen* Ebene dargestellt ist, muß, wenn die *Eulerschen* Identitäten richtig sind, über die Komponenten berechnet werden können:

$$\begin{aligned} f_1 (\cos 2\pi\alpha_1 + i \sin 2\pi\alpha_1) f_2 (\cos 2\pi\alpha_2 + i \sin 2\pi\alpha_2) &= f_1 f_2 (\cos 2\pi\alpha_1 \cos 2\pi\alpha_2 - \sin 2\pi\alpha_1 \sin 2\pi\alpha_2) + \\ &+ i f_1 f_2 (\sin 2\pi\alpha_1 \cos 2\pi\alpha_2 + \sin 2\pi\alpha_2 \cos 2\pi\alpha_1) = \\ &= f_1 f_2 (\cos 2\pi(\alpha_1 + \alpha_2) + i \sin 2\pi(\alpha_1 + \alpha_2)). \end{aligned}$$

Nach Bildbeschreibung von 4c kann man die Wellenkonstruktion 4c erhalten, wenn man die Zeichnung 4b (bei festgehaltenem Koordinatensystem) rotieren läßt und die R-Komponenten gegen den Drehwinkel aufträgt; an dieser Konstruktion ändert sich nichts, wenn man durch Einführung der imaginären I -Achse zur *Gausschen* Ebene übergeht. Aus diesem Grunde ist es möglich, Wellenüberlagerungen über Summen von e -Funktionen mit imaginären Exponenten darzustellen und zu berechnen:

$$f_1 e^{2\pi i \alpha_1} + f_2 e^{2\pi i \alpha_2} = |F| \cdot e^{2\pi i \alpha}$$

Allerdings ändern sich die Regeln zur Berechnung der Wellenamplituden aus den Komponenten. Während sie sich in 4b als Wurzel der Summe der Quadrate errechnen (Pythagoräischer Lehrsatz)

$$\sqrt{f_1^2 \cos^2 2\pi\alpha_1 + f_1^2 \sin^2 2\pi\alpha_1} = f_1$$

ergeben sie sich bei Einführen der imaginären I-Achse als Wurzel aus dem Produkt von $f_1 e^{2\pi i \alpha_1}$ mit der „konjugiert komplexen“ Größe $f_1 e^{-2\pi i \alpha_1}$

$$f_1 = \sqrt{f_1 e^{2\pi i \alpha_1} f_1 e^{-2\pi i \alpha_1}} = \sqrt{f_1 (\cos 2\pi \alpha_1 + i \sin 2\pi \alpha_1) f_1 (\cos 2\pi \alpha_1 - i \sin 2\pi \alpha_1)} = \sqrt{f_1^2 (\cos^2 2\pi \alpha_1 + \sin^2 2\pi \alpha_1)}$$

Die Darstellungen von Winkelfunktionen und Wellenüberlagerungen über Exponentialfunktionen vereinfachen die Rechnungen, da statt der unübersichtlichen Additions- und Multiplikationstheoreme der trigonometrischen Funktionen die einfachen Rechenregeln der Exponentialfunktionen bzw. der sie ersetzenden komplexen Zahlen treten.

Wir führen nun für die mit dem Streuwinkel ψ variable Größe $\frac{1}{\lambda} \sin \Phi$ die Abkürzung x^* ein (x^* hat die Dimension einer reziproken Länge und kann wieder als reziproker Maßstab dargestellt werden) und verallgemeinern gleich unsere Formel für die Amplitude der gestreuten Welle für n Atome:

$$F(x^*) = \sum_j^n f_j e^{2\pi i x^* a_j}$$

$F(x^*)$ beschreibt als Funktion von x^* die Winkelverteilung der Streustrahlung; als komplexe Funktion läßt sie sich in einen Realteil

$$R(x^*) = \sum_j^n f_j \cos 2\pi x^* a_j$$

und einen Imaginärteil

$$I(x^*) = \sum_j^n f_j \sin 2\pi x^* a_j$$

aufspalten, welche für das Objekt des Bildes 4 in Bild 4a dargestellt sind. Die Faktoren f_j kennzeichnen die Streufähigkeit der Atome; sie sind proportional den Elektronenzahlen, nehmen jedoch mit zunehmenden x^* wegen der Interferenz der Streustrahlung in den räumlich ausgedehnten Atomen ab.

Man bezeichnet diese F-Funktion auch als Eigendiagramm des linearen Objektes oder, da sie für ein Objekt mit kontinuierlicher, statt diskontinuierlicher Streuzentrenverteilung in das bekannte Fourier-Integral übergeht

$$F(x^*) = \int f(x) e^{2\pi i x^* x} dx$$

als Fourier-Transform des Objektes. Nach dem Fourier-Theorem folgt dann sofort, daß die Kenntnis dieser $F(x^*)$ -Verteilung gleichwertig ist der Kenntnis von $f(x)$, damit der Kenntnis der Struktur des zu untersuchenden Objektes. In einem völlig zwangsläufigen, als Fourier-Synthese bezeichneten mathematischen Verfahren kann nämlich die Funktion $f(x)$ aus $F(x^*)$ gewonnen werden (vgl. z. B. Joos-Kaluza, Höhere Mathematik für den Praktiker):

$$f(x) = \int F(x^*) e^{-2\pi i x^* x} dx^*$$

und tatsächlich stellt das nachgeschaltete Objektiv nichts anderes als eine Rechenmaschine zur Fourier-Synthese dar, in welcher die F_{x^*} -Streuverteilung in eine $f_{(x)}$ -Verteilung „umgerechnet“ wird (welche dann durch das Okular als Lupe vergrößert betrachtet wird).

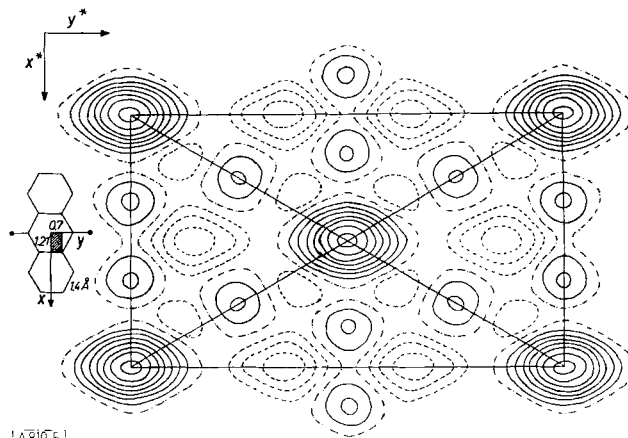
Die Bilderzeugung im Mikroskop läßt sich also in zwei Stufen trennen:

1. in die Ausbildung der Streuwellenverteilung des Eigendiagramms, in welcher die Mitwirkung des Objektivs nicht erforderlich ist und welche eine „Fourier-Transform“ des Objekts aufbaut;
2. in die nachfolgende Beeinflussung der Streuwellenfelder durch das Objektiv, durch welches die Streuwellenverteilung in ihre „Fourier-Synthese“ umgewandelt wird, welche das eigentliche mikroskopische Bild in der Bildebene des Objektivs darstellt.

In dem Mikroskop für zwei-dimensionale Objekte treten nach einer analogen Ableitung deren zweidimensionale Eigendiagramme auf:

$$F(x^* y^*) = \sum_j^n f_j e^{2\pi i (x^* x_j + y^* y_j)}$$

(x_j, y_j Koordinaten der Atome in \bar{A} , x^*, y^* Variable der reziproken Ebene in \bar{A}^{-1}). Man kann nach dieser Formel die Eigendiagramme von verschiedenen ebenen Objekten — z. B. von aromatischen Molekeln — ausrechnen. Auch hier benötigt man im allgemeinen je ein Diagramm für den Absolutwert und für die Phasenverteilung der komplexen Funktion $F_{(x^* y^*)}$. Besitzt die Molekel jedoch Symmetrieelemente, so treten Vereinfachungen und Symmetrien in den $F_{(x^* y^*)}$ auf. Bild 5 zeigt z. B. das Eigendiagramm von Anthrachinon. Die Molekel hat zwei Spiegel-



[Bild 5]

Bild 5

Eigendiagramm von Anthrachinon. Die Molekel hat ein Symmetriezentrum, es tritt daher nur der Realteil, allerdings auch mit negativen Bereichen (Phasenverschiebung = $\frac{\lambda}{2}$) auf. Man beachte die für alle aromatischen Systeme charakteristische hexagonale Anordnung von starken Streumaxima in $\sim 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ Abstand

ebenen und ein Symmetriezentrum. Wegen dem Symmetriezentrum tritt jedes Atom mit den Koordinaten x_j, y_j auch an der Stelle $-x_j, -y_j$ auf und wir erhalten also

$$F_{(x^* y^*)} = \sum_j^{n/2} f_j e^{2\pi i (x^* x_j + y^* y_j)} + \sum_j^{n/2} f_j e^{2\pi i (x^* (-x_j) + y^* (-y_j))}$$

Wegen der Eulerschen Identität (vgl. Bild 4d)

$$2 \cos \varphi = e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}$$

folgt

$$F_{(x^* y^*)} = 2 \sum_j^{n/2} f_j \cos 2\pi (x^* x_j + y^* y_j)$$

Wir kommen im Falle eines Symmetriezentrums daher mit einem einzigen Diagramm aus, wobei freilich das $F_{x^* y^*}$ auch negative Werte annehmen kann (in Bild 5 strichliert gezeichnet). In Gebieten mit positiven $F_{(x^* y^*)}$ ist die gestreute Welle phasengleich mit der einfallenden, in Gebieten mit negativem $x^* y^*$ hat sie hingegen eine Phasenverschiebung von einer halben Wellenlänge.

Schließlich kann man analog ein dreidimensionales Eigendiagramm definieren

$$F(x^* y^* z^*) = \sum_j^n f_j e^{2\pi i (x^* x_j + y^* y_j + z^* z_j)}$$

welches in einem reziproken Raum dargestellt werden muß und welches allerdings nur in der Kristallstrukturanalyse und nicht in der Mikroskopie von Nutzen ist.

Was geschieht nun, wenn in Bild 1 jeder Punkt des linearen Gitters durch die Atomgruppe von Bild 4 ersetzt wird (der Einfachheit wegen sei in Bild 1 angenommen, daß $\Phi_0 = 0$)? Ein solches lineares Gitter sei als „Gitter mit Basis“ bezeichnet; seine dreidimensionale Verallgemeinerung entspricht dem in der Natur vorliegenden Fall.

Man führt die Überlegung am besten in zwei Schritten durch. Zunächst betrachtet man die Wellen, welche von einer einzigen Atomgruppe abgestrahlt werden. Die Amplitude und Phase der resultierenden Welle für einen bestimmten Winkel Φ kann dem oben abgeleiteten linearen Eigendiagramm direkt entnommen werden.

Diese Summenwelle sieht also so aus „als ob“ sie von einem einzigen Atom herrühren würde, welches in Richtung Φ das Streuvermögen $|F_{x*}|$ besitzt und welches gleichzeitig die Phase der Streuwelle um einen Betrag α gegenüber der Phase der einfallenden Welle verschiebt. Dies gilt aber für alle Atomgruppen und damit verhält sich das Gitter mit Basis genau so wie das Punktgitter in Bild 1. Die Streuwellen der Atomgruppen löschen sich aus, wenn ihre Phasendifferenz nicht ein genaues ganzzahliges Vielfaches von Wellenlängen beträgt; das für Bild 1 abgeleitete Gesetz für die Geometrie der abgelenkten Strahlen ist unabhängig von der Konstitution der Atomgruppe gültig. Für die Amplitude der Streuwellen in den erlaubten diskreten Winkelrichtungen Φ gilt aber wieder das lineare Eigendiagramm, nur daß die Amplitude bei N-Atomgruppen N-fach verstärkt ist. Da sich die N-Streuwellen der Atomgruppen gleichphasig überlagern, bleibt auch die Phase der vom ganzen Gitter abgestrahlten Streuung gleich der aus dem Eigendiagramm ablesbaren Phase einer Atomgruppe. Bild 4a zeigt das lineare Eigendiagramm F_{x*} einer zentrosymmetrischen linearen Atomgruppe: wird aus ihr ein Gitter mit dem Abstand a aufgebaut, so haben die Amplituden der Streuwellen die in den Abständen $x* 1/a$ (strichlierte Ordinaten) abgegriffenen Funktionswerte von F_{x*} . Ganz analog muß man bei einem dreidimensionalen Gitter mit Basis über das kontinuierliche Eigendiagramm der Elementarzelle das entsprechende reziproke Punktgitter legen und kann an den Schnittstellen die Amplituden und Phasen der Streuwellen direkt ablesen. Mathematisch kann man es so ausdrücken, daß man die kontinuierlichen Koordinaten x^*, y^*, z^* in der Eigendiagrammformel durch die diskontinuierlichen Koordinaten des reziproken Gitters ersetzt. Wenn man schließlich noch die Atomkoordinaten X_j, Y_j, Z_j als Bruchteile der Gitterkonstanten a, b, c ausdrückt (x_j, y_j, z_j) so werden die Koordinaten, h, k, l zu ganzen Zahlen und entsprechen den Indizes der Reflexe. Die Formel für die Amplitude eines solchen Reflexes lautet dann:

$$F_{hkl} = N \sum_j f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Man bezeichnet F_{hkl}/N als „Strukturamplitude“ oder (in der angelsächsischen Literatur) als „Strukturfaktor“.

Aus dieser Überlegung geht deutlich hervor, daß die Analogie zwischen Dunkelfeldmikroskopie und Kristallstrukturanalyse außerordentlich eng ist. Die Vervielfachung des „mikroskopischen Objektes“ im Gitter bietet eine Reihe von grundsätzlichen Vorteilen:

1. Sie begrenzt das „Objekt“ auf die Größe einer Elementarzelle, so daß keine zu komplizierten Bilder trotz der atomaren Auflösung auftreten.
2. Sie verstärkt sehr stark die Intensität der Streustrahlung des „Objektes“.
3. Sie vereinfacht die „Präparateinstellung“. Das Präparat ist ein makroskopischer Körper, welcher bequem nach den Kristallflächen orientiert werden kann.
4. Durch die Vervielfachung bestehen keine Scharfstellungsprobleme, da alle Elementarzellen im Gitter gleichwertig sind.
5. Sie gestattet eine „dreidimensionale“ Mikroskopie mit räumlicher Abbildung.

In gleicher Weise wie beim Eigendiagramm liefert eine Fourier-Synthese der F_{hkl} das Bild der streuenden Materie (der Elektronenverteilung). Da eine diskrete Streu-

wellenverteilung vorliegt, tritt an die Stelle des Fourier-Integrals eine Fourier-Reihe:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h, k, l} \sum_{- \infty}^{+ \infty} F_{hkl} e^{2\pi i (hx + ky + lz)}$$

Allerdings fehlt bei der Kristallstrukturanalyse der im Mikroskop nachgeschaltete Fourier-Synthetisator, der unmittelbar das Bild ablesen läßt. Doch da es bei dem heutigen Fortschritt der Rechenmaschinenteknik keine Schwierigkeiten macht, solche Fourier-Synthesen nachträglich aus den F_{hkl} -Werten zu berechnen, wäre die Kristallstrukturanalyse ein genau so direktes und zwangsläufiges Verfahren wie die gewöhnliche Mikroskopie, wenn es tatsächlich gelänge, die Streuwellenverteilung eines Kristalles nach Amplitude und Phase auszumessen. Es bereitet nun keine Schwierigkeiten, die Amplitude zu messen, da die Intensitäten der Röntgenstreustrahlen den Amplitudenquadraten proportional sind

$$(I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2)$$

(vgl. auch Bild 3). Hingegen ist heute leider noch kein allgemein anwendbares direktes Verfahren zur Phasenmessung bekannt. Es konzentrieren sich daher viele Bemühungen in der praktischen Strukturanalyse auf dieses sog. Phasenproblem; die Besprechung der Lösungsansätze wird in diesem Bericht einen größeren Raum einnehmen. Man kann feststellen, daß bereits beträchtliche Erfolge erzielt werden konnten. Bevor wir uns aber mit diesem Problem befassen, sei auf die Fortschritte der Rechentechnik in der Strukturanalyse eingegangen.

Das Rechenproblem

Ein Kristall mit $10 \times 10 \times 10$ Å als Größe der Elementarzelle liefert mit Cu-K α -Strahlung ca. 10000 mögliche Streuwellen (Röntgenreflexe), deren Amplituden mit Phasen als Koeffizienten einer dreidimensionalen Fourier-Reihe eingegeben werden sollen, und zu Vergleichszwecken wieder aus den Strukturmodellen zurückzurechnen sind. Von dieser Reihe sind etwa 1000000 Punkte zu berechnen, wenn genügend Auskünfte über den Verlauf der Bildfunktionen erhalten werden sollen. Aus diesen Zahlen ist leicht zu sehen, daß der Organisation der Rechenarbeit ein beträchtliches Gewicht beizumessen ist. Diese kann in zwei Richtungen gehen:

1. Verkleinerung des Zahlenmaterials
2. Mechanisierung der Rechnung.

Die Erleichterung nach 1. nützt man schon seit Einführung der Fourier-Methoden durch Berechnung von Projektionen der Elektronendichte entlang Gittergeraden oder Gitterebenen aus. Das Rechenproblem wird dadurch zwei oder gar nur eindimensional und die oben genannten Zahlen reduzieren sich sehr beträchtlich auf die $\frac{2}{3}$ oder $\frac{1}{3}$ Potenz. In zweidimensionalen Projektionen ist z. B. nur eine einzige reziproke Gitterebene auszuwerten. Allerdings projizieren sich häufig Atome und Molekeln übereinander. In solchen Fällen benutzt man häufig Partialzellenprojektionen⁷⁾, in welchen nur gewisse Ausschnitte einer Zelle (z. B. eine eine Molekel enthaltende asymmetrische Einheit) auf Ebenen projiziert werden. Das Bild ist zwar dann auch weiterhin verzerrt, doch ohne Überlagerungen weiterer Molekeln in der Elementarzelle. Auch sogenannte „verallgemeinerte Projektionen“⁸⁾, in denen nur die Reflexe einer einzigen, nicht durch den Ursprung gehenden reziproken Gitterebene ausgewertet werden müssen, kön-

⁷⁾ A. D. Booth, Trans. Faraday Soc. 41, 434 [1945].

⁸⁾ D. Crowfoot: The X-ray crystallographic investigation of the structure of Penicillin. Oxford University press 1949.

nen von beträchtlichem Vorteil sein. Ebenfalls mit geringem Rechenaufwand sind die Methoden verbunden, welche die Maxima der Elektronendichte — also die Atomkoordinaten — direkt bestimmen, wie z. B. die Methode der kleinsten Quadrate⁹⁾, oder die Methode des steilsten Abfalls¹⁰⁾. Diese Methoden werden vor allem dann gerne benutzt, wenn man ein „refinement“ der Struktur ausführen will, d. h. wenn die Atomparameter einer erst ungefähr bekannten Struktur solange variiert werden sollen, bis beste Übereinstimmung zwischen der F_{hkl} -Verteilung des Strukturmodells und der experimentell gemessenen Struktur auftritt. In diesem Zusammenhang ist auch die erreichbare Genauigkeit der Atomparameterbestimmung insbesondere für physikalische chemische Fragestellungen wie Auftreten von Mesomerien usw. von Interesse. Ähnlich wie in der Mikroskopie können zunächst durch die endliche Wellenlänge der Strahlung Schwierigkeiten entstehen; besteht das Objekt aus sehr scharfen Punkten oder enthält es scharfe Kanten, so bilden sich bei zu geringer Apertur des Objekts bzw. zu großer Wellenlänge die bekannten Beugungssäume aus, welche Abstandsmessungen verfälschen können. Das Gleiche kann bei Strukturanalysen auftreten; man erkennt diesen Effekt daran, daß die entsprechenden Fourier-Reihen zu langsam konvergieren. Bei organischen Kristallen erscheint wegen der meist schwachen Bindung der Molekeln und der dadurch bewirkten stärkeren Temperaturbewegung das Objekt schon so verschmiert, daß eine genügende Konvergenz gewährleistet ist. Das hat zu dem Vorschlag geführt, diese Konvergenz durch eine künstliche Rechentemperatur zu erzwingen (Havighurst¹¹⁾, Bragg und West¹²⁾, Brill und Mitarbeiter¹³⁾). Allerdings ist von anderer Seite bemängelt worden (van Reijen¹⁴⁾, Booth¹⁵⁾), daß wegen der Verflachung der Atommaxima und der Überlappung der Atomkurven neue Fehler eingeführt werden, welche die Verbesserung wieder ganz oder zum Teil aufheben können. Es wurde vorgeschlagen, nicht gemessene Fourier-Koeffizienten aus dem Strukturmodell zu berechnen und ebenfalls in die Fourier-Synthese einzugeben^{12, 16)}. Jedenfalls ist anzustreben, möglichst viele Fourier-Koeffizienten zu messen und — wenn die Reihen schlecht konvergieren — auch zu Strahlungen geringerer Wellenlänge überzugehen. Bei sehr genauen Messungen an organischen Kristallen ist die Temperaturverschmierung sehr stark. Man ist in letzter Zeit deshalb auch dazu übergegangen, bei tiefen Temperaturen (und kurzweiliger Strahlung) zu untersuchen¹⁷⁾. Das Einschließen möglichst vieler Terme ist wichtiger als eine hohe Meßgenauigkeit einzelner Reflexe; Meßfehler in der Größenordnung von 5–10 % (bei schwachen Reflexen auch mehr) sind durchaus zulässig.

Für die Beurteilung der Güte einer Strukturbestimmung sind die sog. „Zuverlässigkeitsindizes“ eingeführt worden. So ist der R_1 -Wert definiert durch

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_{\text{exp}} - F_{\text{ber}}||}{\sum_{hkl} |F_{\text{exp}}|}$$

oder der R_2 -Wert durch

$$R_2 = \frac{\sum_{hkl} (|F_{\text{exp}} - F_{\text{ber}}|)^2}{\sum_{hkl} |F_{\text{exp}}|^2}$$

Ist $R_1 < 0,2$ kann im allgemeinen die Strukturanalyse als gut bezeichnet werden.

Nach Booth¹⁸⁾ kann man R_2 zur Abschätzung der Fehler der Atomkoordinaten benutzen (Δ = mittlerer Fehler, dreidim. Synthese), allerdings muß man sich vor einer kritiklosen Anwendung der Zuverlässigkeitsindizes hüten. Es sind Fälle bekannt geworden, in welchen die R-Werte durchaus annehmbar erschienen, trotzdem sich später die Strukturen als falsch herausstellten. (Z. B. Triphenylen, B-Selen, p-Nitroanilin, Purpurogallin u. a.; vgl. J. Donohue und K. N. Trueblood¹⁹⁾.) In all diesen Fällen gab es einige wenige stark herausfallende Reflexe, welche wegen ihrer geringen Zahl die R-Summen nur schwach beeinflussten. Man ersieht daraus deutlich, daß man auch auf den individuellen Verlauf der Abweichungen achten muß. Besonders bemerkenswert ist es, daß die falschen Strukturen auch mit Fourier-Synthesen der Elektronendichte belegt werden konnten, auch diese müssen also nicht unbedingt die Richtigkeit einer Struktur beweisen. Allerdings zeigten diese Synthesen gewisse Abnormalitäten, wie falsche Höhen der Maxima, unruhigen Untergrund und dergl.

Wenn jetzt zu den automatischen Rechenhilfsmitteln der Strukturanalyse übergegangen wird, so ist zuerst zu bemerken, daß es hier zwei grundsätzliche Entwicklungsrichtungen gibt. Die eine benutzt digitale Rechenmaschinen — Lochkartenmaschinen oder programmgesteuerte Automaten — die andere Analogiemaschinen, in welchen die Rechnung durch analoge physikalische Prozesse nachgebildet wird. Beide Wege haben ihre Vor- und Nachteile.

Die digitalen Rechenmethoden gehen meist auf eine Automatisierung eines geeignet modifizierten Beevers-Lipson-Verfahrens²⁰⁾ hinaus, indem sie die Funktionswerte auf Lochkarten (oder in Speicherzellen) statt auf Streifen registrieren, durch Tabulationsoperationen (oder Programme) für die Auswahl der richtigen Karten (Speicherzellen) sorgen, die nötigen Additionen ausführen und die Ergebnisse in Zahlentabellen abdrucken. Der Umfang des zu verarbeitenden Zahlenmaterials erfordert eine sehr hohe Kartenzahl (ca. 10000–20000) (bzw. programmgesteuerte Maschinen mit hoher Speicherkapazität). Die älteste und bekannteste Methode stammt von Shaeffer, Shoemaker und Pauling²¹⁾. Für die Berechnung einer 2-dimensionalen Fourier-Synthese benötigt man einen halben bis zwei Tage; programmgesteuerte Maschinen arbeiten schneller. Hierzu kommt allerdings noch die nicht unbeträchtliche Zeit der Konstruktion der Schichtlinienkarte aus dem Resultat zahlenfeld.

Die Analogieverfahren haben gegenüber den Digitalverfahren den Vorteil größerer Anschaulichkeit, allerdings auch den Nachteil geringerer Genauigkeit. Die vollkommenste Analogiemaschine (XRAC) für 2-dimensionale Synthesen wurde von R. Pepinski²²⁾ gebaut. Sie arbeitet nach einem elektronischen Prinzip. Die Intensität des Elektronenstrahles einer Kathodenstrahlröhre (Fernsehröhre) wird durch einen Satz „langsamer“ Schwingungen (1–20 Hertz) und einem Satz „schneller“ Schwingungen (1000–20000 Hz) moduliert, die derart vervielfacht, verschaltet und in ihrer Phase und Amplitude beeinflusst werden, daß die Intensität

⁹⁾ E. W. Hughes, J. Amer. chem. Soc. 63, 1737 [1941].

¹⁰⁾ A. D. Booth, J. Chem. Physics 15, 415 [1947].

¹¹⁾ R. J. Havighurst, Physic. Rev. 29, 1 [1927].

¹²⁾ W. L. Bragg u. J. West, Philos. Mag. 10, 823 [1930].

¹³⁾ H. G. Grimm, R. Brill, C. Hermann u. Cl. Peters, Ann. Physik 34, 393 [1939].

¹⁴⁾ L. L. van Reijen, Physica 9, 461 [1942].

¹⁵⁾ A. D. Booth, Proc. Roy Soc. [London] 190, 482 [1947].

¹⁶⁾ R. Hosemann, F. Motzkus u. G. Schoknecht, Fortschr. Physik 2, 1 [1954].

¹⁷⁾ F. L. Hirschfeld u. G. M. J. Schmidt, Acta crystallogr. [London] 9, 233 [1956].

¹⁸⁾ A. D. Booth, Philos. Mag. 36, 609 [1945].

¹⁹⁾ J. Donohue u. K. N. Trueblood, Acta crystallogr. 7, 6151 [1956].

²⁰⁾ C. A. Beevers u. H. Lipson, Philos. Mag. 17, 855 [1934].

²¹⁾ Y. Shaeffer, V. Shoemaker u. L. Pauling, J. chem. Physics 14, 648 [1946].

²²⁾ R. Pepinski, X-RAC and S-FAC: Electronic Analogue Computers for X-ray Analysis computing methods and the phase problem in X-Ray crystal structure determination. Pennsylvania State College 1952.

des Kathodenstrahles proportional ist dem Summenwert der Fourier-Synthese an einem Punkt der zu berechnenden Fläche. Hierbei läuft der Strahl im gleichen Rythmus der Grundschwingungen über die Fläche (er durchläuft sie innerhalb einer Sekunde in 1000 parallelen Bahnen). Die Intensitätsmodulation des Kathodenstrahles ist später verlassen worden; durch eine elektronische Kunstschaltung wird der Elektronenstrahl gesperrt und nur kurzzeitig durchgelassen, wenn die das Resultat darstellende Summenspannung eine Reihe gleichabständiger Spannungswerte durchschreitet. Man erreicht so, daß auf dem Fernsehschirm direkt die Schichtlinienkarte aufgezeichnet wird. Dies ist ein beträchtlicher Vorteil gegenüber den digitalen Rechenmaschinen, da die Konstruktion von Schichtliniendiagrammen aus den Zahlenfeldern recht langwierig ist.

Eine weitere Analogiemaschine wurde von W. Hoppe und K. Pannke²³⁾ angegeben (vgl. Bild 6). Es liegt ihr die

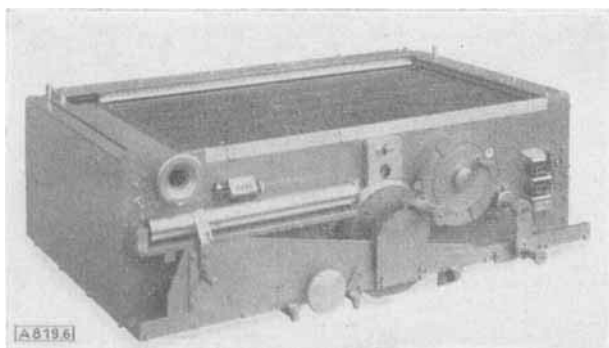


Bild 6

Mechanische Analogierechenmaschine für Fourier-Synthese und Analyse nach Hoppe-Pannke

Überlegung zu Grunde, daß die Zahl der elementaren Rechenoperationen (Eingaben, Ablesungen usw.) nicht größenordnungsmäßig vergrößert wird, wenn für die Berechnung von 2-dimensionalen Synthesen von einem 2-dimensionalen Überlagerer zu einem 1-dimensionalen Gerät (gleichen Prinzips) übergegangen wird (Faktor je nach Rechenproblem etwa 2–5), daß aber der Aufbau eines 1-dimensionalen Gerätes sehr viel einfacher und genauer sein kann. Die Maschine arbeitet rein mechanisch, ist klein und kompakt und hat eine für Analogiegeräte bemerkenswerte hohe Genauigkeit. Die Endresultate können in die Schichtlinienkonstruktion direkt graphisch übertragen werden, so daß Zahlenablesungen vermieden werden. In der Zeitbilanz ist sie etwa gleichwertig den einfacheren Lochkartenmethoden.

Optische Analogiegeräte

Man kann den Abschnitt über strukturelle Rechenmethoden nicht abschließen, ohne auch die optischen Methoden zu erwähnen. Genau genommen darf man sie allerdings nicht zu den Verfahren zur Rechnung zählen, da sie kein numerisches Resultat liefern und da auch ihre Genauigkeit für strukturelle Endberechnungen kaum ausreichen würde. Cochran²⁴⁾ hat abgeschätzt, daß für Strukturanalysen der üblichen Intensitätsmeßgenauigkeit eine Berechnung mit etwa 1% Fehler der maximalen rechnerisch eingebaren Fourier-Amplitude ausreichen sollten, während 1% Genauigkeit selbst für genauere Elektronendichtebestimmungen genügen müßten. Die üblichen „kleinen“ Beevers-Lipson-Streifen haben 2 Stellen Genauigkeit, die Lochkartenmethoden rechnen meist mit 3–4 Stellen

und die Genauigkeit der erwähnten mechanischen Analogiemaschine liegt in der Größenordnung von einigen Promille. Photographische Verfahren können aber schwierig mit Fehlern unter 5% ausgebildet werden. Sie haben jedoch den Vorteil, sehr schnell und anschaulich Resultate zu liefern und sind daher eine wertvolle Ergänzung der rechnerischen Methoden für die rasche Überprüfung struktureller Annahmen in den Anfangsstadien einer Analyse.

Das Verfahren von W. L. Bragg²⁵⁾, die den Fourier-Gliedern 2-dimensionaler Reihen entsprechenden, einzelnen Sinuswellflächen durch photographische Schwärzungsverteilungen darzustellen (Bragg benutzte unscharf aufgenommene Drahtgitter) und diese mit den Fourier-Amplituden proportionalen Belichtungszeiten übereinanderzukopieren wurde von M. L. Huggins²⁶⁾ und G. v. Eller²⁷⁾ weiterentwickelt. Huggins benutzt Sinusschwärzungsverteilungen, welche auf einer Leicafilmrolle mit bereits richtigen Orientierungen und Phasen aufkopiert sind, so daß die entsprechende Synthese mit jedem gewöhnlichen Vergrößerungsapparat vorgenommen werden kann, während Eller mit (genauer herstellbaren) Schwarzweißschablonen arbeitet, aus welchen die sinusförmigen Lichtverteilungen durch eine eigene optische Anordnung abgeleitet werden. Bild 7 zeigt eine Synthese mit dem Ellerschen Gerät.

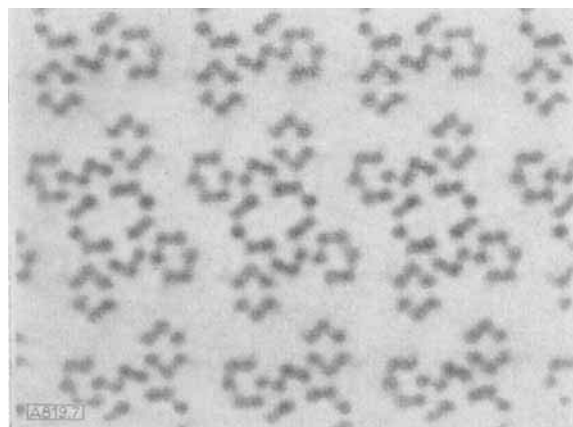


Bild 7

Photographische Fourier-Synthese mit der Ellerschen Maschine

Es gibt jedoch noch eine zweite Möglichkeit zur optischen Fourier-Synthese, auf welche bei der Besprechung der Analogie Mikroskopie-Strukturanalysen bereits hingewiesen wurde. Wir erwähnten, daß im Mikroskop das Objektiv-Okularlinsensystem die Funktion eines nachgeschalteten Fourier-Synthetisators besitzt. Wenn es auch mangels geeigneter physikalischer Anordnungen unmöglich ist, die Röntgenstreuverteilung direkt zu fouriersynthetisieren, so ist es doch denkbar, eine der Röntgenstreuverteilung analoge Lichtverteilung künstlich herzustellen und diese mit den bekannten licht-optischen Abbildungsanordnungen in die entsprechende Syntheseverteilung zu verwandeln. Ein solches „Zweiwellenmikroskop“ besteht also aus einer Röntgenstreuordnung zur Aufnahme der Streuverteilung, einer Übersetzungsanordnung dieser Röntgenstreuverteilung in eine Lichtverteilung und einem Linsensystem zur Ausführung der Fourier-Synthese. Allerdings geht dabei wieder der Phasenzusammenhang verloren (die Streuwellenverteilung kann ja nur über die Intensitätsverteilung gemessen werden), so daß der Ausdruck „Mikroskopie“ etwas irreführend ist. Denn ein richtiges Mikroskop ist auch

²³⁾ W. Hoppe u. K. Pannke, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. 107, 451 [1956].

²⁴⁾ W. Cochran, Acta Crystallogr. 1, 54 [1948].

²⁵⁾ W. L. Bragg, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. 70, 475 [1929].

²⁶⁾ M. L. Huggins, J. Amer. chem. Soc. 63, 66 [1941].

²⁷⁾ G. von Eller, Bull. Soc. franç. Minéralog. Cristallogr. 78, 157 [1955].

imstande, die Phasenverteilung mit zu erfassen. Das erste „Zweiwellenmikroskop“ wurde von *H. Boersch*²⁸⁾ angegeben. Es besteht aus einem Lichtmikroskop, bei welchem in die Brennebene Schablonen eingeschoben werden können, welche die Lichtverteilung nach Maßgabe der röntgenographischen Streuverteilung (also z. B. einer aufgenommenen reziproken Gitterebene) modifizieren. Unabhängig davon entwickelten *W. L. Bragg* und Mitarbeiter²⁹⁾ u. a. in einer Reihe von Arbeiten ähnliche optische Interferenzanordnungen.

Wegen der völligen Analogie zwischen Fourier-Analyse und -Synthese lassen sich die gleichen Geräte auch zur Berechnung von Röntgenintensitäten benutzen. Es lassen sich sehr schnell strukturelle Aufnahmen anschließen oder bestätigen. Für die künstliche Erzeugung der nötigen 2-dimensionalen Gitter hat *Bragg* das Prinzip des Fliegenauges verwendet. Das fragliche Strukturmodell wird durch eine sehr große Anzahl gitterartig angeordneter winziger „Photokameras“ auf eine große gemeinsame Platte aufgenommen. Die Objektive dieser Kameras haben eine Fokusdistanz von 5 mm und sind in einem quadratischen Raster von nur 1,3 mm geordnet. Man erhält so ein Gitter des Modells mit einer Gitterkonstante von 1,3 mm, das als Streuobjektiv benutzt direkt das reziproke Gitter mit zugehörigen Intensitäten liefert. Es ist nicht nötig, für jedes Gitter ein eigenes Linsenraster anzulegen, wenn man das Modell so entwirft, daß die relativen Atomparameter in Modell und Wirklichkeit gleich sind. *H. Lipson*³⁰⁾ und Mitarbeiter verzichten auf die gitterartige Wiederholung des Strukturmodells und benutzen nach dem Modell hergestellte Lochschablonen in einer Art Gitterspektralgerät. Durch genaue Korrektur der Linsen auf sphärische Aberration können die sich so konstituierenden molekularen Eigendiagramme sehr klar und verzerrungsfrei erhalten werden; sie werden von *Lipson* und Mitarbeiter zu Kristallstrukturbestimmungen nach der Eigendiagramm-Methode benutzt (siehe diese).

Direkte physikalische Phasenbestimmungsmethoden

Bei zentrosymmetrischen Kristallen wäre es sehr einfach, die Phasenunkenntnis (= Vorzeichenunkenntnis) zu beseitigen, wenn man in die Ecken einer jeden Elementarzelle des zu untersuchenden Kristalles ein zusätzliches Streuzentrum (Atom) einsetzen könnte und den Kristall einmal mit und einmal ohne dieses Atom untersuchen würde. Die Intensitäten ergeben sich proportional zum Quadrat der Strukturamplitude (vgl. S. 665)

$$J \sim \left[\sum_j f_j \cos 2\pi (h x_j + k y_j + l z_j) \right]^2$$

(wegen der Zentrosymmetrie treten analog zu S. 664 nur Cosinus-Glieder auf) bzw. nach Einsetzen des zusätzlichen Atoms zu

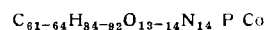
$$J' \sim [f_0 + \sum_j f_j \cos 2\pi (h x_j + k y_j + l z_j)]^2$$

(f_0 ist das Streuvermögen des eingesetzten Atoms; da seine Parameter x_0, y_0, z_0 nach Voraussetzung gleich Null sind, ist $f_0 \cos 2\pi (h x_0 + k y_0 + l z_0) = f_0$).

Die j -Summe des ersten Ausdruckes kann positives oder negatives Vorzeichen haben, was aber aus der quadratischen Intensitätsabhängigkeit nicht erkannt werden kann. Der konstante, immer positive Streubeitrag f_0 im 2. Ausdruck vergrößert oder verkleinert nun J zu J' , je nachdem ob die j -Summe positiv oder negativ ist; das Vorzeichen von J'/J ist also direkt gleich den gesuchten Vorzeichen und die Synthese aller Fourier-Glieder wäre direkt und ohne jede

modellmäßige Annahmen möglich. Die Manipulation mit Atomen in molekularen Bereichen ist die Domäne der Chemie; es ist sehr bemerkenswert, daß eine physikalische Fragestellung zu einem ausgesprochen chemischen Problem führt. Es ist meist — vor allem bei organischen Molekeln — nicht sehr schwer, Atome auszutauschen oder einzuführen (z. B. durch Salzbildung), doch ändert so ein Wechsel meistens auch die Kristallstruktur und deshalb ist die „Methode des isomorphen Ersatzes“ leider nicht so allgemein anwendbar, wie es wünschenswert wäre. In isomorphen Paaren tritt auch durchaus nicht immer das neu eingeführte Atom in ein Symmetriezentrum (das als Ecke der Elementarzelle gewählt werden kann), doch ist diese Schwierigkeit von sekundärer Wichtigkeit, da man mit einer etwas abgeänderten mathematischen Formulierung auch diesen Fall beherrschen kann. Am günstigsten sind offenbar Molekeln, welche einen (nicht zu großen) Hohlraum zum Einbau des zusätzlichen Atoms enthalten, da Änderungen in diesem Hohlraum weder die Form der Molekel, noch die nach außen wirkenden, für die Art der gittermäßigen Zusammenlagerung verantwortlichen Bindungskräfte zu beeinflussen vermögen. Die Phthalocyanine, an welchen die Methode des isomorphen Ersatzes erstmalig an organischen Kristallen angewendet wurde (*Robertson*³¹⁾), liefern ein Musterbeispiel für diese Molekelformen.

Allgemeiner anwendbar ist die Schwerelementmethode. Wählen wir im Ausdruck für J' für den Beitrag f_0 ein so stark streuendes Element, daß sein Beitrag den Beitrag der j -Summe immer überwiegt, so ist das Vorzeichen von J' für alle Streuwellen positiv; in diesem Fall folgt die Phasenkenntnis unmittelbar aus der Anwesenheit des schweren Atoms. Der Vorteil dieser Methode ist, daß keine isomorphen Paare aufgefunden werden müssen. Bei der Entstehung von Kristallen wird zwar selten das schwere Element gerade in ein Symmetriezentrum der Elementarzelle gelangen, doch ist dies wieder von untergeordneter Bedeutung, da der Ort des schweren Atoms die Phase der Streuwellen im allgemeineren Ausdruck festlegt. Dieser Ort läßt sich mit den neueren, auf der Patterson-Analyse basierenden Methoden (siehe diese) unschwer „quasidirekt“ bestimmen. Die Schweratomtechnik liefert keine sehr genauen Resultate für Bindungsabstände usw. Denn der Beitrag des schweren Atomes erhöht die zu messenden Intensitäten; da der relative Fehler gleich bleibt, oder wegen der Gefahr von Absorptionseinflüssen sogar vergrößert wird, ist der signifikante Beitrag der leichten Atome ungenauer erfassbar wie in einem nur aus leichten Atomen bestehenden Kristall. Für die chemische Konstitutionsbestimmung ist aber diese relative Ungenauigkeit der Methode von geringerer Bedeutung. Mit der Schweratomtechnik wurde eine große Anzahl von Strukturen untersucht. Die Strukturaufklärung des Vitamines B_{12} ³²⁾ stellt das jüngste Beispiel dar, in welchem sie in einer allerdings etwas modifizierten Form angewendet wurde. Es beweist gleichzeitig sehr instruktiv, daß eine enge Zusammenarbeit zwischen Chemie und Kristallographie zu Erfolgen führen kann, welche auf rein chemischem Wege sehr viel schwieriger und indirekter zu erreichen wären. Vitamin B_{12} lag zu Beginn der Untersuchung in Form roter Kristalle vor; die darin enthaltenen Molekeln hatten die Summenformel



mit einem dreiwertigen Kobalt-Atom, an welches eine Cyan-Gruppe lose gebunden ist. Die ersten Auskünfte über die

²⁸⁾ *H. Boersch*, Z. techn. Physik 19, 337 [1938]; Z. Elektrochem. 46, 449 [1940] (Diskussionsbemerkung).

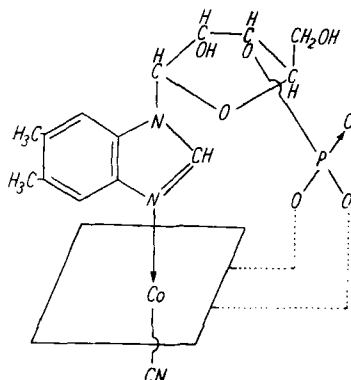
²⁹⁾ *W. L. Bragg*, Nature [London] 143, 678 [1939].

³⁰⁾ *A. W. Hanson*, *H. Lipson* u. *C. A. Taylor*, Proc. Roy. Soc. [London] A 218, 371 [1953].

³¹⁾ *J. M. Robertson*, J. chem. Soc. [London] 1935, 615; 1936, 1195; 1937, 219.

³²⁾ *D. Crowfoot-Hodgkin*, *A. W. Johnson* u. *A. Todd*: The structure of Vitamin B_{12} . Recent work on naturally occurring nitrogen heterocyclic compounds. The chemical Society, London 1955.

Struktur wurden chemisch gewonnen. Nach den Ergebnissen war die Formel, die Bild 8 zeigt, am wahrscheinlichsten. Man konnte später eine Serie von Vitamin B₁₂-ähnlichen Verbindungen finden, welche sich nur durch den Ersatz des 5,6-Dimethyl-benzimidazol im Nucleotid oder andere Komponenten unterschieden. Es war also vor allem die Klärung der Konstitution der verbliebenen Hauptkomponente mit 46–49 C-Atomen von Interesse, des sog. Faktors B. Um die Strukturanalyse der B₁₂-Kristalle zu unterstützen, lag es nahe, ein kristallisiertes Abbauprodukt von



A 819.8

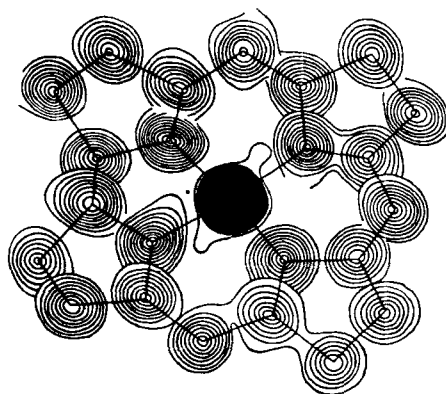
Bild 8

Die, aus Säurehydrolysen abgeleitete wahrscheinlichste chemische Formel von Vitamin B₁₂ (Die 2'-Bindung des Phosphats ergab sich jedoch erst aus der Röntgenanalyse)

Vitamin B₁₂ zu suchen, welches den reinen Faktor B oder eine Molekel mit einer von ihr abgeleiteten, durch den Abbau nur wenig veränderten Konstitution enthielt. Eine kristallographische Paralleluntersuchung beider Verbindungen mußte für eine gegenseitige Stützung der Ergebnisse sehr günstig sein. Es gelang schließlich, eine Kobalt enthaltende Hexacarbonsäure der Summenformel C₄₆H₈₀O₁₃N₆CoCl·2H₂O (teils bereits aus der Röntgenanalyse abgeleitet) kristallin zu erhalten, in welcher nach dem Absorptionsspektrum der Chromophor des Faktors B im wesentlichen erhalten geblieben sein sollte.

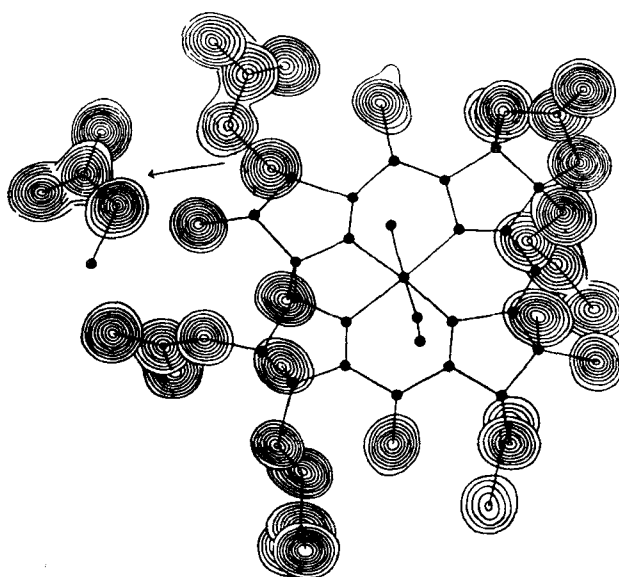
In der Strukturanalyse der Vitamin B₁₂-Kristalle wurde die Lage des Schweratoms Kobalt zuerst bestimmt und es wurden in üblicher Weise mit seinen Phasen Elektronendichtediagramme berechnet. Allerdings ist das Streuvermögen des Kobalts nicht so groß, daß es die Beiträge sämtlicher anderer Atome zu dominieren vermag. Die Konturenkarten enthielten deshalb neben chemisch identifizierbaren Maxima auch durch Phasenfehler hervorgerufene „Geistermaxima“. Die Rechnungen waren trotz Rechenmaschinen recht langwierig, da dreidimensionale Diagramme berechnet werden mußten. Zweidimensionale Projektionen wären bei der komplizierten Form der Molekel wegen der sicher zu erwartenden Überlappung von wenig Wert gewesen. In diesen ersten Diagrammen konnten die Atomlagen des aus den chemischen Untersuchungen bekannten Nucleotides identifiziert werden; es stellte sich heraus, daß Ribose in 2'-Stellung (statt in der chemisch zuerst angenommenen 3'-Stellung) an Phosphorsäure gebunden ist. Für die vom Faktor B herrührende Umgebung des Kobalt-Atoms ergab sich aber eine so ungewöhnliche Struktur, daß zunächst Zweifel bestanden; jedoch bestätigte die inzwischen begonnene Untersuchung der Hexacarbonsäure-Kristalle das Ergebnis. Es zeigte sich, daß das Kobalt-Atom innerhalb eines porphyrin-ähnlichen Ringes liegt, in welchem eine der vier C-Brücken durch eine Einfachbindung ersetzt ist. Das weitere Vorgehen ist charakteristisch für diese Art von Un-

tersuchungen. Mit Einbeziehung von den gesicherten Atomlagen in die Phasenberechnungen wurden diese verbessert; neue Elektronendichtediagramme zeigten klarer interpretierbare Maxima, und so gelangte man in mehreren



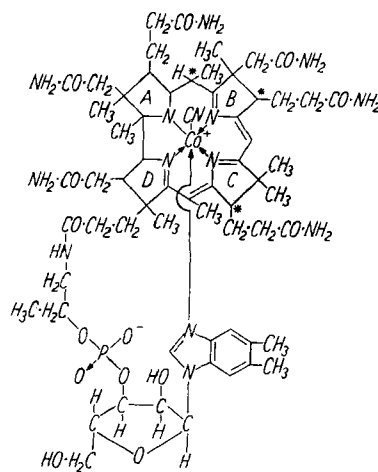
A 819.9a

(a)



A 819.9b

(b)



A 819.9c

Bild 9

Strukturformel der Hexacarbonylacid, abgeleitet aus einer dreidimensionalen Elektronendichteberechnung. Es sind nur Teilschnitte in Höhe der einzelnen Atommaxima eingezeichnet; in Bild 9a für den porphyrin-ähnlichen Ring, in Bild 9b für die Seitenketten (= Bild 1)

Cyclen zur Gesamtstruktur von zunächst der Hexacarbon-säure mit allen Seitenketten und schließlich (in analogen Rechnungen) zur Struktur der Vitamin-Kristalle. Durch die Einbeziehung der schon bekannten Molekelteile wird gewissermaßen das „Gewicht“ des schweren Atoms sukzessive vergrößert und die noch unbekannten Strukturanteile treten in ihrem Einfluß auf die Phasen des Kristalles immer mehr zurück. Bild 9 zeigt die Struktur der Molekel der Hexacarbon-säure. Es enthält alle wesentlichen Aussagen über die Struktur des Faktors B. Die aus diesen Untersuchungen abgeleitete Konstitutionsformel von Vitamin B₁₂ ist gleichfalls in Bild 9 dargestellt³²⁾:

Patterson-Methoden

Amplitude und Phase einer Streuwelle werden durch den Strukturfaktor

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

(vgl. oben) beschrieben. Die Intensität der Streuwelle ist proportional dem Amplitudenquadrat (dem Produkt mit dem konjugiert komplexen Wert F_{hkl}^* ; vgl. auch Bild 4d):

$$F_{hkl} \sim F_{hkl} \cdot F_{hkl}^* = \left(\sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \right) \left(\sum_j f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \right) = \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} e^{2\pi i[h(x_j - x_{j'}) + k(y_j - y_{j'}) + l(z_j - z_{j'})]}$$

Betrachtet man die so abgeleitete Doppelsumme genauer, so stellt man fest, daß sie wieder als ein Strukturfaktor aufgefaßt werden kann; die ihr zugrunde liegende Struktur hat N² „Atome“ mit den Streufaktoren $f_j f_{j'}$ und den Parametern $(x_j - x_{j'})$, $(y_j - y_{j'})$ und $(z_j - z_{j'})$. Verwendet man diese neuen Strukturfaktoren -- deren Phasen ja bekannt (= 0) sind -- als Koeffizienten einer Fourier-Synthese, so erhält man direkt diese Struktur mit N²-Maxima. Man bezeichnet sie als „Patterson-Struktur“ (Patterson³³⁾). Man sieht sofort, daß diese neue Struktur enge Beziehungen zur Kristallstruktur aufweist; denn die Vektoren, welche alle N²-Maxima mit dem Ursprung verbinden, entsprechen allen möglichen zwischenatomaren Vektoren im Kristallgitter. Es erhebt sich die Frage, ob man auf einem eindeutigen Wege von der Patterson-Struktur zur Kristallstruktur gelangen kann.

In den letzten Jahren ist, ausgehend von einer früheren Arbeit von D. Wrinch³⁴⁾, viel zur Klärung dieses Problems von M. J. Buerger (Implikationsdiagramme, Bildsuchfunktionen^{35, 36)}, C. A. Beevers und J. H. Robertson (Vektor-konvergenzmethode³⁷⁾), P. Shoemaker und Mitarb. (Überlagerungs-Pattersonmethode³⁸⁾) u. a. beigetragen worden. Es würde zu weit führen, auf die einzelnen Arbeiten einzugehen. Man hat gezeigt, daß dann eine Lösung möglich ist, wenn alle N²-Patterson-Maxima aufgelöst sind (Patterson-Punktstruktur), was allerdings bei komplizierten Strukturen sicher nicht möglich ist. Ein interessantes mathematisches Werkzeug stellen die Buergerschen Bildsuchfunktionen dar, da sie direkt an kontinuierlichen Patterson-Diagrammen angewandt werden können. Allerdings hängt die Anwendung dieser Methode von der richtigen Wahl eines „Ausgangs-Patterson-Maximums“ ab, was in komplizierteren organischen Verbindungen (ohne schwere Atome) beträchtliche Schwierigkeiten bereiten kann. Es ist bemerkenswert, daß auch hier die Anwesenheit eines schweren Atoms die Deutung sehr erleichtert. Man kann dann die Patterson-Maxima nach ihrer Intensität in drei Klassen ordnen, da ihr scheinbares Streuvermögen und da-

mit ihr Gewicht in der Fourier-Synthese nach unserer obigen Formel von dem Produkt der Streustärken (Atomformfaktoren) der beiden Endatome des zwischenatomaren Vektors (= $f_j f_{j'}$) abhängt. Die intensivsten Maxima entsprechen den Vektoren zwischen schweren Atomen, dann folgt eine Gruppe mittelintensiver Maxima von Vektoren zwischen schweren und leichten Maxima und schließlich schwache Maxima, welche von den Vektoren zwischen leichten Atomen herrühren. Man kann nun diese letzteren Maxima wegen ihres geringen Gewichtes meist vernachlässigen. Wie man durch Abzählen leicht feststellt, reduziert man so sehr beträchtlich die Zahl der signifikanten Patterson-Maxima von der Größenordnung N² auf die Größenordnung N der Zahl aller Atome in der Elementarzelle. Zudem gestattet diese Gewichtsklassierung ein fast zwangsläufiges Festlegen der Ausgangsposition für den „Bildsuchvorgang“. Subtrahiert man schließlich noch die Vektoren zwischen den schweren Atomen, so erhält man meist schon durch einfache additive Überlagerung die Struktur (vgl. auch³⁶⁾).

Ein neues Verfahren, welches ebenfalls auf Patterson-Ansätzen beruht, ist kürzlich vom Verfasser³⁹⁾ ausgearbeitet worden. Dieses sogenannte „Faltmolekelverfahren“ stellt gewissermaßen eine Umkehrung des (später beschriebenen) Fourier-Transformverfahren dar, da in ihm ebenfalls kristallinvariante Funktionen („Faltprodukte“; über die Anwendung des Falttheorems vgl. z. B. R. Hosemann⁴⁰⁾) auftreten. Diese „Faltmolekeln“ stellen geometrische Strukturen dar, welche durch Rotationen und Translationen in ganz ähnlicher Weise in das Patterson-Diagramm eingepaßt werden können, wie etwa Molekeln in Elektrendichtediagramme. Die Methode wird z.Zt. bei der Konstitutionsanalyse eines schweratomfreien Naturstoffes (Biflorin C₂₀H₂₀O₃) angewendet.

Zu den Patterson-Verfahren können mit gewissen Einschränkungen auch neue Methoden zur Strukturanalyse von nichtzentrosymmetrischen Kristallen gerechnet werden, welche auf der Streuung von Röntgenstrahlen an Atomen in der Nähe von Absorptionskanten beruhen, bei welchen unsere bisher gemachte Voraussetzung von Phasengleichheit von Primär- und Streuwelle eines Atoms nicht mehr gültig ist. Die vielmehr dort auftretende Phasenverschiebung gestattet es nicht nur, die absolute Konfiguration der Molekeln zu bestimmen (J. M. Bijvoet⁴¹⁾), sondern auch Patterson-ähnliche Reihen aufzustellen, welche bei nicht zu großer Anzahl anomal streuender Atome sehr gut entziffert werden können⁴²⁾ und daher ebenfalls ein quasi-direktes Strukturbestimmungsverfahren ermöglichen.

Mit den Patterson-Verfahren eng verwandt sind die statistischen Lösungsansätze nach Prinzipien der Korrelationsrechnung, auf welche allerdings hier nicht näher eingegangen werden kann. Ihre Leistungsfähigkeit läßt sich heute noch sehr schwer beurteilen; die Hauptschwierigkeiten liegen nicht bei der mathematischen Anwendung der statistischen Gesetze, sondern vielmehr in der Beurteilung der Frage, wie weit die Kollektive der Kristallreflexe nach den herangezogenen statistischen Gesetzen aufgebaut sind.

Direkte Phasenbeziehungen der Strukturamplituden

Bei den Patterson-Verfahren muß man durch eine Fourier-Synthese von den Daten des reziproken Raumes in den Raum der zwischenmolekularen Vektoren übergehen und erhält die Phasen erst dann, wenn man ein brauchbares

³³⁾ A. L. Patterson, Physic. Rev. 46, 372 [1934].

³⁴⁾ D. Wrinch, Philos. Mag. 27, 98 [1939].

³⁵⁾ M. J. Buerger, J. appl. Physics 17, 579 [1946].

³⁶⁾ M. J. Buerger, Acta crystallogr. 4, 531 [1951].

³⁷⁾ C. A. Beevers u. J. H. Robertson, ebenda 3, 164 [1950].

³⁸⁾ D. P. Shoemaker u. Mitarb., ebenda 6, 241 [1953].

³⁹⁾ W. Hoppe, Vortrag Bunsengesellschaft 1957; vgl. Z. Elektrochem., im Druck.

⁴⁰⁾ R. Hosemann u. S. N. Bagchi, Acta crystallogr. 5, 749 [1952].

⁴¹⁾ J. M. Bijvoet, Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc. 52, 313 [1949]; 54, 3 [1951].

⁴²⁾ Y. Okaya, Y. Saito u. R. Pepinski, Physic. Rev. 98, 1857 [1955].

Modell aus diesen ableiten kann. *Harker und Kasper*⁴³⁾ haben erstmalig gezeigt, daß Phasenbeziehungen auch unmittelbar aus Amplitudenbeziehungen im reziproken Raum abgelesen werden können, so daß der Umgang über Patterson-Strukturen nicht immer erforderlich erscheint. Die *Harker-Kasperschen* Ungleichungen, die von *Gillis, Grison, Karle und Hauptmann* u. a. erweitert wurden, setzen Beziehungen zwischen dem Absolutwert von Streuamplituden und den Phasen anderer Streuwellen. Eine der einfachsten verknüpft z. B. die Reflexe (*h k l*) und (*2h, 2k, 2l*) in zentrosymmetrischen Strukturen:

$$U_{hkl}^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} U_{2h2k2l}$$

U_{hkl} definiert den unitären Strukturfaktor. Man erhält ihn durch Division von F_{hkl} mit der Elektronenzahl *Z* der Elementarzelle und einem Faktor *f*, der den durch die endliche Ausdehnung der Atome bewirkten Abfall der Streuung des einzelnen Atoms mit steigendem Beugungswinkel kompensiert (man nimmt näherungsweise an, daß dieser Abfall für alle Atome gleich verläuft). Wenn alle Atome ohne Schwächung durch Interferenz zusammenwirken (d. h. wenn sie direkt in den beugenden Netzebenen liegen), so ist offenbar der Strukturfaktor gleich der einfachen Summe aller Atomformfaktoren *f* und U_{hkl} ist gleich 1. In allen anderen Fällen muß er < 1 sein; ist nun z. B. $U_{hkl}^2 > \frac{1}{2}$, so kann U_{2h2k2l} nicht negativ sein, da sonst die rechte Seite entgegen der Ungleichung kleiner wäre als $\frac{1}{2}$. Diese Ungleichungen sind allerdings für die hochparametrischen organischen Strukturen von nicht sehr großer praktischer Bedeutung. *Hughes*⁴⁴⁾ hat nämlich mit statistischen Betrachtungen gezeigt, daß die U_{hkl} mit der Zahl der Atome im Mittel absinken, während andererseits die Ungleichungen relativ hohe U_{hkl} verlangen. Hingegen hat sich eine Vorzeichenberechnungsmethode von *D. Sayre*⁴⁵⁾, die von *W. Cochran*⁴⁶⁾, *W. H. Zachariasen*⁴⁷⁾ und *V. Vand* und *R. Pepinski*⁴⁸⁾ weiter entwickelt wurde als recht brauchbar für einfachere organische Strukturen erwiesen.

Betrachtet man eine Elektronendichteverteilung von lauter gleichen Atomen $\rho(x, y, z)$ so wird sich in ihr offenbar nichts Wesentliches ändern, wenn statt $\rho(x, y, z)$ das Quadrat $\rho^2(x, y, z)$ dargestellt wird; die einzelnen atomaren Elektronenhügel werden nur ihre Form, nicht aber ihre Lage verändern (vgl. oben). Da

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{2\pi i(hx + ky + lz)}$$

folgt

$$\rho^2(x, y, z) = \left(\frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{2\pi i(hx + ky + lz)} \right)^2$$

$$= \frac{1}{V^2} \sum_h \sum_k \sum_l \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'} F_{hkl} F_{h'k'l'} e^{2\pi i[(h+h')x + (k+k')y + (l+l')z]}$$

und man kann nun alle Glieder mit gleichem Phasenfaktor, also gleichem

$$h + h' = H, k + k' = K, l + l' = L$$

zusammenfassen und erhält schließlich $\rho^2(x, y, z)$ wieder als Fourier-Synthese (wobei man *h, k, l* über alle ganze Zahlen laufen lassen muß)

$$\rho^2(x, y, z) = \frac{1}{V^2} \sum_H \sum_K \sum_L F_{HKL} e^{2\pi i(Hx + Ky + Lz)}$$

in der sich die neuen Strukturfaktoren als Summe von Produkten darstellen

$$F_{HKL} = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot F_{h'k'l'} \quad \text{für} \quad \left. \begin{array}{l} h + h' = H \\ k + k' = K \\ l + l' = L \end{array} \right\} = \text{const.}$$

Nun sind aber die F_{hkl} gleich $V \cdot F_{hkl}$, da ja die Struktur von $\rho^2(x, y, z)$ gleich ist der von $\rho(x, y, z)$ (bis auf die Form der Elek-

tronenberge, die durch einen anderen Verlauf der atomaren Streufunktion kompensiert werden kann) und also auch gilt

$$\rho^2(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F'_{hkl} e^{2\pi i(hx + ky + lz)}$$

(F'_{hkl} ist der korrigierte Strukturfaktor).

Damit ist jedoch ein Zusammenhang ausgedrückt zwischen einem Strukturfaktor und allen übrigen, der natürlich nur dann gelten kann, wenn die richtigen Phasen (Vorzeichen) eingesetzt werden. Andererseits kann man diesen Zusammenhang auch zu einer Phasenbestimmung benutzen, allerdings nicht direkt, sondern durch Probieren, das man durch Matrizenverfahren bis zu einem gewissen Grade systematisieren kann. Diese „Indirektheit“ der sonst sehr eleganten „direkten“ Phasenbestimmungsmethode erschwert leider ihre Anwendung. Sie kann nach einem neuen Verfahren von *W. Hoppe*⁴⁹⁾ allerdings bis zu einem gewissen Grade eliminiert werden. Dieses beruht auf einer Auswertung von Nachbarschaftsbeziehungen von Atomtripeln in doppelten Patterson-Funktionen, in welche die *Sayre-Vorzeichenrelationen* ebenfalls eingehen. Besondere Vorteile verspricht die erst kürzlich ausgearbeitete Methode bei Vorliegen schwerer Atome, da Vorzeichenrelationen in die Schweratomtechnik zusätzlich eingebaut werden können.

Bei zentrosymmetrischen Kristallen reduziert sich die Phasenunkenntnis auf eine Vorzeichenunkenntnis. Man könnte daher daran denken, Fourier-Synthesen mit allen Vorzeichenpermutationen zu berechnen und die richtige herauszusuchen. Wie man leicht zeigen kann, steigt die Zahl solcher Permutationen mit zunehmender Zahl der Fourier-Koeffizienten rasch über alle vernünftigen Grenzen. Ein Verfahren zur Behebung dieser Schwierigkeit wurde von *W. Hoppe*⁵⁰⁾ angegeben. Es beruht auf einer starken Reduktion der Gliederanzahl durch mathematische Maßnahmen (künstlicher Temperaturfaktor), so daß nur wenige Permutationen durchprobiert werden müssen. Das verwendete Reduktionsmittel bewirkt eine Unschärfe des Elektronenbildes, welche aber trotzdem gestattet, Kriterien wie maximale und minimale Elektronendichteschwellen usw. anzuwenden und so chemisch sinnvolle Permutationen auszusondern. Durch „Verschärfung“ treten neue Fourier-Glieder auf, die jetzt aber nur zusätzlich zu den schon bestimmten permutiert werden müssen. Dieser Cyclus wird solange wiederholt, bis alle Vorzeichen bestimmt sind. Man kann diesen Vorgang mit einem sukzessiven Scharfstellen eines mikroskopischen Bildes vergleichen. Von *R. Pepinski*⁵¹⁾ wurde dieses Verfahren mit seiner elektronischen Rechenmaschine XRAC an einigen Beispielen mit Erfolg erprobt. Es wurde ferner gezeigt, daß der künstliche Temperaturfaktor durch andere (verwandte) Reduzierungsfunktionen mit noch besseren Eigenschaften ersetzt werden kann (Kernel-Methode).

Strukturanalyse mit Modellen (trial and error)

Wir verweisen hier auf eine spezielle Abart der trial and error-Methode, die in der organischen Strukturanalyse eine gewisse Bedeutung gewonnen hat. Sie wurde von *A. Hettich*⁵²⁾ vorgeschlagen, von *P. P. Ewald*⁵³⁾ mathematisch präzisiert und von *Knott*⁵⁴⁾ erstmalig verwendet. Zu ihrer

⁴⁹⁾ *W. Hoppe*, Vortrag Internat. Kongress f. Kristallogr., Montreal, Canada 1957.

⁵⁰⁾ *W. Hoppe*, *Naturwissenschaften* 35, 254 [1948].

⁵¹⁾ *R. Pepinski*: The use of positive kernels in Fourier synthesis of crystal structures. Computing methods and the phase problem in X-ray crystal analysis. Pennsylvania State College, State College Pa. 1952.

⁵²⁾ *A. Hettich*, *Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr.* 90, 473 [1935].

⁵³⁾ *P. P. Ewald*, ebenda 90, 493 [1935].

⁵⁴⁾ *G. Knott*, *Proc. Phys. Soc. [London]* 52, 229 [1940].

Weiterentwicklung haben *H. Lipson* und Mitarb.⁵⁰⁾ viel beigetragen. Sie wird als Eigendiagramm-(Fourier-Transform)methode bezeichnet. Ihre wesentlichen Grundlagen wurden schon bei der Besprechung der Analogie der Röntgenstreuung mit der Mikroskopie entwickelt. Wir erinnern daran, daß jeder Molekel ein kontinuierliches „Eigendiagramm“ zugeordnet werden kann (vgl. Bild 5), welches von dem reziproken Gitter abgetastet wird. Ist nun zwar die Molekel (und ihr Eigendiagramm) bekannt, ihre Lage im Gitter aber unbekannt, so muß man zunächst versuchen, durch Drehen des reziproken Gitters im Eigendiagramm eine möglichst Übereinstimmung mit den Intensitäten der Gitterpunkte zu erlangen. Man erhält damit die Orientierung, aber nicht die Lage der Molekel im Gitter. Letztere kann man dann aus den restlichen Intensitätsabweichungen (nach erfolgreicher Orientierungsbestimmung) bestimmen⁵⁵⁾. Die Fourier-Transformmethode gestattet es meist, ein vielparametriges organisches Problem auf ein einfach zu behandelndes Problem mit nur 6 Parametern zu reduzieren. Da es aber die Gestalt der Molekel bereits voraussetzt, ist es nur bedingt als ein Verfahren zur Bestimmung der chemischen Konstitution zu werten (z. B. dann, wenn nur ein Entscheid zwischen zwei oder wenigen möglichen Molekelformen getroffen werden soll).

Hierher gehört auch die bei den Patterson-Verfahren erwähnte Faltmolekelmethode, da sie auch mit kristallinvarianten Funktionen arbeitet, die aber im Patterson-Raum statt im reziproken Raum eingepaßt werden. Gewisse grundsätzliche Eigenschaften (leichte Konstruktion von Faltprodukten, positive reelle Funktionen als Faltmolekel statt komplexe Funktionen als Eigendiagramme, Abbildung einer Molekel-Translation als Faltmolekel-Translation statt als Amplitudenmodulation des Eigendiagrammes) machen diese Methode allerdings auch zu komplizierteren Konstitutionsanalysen geeignet.

Strukturanalyse mit diffuser, an Wärmewellen in Kristallen abgeugter Strahlung

Eine neue Methode zur röntgenographischen Strukturuntersuchung von organischen Molekeln war der Gegenstand mehrerer Arbeiten von *W. Hoppe*⁵⁶⁾. Es ist bekannt⁵⁷⁾, daß ein Kristall auch außerhalb der *Laue-Bragg*schen Reflexionsrichtungen Röntgenstreustrahlung aussendet. Die Erklärung dieses Effektes als Streuung der Wärmewellen in Kristallen und die grundsätzliche Form der Theorie für einfache Ionengitter wurde frühzeitig von *H. Faxén*⁵⁸⁾ und *I. Waller*⁵⁹⁾, später von *J. Laval*⁶⁰⁾ u. a. in einer physikalisch durchsichtigeren Form abgeleitet. Diese Streustrahlung zeigt einen starken Anstieg in der Umgebung der reziproken Gitterpunkte, welcher mit dem makroskopischen Elastizitätsverhalten des Kristalles in Zusammenhang steht. Er wurde zuerst in Experimenten von *Laval* bestätigt; seine Messung wird heute zur röntgenographischen Bestimmung von Elastizitätskonstanten verwendet. In den genannten Arbeiten⁵⁶⁾ wurde die Theorie auf Molekelkristalle erweitert und gezeigt, daß die durch aufnahmetechnische oder rechnerische Maßnahmen von dem Einfluß des elastischen Verhaltens der Kristalle befreite großräumige Verteilung der Streustrahlung im reziproken Raum geeignet ist, Eigendiagramme in verschiedenen Überlagerungen direkt darzustellen. Bild 10 zeigt z. B. ein Zwischenschichtliniendiagramm von Anthrachinon,

in welchem die starken hexagonalen Maxima des Eigendiagrammes (vgl. Bild 5) unmittelbar zu erkennen sind. Derartige direkte Abbildungen sind aus mehreren Gründen von Interesse. Einmal gestatten sie ähnlich wie die Fourier-Transformmethode Orientierungsbestimmungen von Molekeln. Da aber das Eigendiagramm direkt abgebildet wird, ist ein trial and error-Einpassen nicht erforderlich. Bild 11 zeigt deutlich, daß dadurch die Bestimmung einfacher und sicherer wird. Das Eigendiagramm von Anthrachinon (in Bild 5) muß man sich im reziproken Raum senkrecht zur Zeichenebene wiederholt denken, so daß eine hexagonale Stabanordnung entsteht. Diese Stäbe werden nun längs geschnitten und bilden sich in Bild 1 als hyperbelförmige diffuse Streifen ab. Aus dem Scheitelabstand läßt sich der Winkelabstand der Molekeln ohne Rechnung ablesen. Man beachte die auf der Aufnahme gleichzeitig abgebildeten Reflexe, die (allein betrachtet) wenig strukturelle Eigentümlichkeiten zeigen. Zweitens macht sich der molekulare Zusammenhang unmittelbar experimentell bemerkbar, da es für diese Art von Streuung nicht nur auf geometrische,



Bild 10

Zwischenschichtliniendiagramm von Anthrachinon. Aufnahme der diffusen Röntgenstreuung zwischen der nullten und ersten Schichtlinie. Wegen der relativ großen Entfernung der Aufnahmeebene von den reziproken Gitterpunkten macht sich die elastische Modulation nicht mehr bemerkbar; da in der gewählten Projektion alle Molekeln parallel liegen, wird das Streudiagramm einer einzelnen Anthrachinon-Molekel (vgl. Bild 5) abgebildet. Die Geometrie des verwendeten *Weissenberg*-Röntgengoniometers bewirkt dabei, daß die auf einem Kreis hexagonal angeordneten „charakteristischen“ aromatischen Eigendiagrammaxima des Bildes 5 in der Aufnahme längs geraden Linien (etwa in der Mitte der beiden Aufnahmefelder) liegen

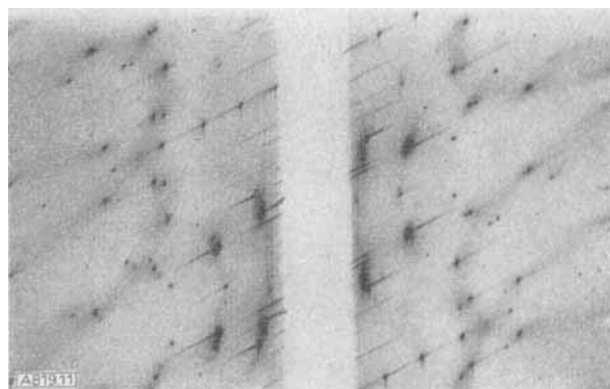
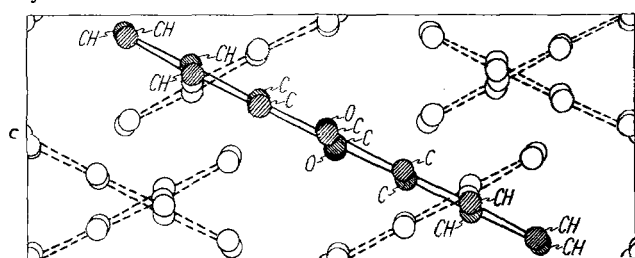


Bild 11

Diffuse Stäbe bei Anthrachinon. Die Orientierung des Kristalles ist hier so gewählt, daß die Molekelebenen in der Projektionsrichtung liegen. Die „charakteristischen“ Maxima des Bildes 5 (die in der dreidimensionalen Darstellung senkrecht zur Zeichenebene wiederholt zu denken ist) müssen daher als gerade Stäbe abgebildet werden (vorausgesetzt natürlich, daß die Schnittebene durch solche „charakteristische Stäbe“ läuft). Wegen der Aufnahmegeometrie bilden sie sich als Hyperbeln ab. Da in der gewählten Orientierung 2 Molekeln in verschiedener Orientierung auftreten, treten je 2 sich schneidende Hyperbeln auf, aus deren Scheitelabstand sofort der Verdrehungswinkel der beiden Molekeln abgelesen werden kann

⁵⁵⁾ C. A. Taylor, Acta crystallogr. 7, 757 [1954].
⁵⁶⁾ W. Hoppe, Naturwissenschaften 42, 484 [1955]; Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. 107, 406 [1956]; 107, 433 [1956].
⁵⁷⁾ W. Friedrich, Physik. Z. 14, 1082 [1913].
⁵⁸⁾ H. Faxén, Z. Physik 17, 266 [1923].
⁵⁹⁾ I. Waller, ebenda 17, 398 [1923].
⁶⁰⁾ J. Laval, Bull. Soc. franç. de minéralogie 64, 1 [1941].

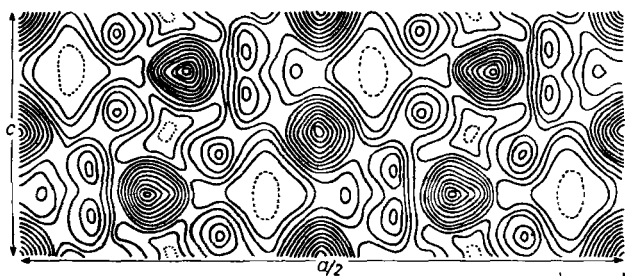
sondern vor allem auf dynamische Zusammenhänge ankommt. Bild 12a zeigt die Molekeln in der Bild 11 entsprechenden Projektion, Bild 12b die entsprechende Fourier-Synthese. Ohne weitere Kenntnisse der Struktur ist aus



A 819.12a

Bild 12a

Modell der Anthrachinon-Struktur in der Orientierung von Bild 11 (die Molekülebenen stehen senkrecht zur Zeichenebene und sind mit einem Winkel von $\sim 60^\circ$ gegeneinander geneigt)



A 819.12b

Bild 12b

Fourier-Synthese der Struktur von Bild 12a. Wegen der Überlagerungen von Atomen läßt sich diese Synthese nur bei Kenntnis der anderen Projektionen deuten. Die dynamischen Zusammenhänge (die „Bindungsstriche“ in Bild 12a) gehen aus ihr nicht hervor; das diffuse Streudiagramm von Bild 11 enthält hingegen auch diese Auskünfte und kann daher unmittelbar zum Studium von chemischen Bindungsfragen mit herangezogen werden

den zum Teil überlagerten Atomen des Bildes 12b die Zusammenfassung zu den Molekeln von Bild 12a nicht entnehmbar. Das Bild 11 liefert aber eindeutig die Orientierung der Molekülebene (sowie übrigens auch der aromatischen Ringe in der Ebene). Die bessere (kontinuierliche) Abbildung der molekularen Fourier-Transformierten gestattet die Lösung gewisser Fragen der Struktur einer Molekel ohne anschließende Kristallstrukturanalyse (Stereoisomere, einfache Auffindung aromatischer Systeme) usw.⁶¹. Sie leistet damit Ähnliches wie eine Streuung an einem hypothetischen, orientierten Gas. Selbstverständlich ist sie auch als Hilfsverfahren vor einer Kristallstrukturanalyse (zur Bestimmung von Orientierungsparametern) brauchbar und wurde bereits in einigen organischen Strukturbestimmungen mit Nutzen angewendet⁶².

Problem der Eiweißstrukturanalyse

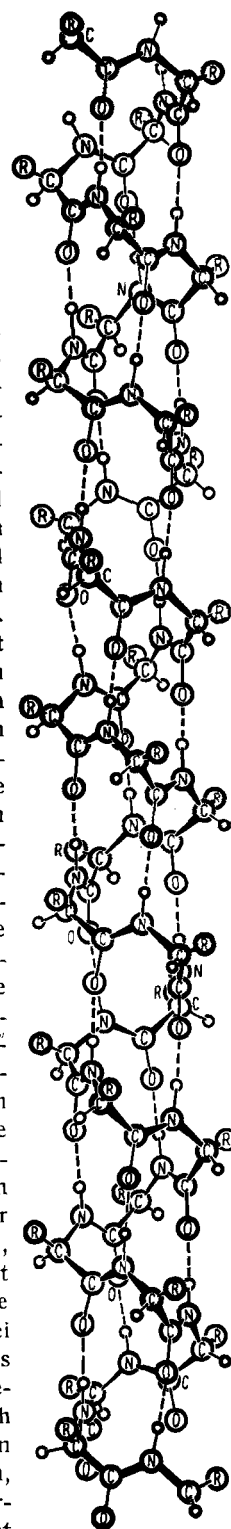
Die röntgenographische Untersuchung der Struktur von Eiweißstoffen oder Naturstoffen ähnlich hoher Komplexiertheit (z. B. Nucleinsäuren) stößt aus mehreren Gründen auf eine Anzahl von außerordentlichen Schwierigkeiten. Zunächst erscheint das Problem selbst hoffnungslos kompliziert. Ohne Wasserstoff-Atome zählt z. B. eine Pferdehämoglobin-Molekel ca. 5000 Atome; da in der Elementarzelle zwei Molekeln enthalten sind, muß man also insgesamt 30000 Parameter bestimmen. Eine weitere Schwierigkeit ist mehr experimenteller Natur. Wie man theoretisch zeigen

⁶¹ W. Hoppe u. F. Baumgärtner, Nachweis der Stäbchengestalt und Orientierungsbestimmung des organischen Kations in 1, 5-N'-Dipyrrolyldipentamethinperchlorat-Kristallen mit diffuser Röntgenstreuung. Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr. 108, 328 [1957].

⁶² W. Hoppe, H. U. Lenné u. J. Morandi, Strukturbestimmung von Cyanursäuretrichlorid ($C_3N_3Cl_3$) mit Verwendung der diffusen Röntgenstreuung zur Bestimmung der Molekülorientierungen, ebenda 108, 321 [1957].

kann, sinkt die Intensität der Reflexe mit steigender Zahl der Atome in der Elementarzelle ab, so daß selbst bei Vorliegen großer Kristalle sehr intensive Röntgenquellen (Drehanodenröhren) benutzt werden müssen, wenn die Belichtungszeiten nicht zu lang werden sollen.

Man kann in der Eiweißstrukturanalyse zwei grundsätzlich verschiedene Anschauungen über die „richtige“ Methode des Vorgehens vorfinden. Die eine — wir wollen sie die chemische nennen — bezweifelt die Möglichkeit einer direkten Strukturbestimmung wegen der außerordentlich großen Zahl der zu bestimmenden Parameter, hält es aber wegen des systematischen Aufbaues der Eiweiße aus wenigen Aminosäuren für möglich, deren Grundgerüst „intuitiv“ mit stereochemischen Überlegungen zu finden und es nachträglich röntgenographisch zu bestätigen. Diese „trial and error“-Methode ist vor allem von L. Pauling, R. B. Corey und H. R. Branson⁶³) mit Erfolg angewandt worden. Auf Grund von genauen Abstands- und Winkelmessungen der Peptidgerüste aus Aminosäuren und einfacheren Polypeptiden, theoretischen Betrachtungen über ihre ebene Konfiguration und Annahmen über das Auftreten von Wasserstoff-Bindungen wurde eine schraubenförmige Struktur der Peptidketten konstruiert (vgl. Bild 13), welche sich von früheren Schraubenmodellen^{64, 65}) durch eine ungeradzahlige Anzahl von Peptidresten pro Windung unterschied (in der Huggins-Schraube 2, in einer der Perutz-Schrauben 4 und in der Paulingschen α -Schraube $\sim 3,6$). Geradzahlige Modelle sind nach⁶³) mit den genauen Abstands- und Winkelwerten unverträglich. Es ist klar, daß nur die „Modellmethode“ geeignet ist, die Struktur von Faserproteinen mit Erfolg zu bearbeiten. Denn die Röntgenbeugungsaussagen sind bei diesen Stoffen wegen des Auftretens von nur geordneten Kristallit-Aggregaten und zudem wegen der noch schlechten Ausbildung der darin enthaltenen Kristallite so spärlich, daß eine „physikalische“ Strukturanalyse aussichtslos wäre. Es ist bemerkenswert, daß zwei so verschiedenartige Modelle wie die Asburysche Zickzackkette und die Pauling-Coreysche Schraube im α -Keratin zunächst eine ähnlich gute Übereinstimmung ergaben; allerdings



A 819.13

Bild 13

Pauling-Coreysche α -Schraube.

Ein Schraubengang enthält eine ungeradzahlige Anzahl ($\sim 3,6$) von Peptid-Resten, ihm entspricht also keine Röntgenidentitätsperiode

⁶³ L. Pauling, R. B. Corey u. H. R. Branson, Proc. National Acad. Sci. 37, 205 [1951].

⁶⁴ M. L. Huggins, Chem. Rev. 32, 195 [1943].

⁶⁵ W. L. Bragg, J. Kendrew u. M. F. Perutz, Proc. Roy. Soc. A 203, 321 [1950].

sprach später doch sehr viel zu Gunsten der α -Schraube (insbes. als man auch die viel detailreicheren Aufnahmen von synthetischen Polypeptiden mit ihr deuten konnte⁶⁶). Die Prüfung des Modells wurde sehr erleichtert, als es *W. Cochran*, *H. C. Crick* und *V. Vand*⁶⁷) gelang, eine einfache und elegante Methode zur Ableitung der Fourier-Transform von Schraubenmodellen zu finden, wobei es sich herausstellte, daß deren Strukturen sehr charakteristische Züge aufweisen. Es hat sich gezeigt, daß derartige Schraubenstrukturen auch noch in anderen biologischen Systemen auftreten können. So hat man Schraubentransformierte in Nucleinsäuren⁶⁸) und in Virus-Aggregaten⁶⁹) gefunden und konnte im ersten Fall auch ein stereochemisch recht befriedigendes Modell ableiten.

Es lag nahe auch in Eiweißkristallen derartige Schraubenstrukturen anzunehmen. Doch scheint es — nach anfänglich ermutigenden Ausblicken⁷⁰) — recht schwierig zu sein, mit modellmäßigen Ansätzen weiterzukommen. Der Grund liegt darin, daß die Schrauben — falls vorhanden — nicht, wie in den Faserproteinen gestreckt, sondern gefaltet sein müssen, wobei es sehr viele Möglichkeiten zur Faltung gibt.

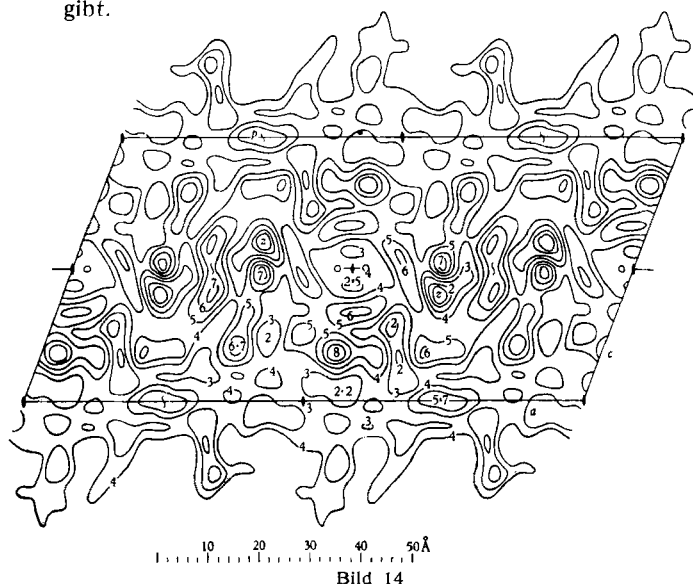


Bild 14
2-dimensionale Fourier-Synthese von Hämoglobin in Richtung der 2-zähligen Achsen (b-Achse). Die Maxima entsprechen Stellen hoher Dichte an Atomen, zur Erkennung einzelner Atome würde — abgesehen von Überlappungsschwierigkeiten — die Auflösung der Projektion noch nicht ausreichen, da Reflexe mit $d > 6,5$ Å nicht berücksichtigt wurden

Nun gestatten aber Eiweißkristalle die lückenlose Aufnahme aller Streuamplituden des reziproken Raumes — man erhält ein imposantes Zahlenmaterial von Röntgenintensitäten —, so daß man trotz der Kompliziertheit des Problems versuchen konnte, physikalische „direkte“ Strukturbestimmungsmethoden heranzuziehen. Die Chemie der Eiweißkristalle kam hierbei zu Hilfe. Es stellte sich heraus, daß die Eiweißkristalle überraschend stark willkürlich „modelliert“ werden können. Es gibt eine ganze Anzahl von „nassen“ und „trockenen“ Eiweißkristallmodifikationen, man kann im Kristallwasser verschieden schwere Salze lösen⁷¹), man kann verschiedene schwere Atome⁷²), Farbstoffe mit schweren Atomen und dergl. in das Kristallgerüst ohne Zerstörung seiner grundsätzlichen Struktur einbauen usw.

⁶⁶) *L. Pauling* u. *R. B. Corey*, Proc. National Acad. Sci. 37, 241 [1951].
⁶⁷) *W. Cochran*, *F. H. C. Crick* u. *V. Vand*, Acta Crystallogr. 5, 581 [1952].
⁶⁸) *M. F. Fendelman*, *R. Laugridge*, *W. E. Seeds*, *A. R. Stokes*, *H. R. Wilson*, *C. W. Hooper*, *M. H. F. Wilkins*, *R. K. Barkley* u. *L. D. Hamilton*, Nature [London] 175, 834 [1955].

⁶⁹) *R. E. Franklin* u. *A. Klug*, Acta Crystallogr. 8, 777 [1955].

⁷⁰) *M. F. Perutz*, Nature [London] 167, 1053 [1951].

⁷¹) *B. S. Magdoff* u. *F. H. C. Crick*, Acta Crystallogr. 8, 468 [1955].

⁷²) *M. F. Perutz*, *W. L. Bragg* u. a. (1952–1954), The structure of haemoglobin, I–VI. Teil VI: Proc. Roy. Soc. 225, 315 [1954].

Pionierarbeit auf dem Gebiet der physikalischen Strukturbestimmung von Eiweiß leisteten *M. F. Perutz* und *W. L. Bragg*⁷²) und besonders an Myoglobin *J. C. Kendrew*^{73,74}). Die Eiweißstruktur wird neuerdings auch in USA (*Harker* und Mitarb.) (Ribonuclease⁷⁵) und an anderen Stellen nach ähnlichen Methoden untersucht. Die benutzten Verfahren sind die Fourier-Transformmethode in einer interessanten Modifikation nach *Perutz* (nach welcher die Fourier-Transform durch Kristallmodifikationen mit verschiedener Gitterkonstante abgetastet wird und man den Nulldurchgang der Fourier-Transform als Kennzeichen des Vorzeichenwechsels verwendet) und die Methode des isomorphen Ersatzes. Da der Kristall kein Symmetriezentrum, aber eine zweizählige Schraubenachse besitzt kann nur eine Projektion in ihrer Richtung nach diesen Methoden gerechnet werden (in welcher ein Symmetriezentrum auftritt⁷²). Es war möglich alle Vorzeichen der zweidimensionalen Projektion eindeutig zu bestimmen. Die Elektronendichtesynthese zeigte aber zu wenig deutbare Einzelheiten wegen der vielen übereinanderprojizierten Atome. Neuerdings strebt man nun eine dreidimensionale Phasenbestimmung der symmetriezentrum-losen Kristalle an. Die dazu benutzte Methode des sog. „doppelten isomorphen Ersatzes“, bei der man Paare von isomorphen Kristallen mit verschiedenen schweren „Einsatzatomen“ benötigt, stammt in den Grundzügen von *Bijvoet*⁷⁶), wurde jedoch von *D. Harker*⁷⁷) und *M. F. Perutz*⁷⁸) weiter ausgebildet. Sie erfordert recht genaue Intensitätsmessungen (etwa 5%), müßte aber dann tatsächlich in der Lage sein, sämtliche Phasen zu liefern. Da die kürzesten Netzebenenabstände bei guten (nassen) Eiweißkristallen bei etwa 2,5 Å liegen, sollte eine solche Synthese zwar keine volle atomare Auflösung liefern, mit Hilfe von chemischen Argumenten jedoch trotzdem eindeutig interpretiert werden können. Es scheint also, daß die Auflösung der Struktur von Eiweißkristallen nur noch eine Frage der Zeit ist. Allerdings wäre es nicht ausgeschlossen, daß andere Störungen — z. B. nichtperiodische Muster der Seitenketten (die sich nur statistisch abbilden können) — die Auswertung erschweren, doch sollte zumindest das Gerüst der Polypeptidstruktur erkennbar werden.

Neuere Monographien:

F. Halla u. *H. Mark*: Röntgenographische Untersuchungen von Kristallen, Leipzig 1937 (Handbuch der älteren experimentellen Arbeiten). — *M. J. Buerger*: X-ray Crystallography, London (New York) 1942, (Nachdruck 1949) (Experimentelle Aufnahmetechnik). — *C. W. Bunn*: Chemical Crystallography, Oxford 1945 (Experimentelle Aufnahmetechnik). — *M. v. Laue*: Röntgenstrahlinterferenzen, Leipzig 1948 (physikalische Theorie). — *W. H. Zachariasen*: Theorie of X-ray diffraction in crystals, London 1945 (Physikalische Theorie). — *W. Nowacki*: Fourier-Synthese von Kristallen, Basel 1952, Methodik der Kristallstrukturanalyse (enthält noch nicht die neuesten methodischen Arbeiten, da 1948 abgeschlossen). — *A. D. Booth*: Fourier Technique in X-ray organic structure analysis, Cambridge 1948. — *J. M. Bijvoet*, *N. H. Kolkmeier* u. *C. H. Macgillivray*: X-ray analysis of crystals, London 1951 (erste Einführung). — *H. Lipson* u. *W. Cochran*: The determination of crystal structures, London 1953 (Methodik). — *J. M. Robertson*: Organic crystals and molecules, Ithaca 1953 (Methodik und Ergebnisse).

Eingegangen am 29. November 1956 [A 819]

⁷³) *J. C. Kendrew* u. *P. J. Pauling*, Proc. Roy. Soc. 237, 255 [1956].

⁷⁴) *M. F. Perutz* u. *V. Scattain*, Acta Crystallogr. 7, 799 [1954].

⁷⁵) *B. S. Magdoff*, *F. H. C. Crick* u. *V. Luzzati*, ebenda 9, 156 [1956].

⁷⁶) *C. Bokhoven*, *J. C. Schoone* u. *J. M. Bijvoet*, ebenda 4, 274 [1951].

⁷⁷) *D. Harker*, ebenda 9, 1 [1956].

⁷⁸) *M. F. Perutz*, Acta crystallogr. 9, 867 [1957].