

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Wiberg sei, auch im Namen meiner Mitarbeiter, für seine stets großzügig gewährte Unterstützung und Förderung herzlich gedankt. Das Zusammentragen des experimentellen Materials erforderte wegen der geringen Stabilität mancher Verbindungen Geduld und manuelles Geschick; mein Dank gilt den eingangs genannten Herren Dr. G. Rudolph, z. Zt. Nattick, Mass., Dr. E. Baltin, Höchst, und Dipl.-Chem. J. Kroner, München. Das IBM 7090-Programm schrieben

uns mit freundlicher Genehmigung durch Herrn Prof. Dr. E. Heilbronner die Herren Dipl.-Phys. P. Straub und Dr. E. Weltin, Zürich. Für Diskussionen oder Durchsicht des Manuskripts danke ich den Herren Prof. Dr. E. Heilbronner, Zürich, Dr. G. Hohlneicher, München, Prof. Dr. H. Labhart, Zürich, Prov.-Doz. Dr. H.-W. Preuss, München, Priv.-Doz. Dr. R. Sizmann, München und Dr. E. Weltin, Zürich.

Eingegangen am 18. September 1964 [A 426]

## Wege zur automatisierten Röntgenstrukturanalyse [1]

### Teil I. Automatisierung des Meßvorgangs [2]

VON PROF. DR. W. HOPPE

ABTEILUNG FÜR RÖNTGENSTRUKTURFORSCHUNG AM MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR EIWEISS- UND LEDERFORSCHUNG, MÜNCHEN, UND ABTEILUNG FÜR STRUKTURFORSCHUNG AM PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN INSTITUT DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE MÜNCHEN

*Der vorliegende erste Teil des Artikels beschreibt die Prinzipien, nach denen automatische Zählrohrdiffraktometer für die Röntgenanalyse von Kristallen gebaut werden können. Mit diesen Instrumenten kann die Zeit zur Vermessung des Kristalls eines organischen Moleküls (einige Tausend Intensitäten) von einigen Monaten (photographische Verfahren) auf einige Tage verringert werden.*

#### a) Einleitung

Bei der röntgenographischen Strukturanalyse des Kristalls eines organischen Moleküls mittlerer Größe (20 bis 40 Atome ohne Wasserstoff) müssen einige Tausend Intensitäten gemessen werden. Da jede dieser Intensitäten aus Gründen der Sicherheit mehrfach gemessen wird, sind ca. 10000 Messungen für eine Analyse durchaus keine Seltenheit. Es ist daher nicht verwunderlich, daß „Meßroboter“ entwickelt wurden, welche diese Daten automatisch sammeln. Das hat durchaus seine Parallelen in anderen Gebieten der Physik und physikalischen Chemie. Während aber die automatisierte Aufnahme von Infrarotspektren oder von Elektronenresonanz- und Kernresonanzsignalen nur das Rohmaterial liefert,

aus welchem der Wissenschaftler die molekularphysikalischen und chemischen Folgerungen erst zu ziehen hat, wird in der Röntgenstrukturanalyse erstmalig der Versuch unternommen, auch die Auswertung bis zur Struktur der Elementarzelle Maschinen anzuvertrauen. Seit Beginn der Kristallstrukturanalyse sind viele Tausend Strukturen mit einem außerordentlichen Aufwand an geistiger Brillanz und Intuition gelöst worden. Man wird sich daher mit Recht fragen müssen, wie weit es überhaupt möglich ist, derartige Untersuchungen zu automatisieren. Auf diesen Punkt wird im zweiten Teil dieses Artikels noch näher eingegangen werden. — Der erste Teil soll sich mit der einfacheren Frage beschäftigen, wie Automaten beschaffen sein müssen, welche die zur Auswertung einer Struktur notwendigen Daten messen.

[1] Erweiterte Fassung eines Vortrages im Rahmen des Symposiums „Moderne Methoden der Analyse organischer Verbindungen“ auf Einladung der Fachgruppe „Analytische Chemie“ in der Gesellschaft Deutscher Chemiker und der „Sectie voor Analytische Chemie van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging“, Eindhoven (Holland), Mai 1964.

[2] Die Röntgenstrukturanalyse als Methode zur Bestimmung der Struktur, oder — bei ausschließlicher Kenntnis der Summenformel — der Konstitution organischer Moleküle, ist lange bekannt und wurde in dieser Zeitschrift öfters abgehandelt [vgl. W. Hoppe, *Angew. Chem.* 69, 639 (1957); G. Habermehl, 75, 78 (1963); M. F. Perutz, 75, 589 (1963); J. C. Kendrew, 75, 595 (1963)]. In letzter Zeit wurden sowohl in der experimentellen Methodik wie in der Auswertung mit großen elektronischen Rechenmaschinen Fortschritte erzielt, die es als möglich erscheinen lassen, daß in Zukunft zumindest ein Teil der anfallenden Strukturprobleme „automatisch“ gelöst werden kann.

Es sei daran erinnert, daß man nach Bragg die Röntgenbeugung formal als eine selektive Reflexion an den Netzebenen des Kristalls auffassen kann. Diese Netzebenen durchziehen den Kristall streng gesetzmäßig und sind in verschiedener Weise zu den Kristallachsen orientiert. Aus der Intensität dieser selektiven Reflexion, die bei einem bestimmten Winkel, dem Glanzwinkel  $\vartheta$ , auftritt, läßt sich eine Größe bestimmen, die der Kristallograph als Strukturamplitude (Absolutwert des Strukturfaktors) bezeichnet. Die Strukturamplitude ist

um so größer, je stärker der Primärstrahl an der Netzebene „reflektiert“ wird. Zu ihrer Messung muß man daher einen feingebündelten Röntgenstrahl, den Primärstrahl, unter dem Glanzwinkel  $\vartheta$  auf die Netzebene richten und die Intensität des reflektierten Strahls messen. Die Messung kann entweder direkt (durch Zählung der Röntgenquanten) oder auf dem Umweg über eine photographische Aufnahme erfolgen. Der letzte Weg war in der nicht automatisierten Strukturanalyse gebräuchlich; in den Meßautomaten wird aus Gründen der Genauigkeit und der Schnelligkeit direkt elektrisch mit Einsatz von Szintillationszählern oder Proportionalzählern gemessen. Offensichtlich muß ein Diffraktometer für Kristalle Winkeleinstellvorrichtungen besitzen, welche einerseits die Netzebene des Kristalles in die für die selektive Reflexion nötige Orientierung zum Primärstrahl bringen und andererseits auch den Strahlendetektor so ausrichten, daß er den reflektierten Strahl messen kann. Bei der Automatisierung eines Diffraktometers wird man verlangen müssen, daß diese Winkel automatisch eingestellt werden. Die Messung selbst erfolgt nach bestimmten, ebenfalls automatisch durchzuführenden Meßverfahren. Im Prinzip besteht jeder Meßautomat daher 1. aus dem eigentlichen Diffraktometer, also dem Instrument, in dem Primärstrahl, Netzebene und Zählrohr in die richtige geometrische Lage zueinander gebracht werden, 2. aus der Meßelektronik, also aus einem System von Versorgungsgeräten, Verstärker, Diskriminator, elektrischer Uhr und Zählwerk, welche die Zahl der Röntgenquanten im Streustrahl in vorgegebenen Zeiten zu bestimmen gestattet, und 3. aus der Steuerelektronik, welche für die richtigen Winkeleinstellungen am Diffraktometer und für den richtigen Ablauf des Meßprogrammes sorgt.

#### b) Übersicht über die Automaten

Die Automaten können nach verschiedenen Gesichtspunkten eingeteilt werden (Tabelle 1).

Tabelle 1. Automatische Einkristalldiffraktometer.

Zahl der einstellbaren Winkelkoordinaten	Einteilung nach	
	Steuerung der Eingabe	Prüfung der Resultate
Einkreis-Automaten (Pulverdiffraktometer)	Im Gerät eingebauter Analogrechner	Inspektion der Daten durch den Kristallographen
Zweikreis-Automaten (Weissenberg-Typ-Geräte) (Lineare Diffraktometer)	Programmsteuerung mit Lochstreifen oder dergleichen	Teilweise automatische Prüfung in der Rechenmaschine (Referenzreflexe und äquivalente Reflexe)
Drei- und Vierkreis-Automaten (Eulerwiegen-Diffraktometer)	Am Gerät angeschlossener Digitalrechner	Selbstprüfendes Diffraktometer

Allen Automaten ist gemeinsam, daß die gemessenen Daten auf einem Informationsträger, wie Lochstreifen oder Lochkarte, ausgegeben werden. Bei der Menge an zu verarbeitender Information ist diese Organisation unbedingt erforderlich. Es wäre Zeitverschwendung, wenn diese Daten nur ausgedruckt würden. Die Ausgabe der Meßwerte in Lochschrift ermöglicht die unmittelbare Eingabe in die Rechenmaschinen. Eine größere Vielfalt zeigt die Steuerelektronik für die Ein-

gabe. Man kann eine auf den zu untersuchenden Kristall einzustellende Steuerung völlig vermeiden, wenn man Kristall- und Zählrohr alle überhaupt möglichen Winkeleinstellungen vornehmen läßt und in jeder Stellung eine Messung vornimmt. Unter diesen Einstellwerten befinden sich natürlich auch die Einstellwerte für die Netzebenen des Kristalles, deren Reflexe damit vermessen werden. Dieses Einstellprinzip – die „Jagd“ nach Reflexen – gestaltet die Messungen sehr zeitraubend, da eine Menge von unnötigen Einstellungen und Messungen den nützlichen Messungen gegenüberstehen. Es wurde nur in einer Variante für Einkristalle verwirklicht. Allgemein üblich sind hingegen Steuerungen, welche die Reflexe selektiv ansteuern: Eine mit dem Automaten zusammenarbeitende Rechenmaschine berechnet aus den Gitterkonstanten die Winkelwerte für alle Reflexe. An den Winkeleinstellvorrichtungen des Geräts werden diese Winkel nacheinander eingestellt und die Messungen vorgenommen. Diese Rechenmaschine kann eine elektrische oder mechanische Analogierechenmaschine sein, sie kann aber auch aus einem an den Automaten angeschlossenen Digitalrechner bestehen. Schließlich ist es noch möglich, die Winkelwerte für die einzelnen Reflexe auf einem Digitalrechner vorher auszurechnen und auf einem Lochstreifen oder auf Lochkarten zu speichern. Während der Messung wird dieser Lochstreifen abgefragt. Diese Methode ist die gebräuchlichste. Sie ist sehr genau, da die Winkelwerte von einem Digitalrechner mit beliebiger Genauigkeit berechnet werden können. Sie ist aber auch sehr ökonomisch, weil der Automat keinen eigenen Rechner benötigt. – Im Automaten eingebaute Analogrechner sind ebenfalls gebräuchlich; sie führen allerdings – abgesehen vom höheren Aufwand – häufig zu konstruktiv bedingten Beschränkungen in den Messungen. Am elegantesten, freilich auch am aufwendigsten, ist natürlich der Anschluß eines Digitalrechners an den Meßautomaten.

Wenn ein Meßautomat seine Messung abgeschlossen hat, liegen seine Ergebnisse etwa in Form eines außer-

ordentlich langen Lochstreifens vor. Man wird sich nun fragen, wie man prüfen kann, ob die ermittelten Werte nicht durch Meßfehler entstellt sind. Am einfachsten ist natürlich, den Automaten durch zwischengeschaltete Handmessungen zu kontrollieren, doch ist dieses Verfahren sehr mühsam. Ein gewisses Kriterium für die Stabilität der Anlage erhält man auch, wenn man ausgesuchte Reflexe wiederholt vermißt. Wenn die Messung immer den gleichen Wert ergibt, weiß man zumin-

dest, daß der Primärstrahl seine Intensität nicht geändert, und das Kriställchen sich nicht dejustiert hat. Ein weiteres Kriterium liefert die Messung von symmetrisch äquivalenten Reflexen. Am meisten entspricht es jedoch dem Gedanken der Automatisierung, wenn man eine automatische Fehlerkontrolle vorsieht. Man gelangt damit zum sogenannten selbstprüfenden Automaten. Ein solches Gerät mißt, gesteuert durch ein geeignetes Programm, neben den Meßdaten auch Kontrolldaten, deren Auswertung in einer Rechenmaschine dem Experimentator die Sicherheit gibt, daß sein Resultatstreifen korrekt ist.

Eine von der Funktion her sinnvolle Klassifikation der Automaten kann nach der Zahl der automatisch eingestellten Winkelkoordinaten (Kreise) erfolgen. Wie später gezeigt wird, ist die Einstellung von mindestens drei Kreisen erforderlich, wenn die Reflexe für eine dreidimensionale Analyse vermessen werden sollen. Es wird häufig auch ein vierter Kreis vorgesehen, der im wesentlichen (in Kombination mit den anderen Winklereinstellungen) eine Drehung des Kristalles um die Netzebenenormale bewirkt. Nun ist es nicht unbedingt erforderlich, daß alle Winklereinstellungen automatisiert werden. Wenn die Geometrie des Gerätes und die Organisation der Messungen so eingerichtet werden, daß ein oder zwei Winkel für eine Gruppe von Messungen konstant bleiben, können diese Winkel von Hand eingestellt werden.

#### c) Einkreis-Automaten

Der bekannteste Einkreis-Automat ist das Pulverdiffraktometer, wie es ja seit langem in zahlreichen Ausführungen verwendet wird (Abb. 1). Die automatisch

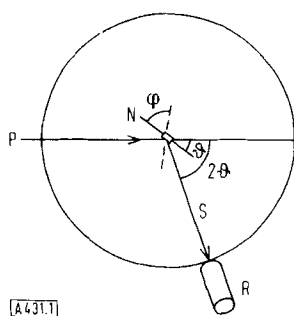


Abb. 1. Pulverdiffraktometer.

Der Glanzwinkel  $\vartheta$  zwischen der Netzebene  $N$  und dem Primärstrahl  $P$  und der Streuwinkel  $2\vartheta$  des Streustrahls  $S$  werden gemeinsam — im Verhältnis 1:2 mechanisch gekoppelt — eingestellt. An einem Einkristall (Braggsches Spektrometer) lassen sich nur die einzelnen Ordnungen einer einzigen Netzebene vermessen. Die Vermessung einer anderen Netzebene (z. B. der gestrichelt gezeichneten Ebene) verlangt ein Schwenken des Kristalles um den Winkel  $\varphi$ .  $R$  = Zählrohr.

eingestellte Koordinate ist der Glanzwinkel  $\vartheta$ . Durch ein 2:1-Getriebe ist das Zählrohr mit dem Kristall gekoppelt; der an der Pulverplatte reflektierte Strahl gelangt damit immer in das Zählrohr. Voraussetzung für Reflexion ist, daß die Netzebenen in der Ebene der Pulverplatte des Gerätes liegen. Da in einem Pulver alle Netzebenen in allen Orientierungen vorhanden sind, ist diese Bedingung für jede Netzebene erfüllt.

Das entsprechende Einkristall-Instrument ist das Braggsche Spektrometer. In Abbildung 1 ist die Orientierung der Netzebene durch die Linie  $N$  angedeutet. Im Gegensatz zum Pul-

verdiffraktometer gestattet dieses Instrument nur die Registrierung der Reflexe der jeweils richtig orientierten Netzebene in ihren verschiedenen Ordnungen. Will man verschiedene Netzebenen messen, so muß man den Kristall jeweils um einen Winkel  $\varphi$  von Hand weiter drehen. Da nach jeder Einstellung nur wenige Reflexe — nämlich die einzelnen Ordnungen einer Netzebene — gemessen werden können, wäre ein solches Gerät als Automat praktisch unbrauchbar; es wurde nur der Vollständigkeit wegen als Grenzfall angeführt.

#### d) Zweikreis-Automaten

Anders ist die Situation, wenn auch die Einstellung um den Winkel  $\varphi$  automatisiert wird. Man gelangt dann zur einfachsten Ausführung eines Zweikreis-Automaten; die Koordinaten sind  $\vartheta$  (damit gekoppelt  $2\vartheta$ ) und  $\varphi$ . Allerdings würde ein solcher Automat nur die Messung der Reflexe einer einzigen Zone — nämlich der Zone, die parallel zur Drehachse des Diffraktometers liegt — gestatten. Es ist aber nicht schwer, einen solchen Automaten für dreidimensionale Messungen auszurüsten (Abb. 2). Dreht man nämlich einen Kristall um eine

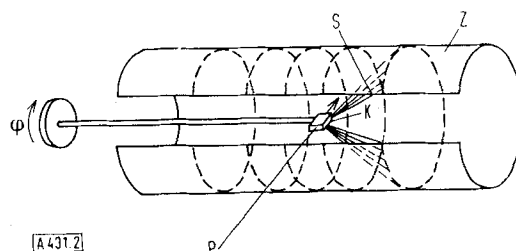


Abb. 2. Prinzip der Drehkristallkamera.

Wird ein Kriställchen  $K$  nach einer Zonenachse einjustiert, so ordnen sich die Streustrahlen  $S$  in Kegeln an, deren Schnitte mit dem herumgelegten Filmzylinder  $Z$  in der Abbildung gestrichelt eingezeichnet sind.  $P$  = Primärstrahl.

Zonenachse, so ordnen sich die Streustrahlen — wie aus dem Prinzip der Drehkristallkamera bekannt ist — in konzentrischen Kegeln an, welche die Reflexe mit den Indices  $(hk0)$ ,  $(hk1)$ ,  $(hk2)$  usw. enthalten. Die Reflexe der Zone mit der Indizierung  $(hk0)$  liegen auf einem Kegel mit dem Öffnungswinkel  $180^\circ$ , also auf einer Kreisscheibe. Ihre Messung hatten wir soeben bei der Diskussion des verallgemeinerten Braggschen Spektrometers an Hand der Abb. 1 besprochen. Man erkennt leicht, daß die Reflexe der höheren Schichtlinien gemessen werden können, wenn man das Zählrohr nach den Mantellinien der Kegel ausrichtet. Die Messung mit einem solchen Zweikordinaten-Automaten erfolgt also in mehreren Stufen. Zuerst orientiert man die Zählrohrachse in den Äquator, mißt nun automatisch alle Reflexe  $(hk0)$ , neigt von Hand das Zählrohr in den nächsten Streukegel, mißt wieder automatisch alle Reflexe  $(hk1)$  und fährt so lange fort, bis man alle erreichbaren Streukegel vermessen hat.

Es empfiehlt sich allerdings, nicht nur die Zählrohrachse, sondern auch den Primärstrahl gegen die Drehachse des Diffraktometers zu neigen (Abb. 3). Beide Schwenkungen erfolgen um den gleichen Winkel; aus diesem Grund wird die entsprechende Schichtlinienjustierung auch Äquinklinations-Justierung genannt. Sie ist schon seit langem bei photographischen Aufnahmen mit dem Weissenberg-Goniometer gebräuchlich. Diese Justierung hat den Vorteil, daß mehr Schichtlinien als bei der Senkrechstellung des Primärstrahles zur Drehachse vermessen werden können. Sie bewirkt ferner, daß alle Reflexe mit einer äquator-ähnlichen Geometrie ver-

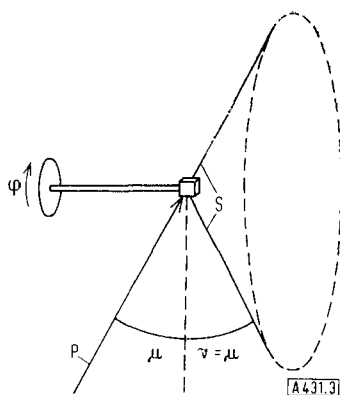


Abb. 3. Äquiinclinations-Justierung.  
Einstrahlwinkel  $\mu$  und Streuwinkel  $\nu$  sind gleich groß.

messen werden, und daß man in einer Schichtebene alle Reflexe erfassen kann, die mit der Strahlung der verwendeten Wellenlänge überhaupt meßbar sind. (Eliminieren des „blinden Fleckes“).

Derartige Zweikreis-Automaten haben den Vorzug einer relativ einfachen Mechanik. Es müssen ja nur zwei koaxiale Lagerungen hoher Präzision für die Einstellung der Winkel  $\varphi$  und  $\chi$  [ $\chi$  entspricht dem  $\varphi$  von (hk0)] vorgesehen werden. Auch die Elektronik ist relativ einfach, da nur die automatische Einstellung zweier Winkelkoordinaten vorgesehen werden muß. Störend ist freilich, daß das Diffraktometer nach relativ kurzer Betriebsdauer von Hand nachgestellt werden muß. Das erschwert den Nachtbetrieb. Man muß bedenken, daß auch ein automatisches Diffraktometer für die dreidimensionale Vermessung eines komplizierten Einkristalles einige Tage benötigt. Die Situation ist nicht ganz die gleiche wie bei den Rechenautomaten, bei denen manuelle Rechenzeiten von Jahren auf Sekunden zusammenschrumpfen. Denn die Meßzeit ist physikalisch durch die Intensität der Röntgenquelle und die Größe des Kriställchens bedingt; sie kann nicht beliebig verkürzt werden [3]. Man kann abschätzen, daß ein Meßautomat etwa dreimal so rasch arbeitet, wie eine gut trainierte technische Assistentin. Berücksichtigt man einen 24-Stunden-Tag des Automaten im Gegensatz zum 8-Stunden-Tag der Assistentin, so gelangt man zu Meßzeitverkürzungen um etwa den Faktor 10.

Der geschilderte Automat gestattet allerdings nicht die gesamte dreidimensionale Vermessung des Kristalls mit einer einzigen Justierung, da man sehr hohe Schichtlinien aus räumlichen Gründen nicht vermessen kann. Schließlich setzt ein nach dem Drehkristall-Prinzip arbeitendes Diffraktometer voraus, daß der Kristall präzise nach einer Kristallachse orientiert wird. Es ist also nötig, daß er vor der Messung sorgfältig justiert wird. Wir werden später sehen, daß Drei- und Vierkreis-Automaten Kristalle auch in beliebiger Justierung vermessen können. Es ist eine Betriebsweise denkbar, in der die Stufen der Justierung und sogar der Bestimmung von Elementarzelle und Raumgruppe dem Automaten überantwortet werden können.

Die automatische Einstellung der Winkel  $\varphi$  und  $\chi$  im Zweikreisdiffraktometer kann auf verschiedene Weise erfolgen: Am einfachsten ist es, den ganzen  $\varphi, \chi$ -Bereich abzutasten und alle auftretenden Reflexe zu registrieren. Einer der ersten Zweikreis-Automaten, das „Jagdgoniometer“ von Bond [4], arbeitet nach diesem Prinzip. Es

[3] Eine weitere Verkürzung ist nur möglich, wenn die Geometrie des Diffraktometers so eingerichtet wird, daß mehrere Reflexe gleichzeitig vermessen werden können. Wegen der Gefahr von Umweg-Anregungen ist ein solches Vorgehen eigentlich verboten. Für Kristalle mit extrem vielen Reflexen (große Proteine, Viruskristalle) werden allerdings derartige „Vielkanal-Diffraktometer“ ernsthaft diskutiert.

[4] W. L. Bond, Acta crystallogr. 8, 741 (1955).

ist eine Kopplung von  $\vartheta$  und  $\varphi$  vorgesehen, die eine Drehung des Kristalls um  $\varphi = 360^\circ$  mit einer Drehung des Zählrohrs um  $\chi = 2^\circ$  verbindet. Das Diffraktometer läuft im „schnellen“ Gang so lange, bis das Zählrohr das Aufblitzen eines Reflexes registriert. Die Steuerelektronik sorgt dann dafür, daß dieser so gefundene Reflex im Langsamgang sorgfältig gemessen wird. Dieses einfache Prinzip ist allerdings, wie schon erwähnt, recht zeitraubend, da das Diffraktometer alle möglichen Stellungen von  $\varphi$  und  $\chi$  nacheinander einnehmen muß. Die auch bei Dreikreis-Automaten übliche direkte automatische Einstellung der Winkel nach einem Lochstreifen oder einer Lochkarte – also die unmittelbare Programmsteuerung, ähnlich wie bei einer digitalen Rechenmaschine – hat sich daher auch bei den Zweikreis-Automaten weitgehend durchgesetzt.

Eine interessante Einstellart wird in einer Variante des Zweikreis-Automaten, dem linearen Diffraktometer [5,6], angewendet (Abb. 4). Diese Einstellart beruht auf einer graphischen Konstruktion der Streurichtungen in

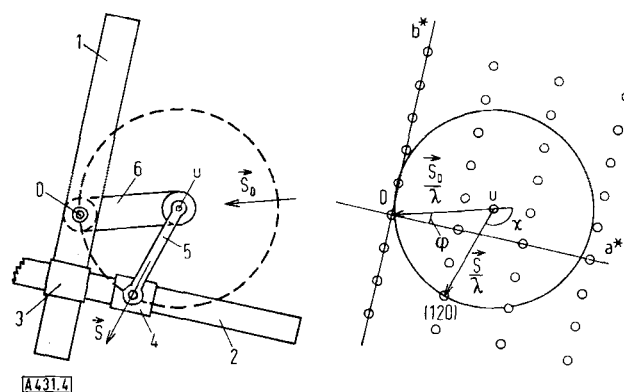


Abb. 4. Prinzip des linearen Diffraktometers.

Die rechte Hälfte der Abbildung zeigt die geometrischen Zusammenhänge, die linke Hälfte ihre mechanische Realisierung. In der gezeichneten Stellung ist gerade die Reflexionsbedingung für den Reflex (120) erfüllt.  $\varphi$  = Verdrehungswinkel des Kriställchens.  
 $\chi$  = Komplementärwinkel des Streustrahls.  
Erläuterung der Ziffern im Text.

einer Schichtlinie eines Kristalles, die schon vor langer Zeit von P. P. Ewald angegeben wurde (Ewaldsche Ausbreitungskugel). Abbildung 4 zeigt auf der rechten Seite das Prinzip dieser Konstruktion. Wie hier nicht näher ausgeführt werden soll, kann man die den einzelnen Netzebenen entsprechenden Beugungsreflexe sehr übersichtlich in einem Gitter, dem reziproken Gitter anordnen [7]. Die Gitterkonstante des reziproken Gitters hängt in einfacher Weise mit den Elementarzellen-Konstanten des untersuchten Kristalls zusammen. Die Reflexe einer Schichtlinie liegen auf einer reziproken Gitterebene. Bei Kenntnis der Elementarzelle des Kristalles und der Drehachse läßt sich eine solche reziproke Gitterebene leicht aufzeichnen [8]. Die kleinen

[5] U. W. Arndt u. D. C. Phillips, Acta crystallogr. 14, 807 (1961).

[6] J. Ladell, N. Spielberg u. K. Lowitzsch, Acta crystallogr. 13, 205 (1960).

[7] Vgl. z. B. P. P. Ewald, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 90, 493 (1935).

[8] Die Dimension der reziproken Gitterkonstanten und der reziproken Wellenlänge  $1/\lambda$  ist eine reziproke Länge; für die Zeichnung muß man daher natürlich eine Umwandlungskonstante (z. B.  $1 \text{ \AA}^{-1} = 20 \text{ cm}$ ) definieren.

Kreise auf Abbildung 4 entsprechen den reziproken Gitterpunkten einer solchen Ebene. Der Pfeil, der mit  $\vec{s}_0/\lambda$  bezeichnet ist, kennzeichnet die Richtung des Primärstrahls. Zur Durchführung der Ewaldschen Konstruktion zeichnet man einen Kreis mit dem Radius  $1/\lambda$ . Am anderen Ende des Primärstrahlenvektors  $\vec{s}_0/\lambda$ , und damit auch an einem Punkt des Kreisumfangs, denkt man sich die Darstellung der reziproken Gitterebene drehbar angebracht. Man erhält nun immer dann Streuung, wenn bei der Drehung der reziproken Gitterebene um 0 einer der reziproken Gitterpunkte den Kreisumfang berührt. Der dazu nötige Drehwinkel  $\varphi$  der Gitterebene ist der Winkel, um den der Kristall gedreht werden muß, um in die reflexfähige Position gebracht zu werden. Die Verbindungslinie zwischen dem Mittelpunkt des Kreises und dem auf der Peripherie des Kreises liegenden reziproken Gitterpunkt gibt die Richtung des Streustrahls. Der ihr entsprechende Vektor ist in der Abbildung 4 mit  $\vec{s}/\lambda$  bezeichnet.

Diese geometrische Konstruktion läßt sich in sehr anschaulicher Weise mechanisieren. Die beiden Hauptkoordinaten der reziproken Gitterebene werden durch zwei Schienen repräsentiert. Die Schiene 1 ist im raumfesten Punkt 0 drehbar angeordnet; Schiene 2 ist an einem Läufer 3 auf Schiene 1 verschiebbar befestigt. Ein Läufer 4 auf dieser zweiten Schiene trägt einen Hebel 5 der Länge  $1/\lambda$ , der mit der Drehachse  $u$  des Kristalles über ein Kugellager verbunden ist. Die Achse des Kristalls dreht sich synchron mit der ersten Schiene. Zur Übertragung der Drehung muß eine Koppelung 6 über Zahnräder, Stahlbandtransmissionen usw. vorgesehen sein. Man verschiebt nun den Läufer 3 mit der zweiten Schiene so lange, bis er in einer reziproken Gitterlinie liegt. Bewegt man den Läufer 4 auf der Schiene 2 langsam von links nach rechts, so dreht diese Parallelagramm-Hebelkombination den Kristall derart, daß nacheinander die Reflexe der auf dieser Gitterlinie angeordneten Netzebenen aufblitzen. Denn wie man beim Vergleich der linken und rechten Hälfte der Abbildung 4 erkennt, wird die Ewaldsche Bedingung bei dieser Bewegung nacheinander für diese Netzebenen erfüllt. Da der Hebelarm 5 immer in Richtung des Streustrahls zeigt, muß man nur auf ihm ein Zählrohr befestigen, um auch das registrierende Meßinstrument in richtiger Orientierung für die Messung zu halten. Sowohl die Bewegung des Läufers 3 mit der Schiene 2 (Einstellung auf

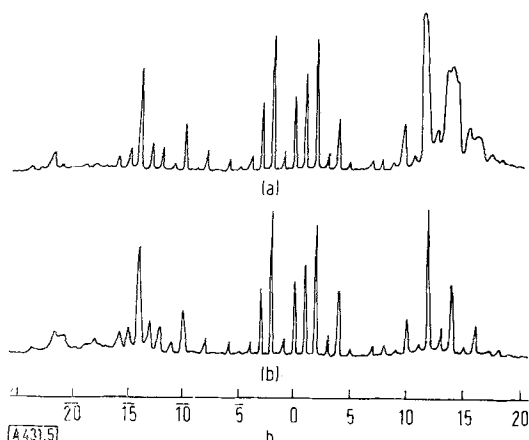


Abb. 5. Zur Abtastung einer reziproken Gittergeraden (Myoglobin) im Arndtschen linearen Diffraktometer (vgl. [5]).

die Gitterlinie), wie die des Läufers 4 mit dem Hebel 5 (Abtastung der Gitterpunkte) kann durch Stellmotoren erfolgen. Abbildung 5 zeigt das Ergebnis des Abtastens einer reziproken Gitterlinie im reziproken Gitter eines Eiweißkristalls. Man erkennt, daß die einzelnen Reflexe wegen der gleichen Abstände der reziproken Gitterpunkte auf der Gitterlinie ebenfalls gleichabständig erscheinen.

Die beschriebene mechanische Anordnung ist im Prinzip ein mechanischer Analogrechner zur Berechnung der Reflexpositionen aus den Elementarzellen des Kristalls. Lineare Diffraktometer sind eigentlich mit der Zielsetzung einer beträchtlichen Reduktion an Steuerelektronik gebaut worden. Diese tritt auch ein, wenn das Gerät ähnlich wie ein Pulverdiffraktometer die Gitterlinien „abtastend registriert“, obgleich die Automatisierung der Verstellung von Gitterlinie zu Gitterlinie einigen Aufwand erfordert.

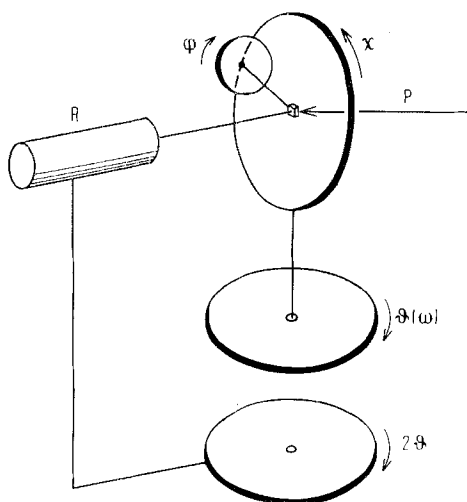
Die Weiterentwicklung hat aber auch bei diesen Geräten zum digitalen Auslösen von Reflex- und Untergrundintensitäten mit Abtastung in engen Winkelbereichen geführt. Die Vereinfachung in der Elektronik besteht eigentlich nur noch darin, daß die vom Programmlochstreifen einstellbaren Winkelregister durch „Gitterkonstantenregister“ ersetzt werden, die vom Bearbeiter eingestellt werden. Dafür muß man andererseits die Komplikation durch den mechanischen Analogrechner und die Beschränkung auf das starre Programm der Messung in aufeinanderfolgenden Gitterlinien in Kauf nehmen, bei einigen Geräten (vgl. [5]) überdies eine beträchtliche Reduktion des registrierbaren Reflexbereiches wegen des Analogrechners.

#### e) Drei- und Vierkreis-Automaten

Im Prinzip läßt sich jeder Zweikreis-Automat in einen Dreikreis-Automaten umwandeln, wenn man die Schwenkung von Primärstrahl und Zählrohr zur Drehachse des Diffraktometers automatisch steuert. Ein französisches Gerät arbeitet nach diesem Prinzip [9]. Im allgemeinen benutzt man aber eine Geometrie, die sich vom Pulverdiffraktometer ableitet und die erstmalig von *T. C. Furnas* und *D. Harker* in einem handbetriebenen Diffraktometer angewendet wurde [10]. Im Pulverdiffraktometer (vgl. Abb. 1) werden Netzebenen vermessen, die parallel zur Ebene der Pulverplatte orientiert sind. Will man einen Kristall in einer Geometrie analog der des Pulverdiffraktometers vermessen, so muß man nur nacheinander alle Netzebenen des Kristalls in diese Ebene hineindrehen. Aus geometrischen Überlegungen folgt, daß dies durch Verdrehen des Kristalls nach zwei Winkelkoordinaten möglich sein muß. Abbildung 6 zeigt das Prinzip des Geräts. Die beiden unteren, liegenden Kreise kennzeichnen den  $\vartheta$ - und den  $2\vartheta$ -Kreis des Pulverdiffraktometers. Die Verdrehungen des Kristalls werden in einer Art Kardanschen Aufhängung vorgenommen, die aus dem Vertikalkreis  $\chi$  und dem dazu senkrechten Kreis  $\varphi$  aufgebaut ist. In der Kristallographie werden diese Vorrichtungen Eulerwiegen genannt. Der Dreikreis-Automat benötigt drei Stellmotoren. Zwei Motoren drehen  $\varphi$  und  $\chi$  und bringen damit die Netzebene des Kristalls in die Drehachse des Pulverdiffraktometers. Der dritte Motor betätigt die  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Spindel des Pulverdiffraktometers (symmetrische Stellung). Aus mehr sekundären Gründen hat es sich eingebürgert,  $\vartheta$ - und  $2\vartheta$ -Kreis entkoppelbar voneinander auszuführen oder noch einen dritten Winkelkreis konzentrisch zu den ge-

[9] *J. Clastre*, Acta crystallogr. 13, 986 (1960).

[10] *T. C. Furnas* u. *D. Harker*, Rev. sci. Instr. 26, 446 (1955).



A 437.6

Abb. 6. Prinzip des Eulerwiegen-Diffraktometers.

Eine „Kardansche Aufhängung“ mit den Winkelkreisen  $\varphi$  und  $\chi$  bringt das Kriställchen in verschiedene räumliche Orientierungen. Durch den  $\vartheta(\omega)$ -Kreis (Äquatorkreis) kann das Kriställchen zusätzlich gegen den Primärstrahl P in der Äquatorebene des Instruments verschwenkt werden. Ebenfalls in der Äquatorebene angeordnet ist der koaxiale  $2\vartheta$ -Kreis, der das Zählrohr R trägt. Bei Messung in symmetrischer Stellung (Dreikreisbetrieb) wird durch die Kreise  $\varphi$  und  $\chi$  die Netzebenen-Normale in die Äquatorebene und in die Ebene des  $\chi$ -Kreises eingestellt. Die Netzebene erhält damit die gleiche Orientierung wie die zur Reflexion gelangenden Netzebenen eines Pulverdiffraktometers. Wie in einem Pulverdiffraktometer können daher die Kreise  $\vartheta$  und  $2\vartheta$  im Verhältnis 1:2 mechanisch gekoppelt werden (vgl. Abb. 1). In der unsymmetrischen Stellung (Vierkreisbetrieb) wird die Netzebene zwar in die Äquatorebene, aber nicht in die  $\chi$ -Ebene eingestellt. Der Winkel  $(\omega)$  des  $\vartheta$ -Kreises unterscheidet sich daher vom Streuwinkel  $2\vartheta$ .

koppelten  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Kreisen ( $\omega$ -Kreis) vorzusehen (Vierkreis-Instrumente). Bei Geräten mit Eulerwiegen, die zur Vereinfachung der mechanischen Konstruktion den  $\chi$ -Kreis als geschlossenen, exzentrisch angeordneten Ring vorsehen [11, 12], ist diese Entkopplung nötig, um ernsthafte Einschränkungen in der Zahl der vermeßbaren Reflexe wegen Abschattung zu vermeiden. Bei Geräten, in denen der  $\chi$ -Kreis als offener Sektor ausgeführt wird, wäre die unabhängige Einstellung nach vier Winkelkoordinaten an sich überflüssig, da keine Abschattungen in gekoppelter Stellung auftreten können. Der Einbau ist aber hier von Vorteil, da der Einstellung nach vier Kreisen eine zusätzliche Drehung um die Netzebenen-Normale entspricht, die für manche Meßprobleme (Umweg-Anregung, Absorption) nützlich sein kann.

Die Einstellung der Drei- und Vierkreis-Automaten erfolgt durchwegs über Programmsteuerung. Mit geeigneten Programmen kann man jede nur denkbare Messung am Kristallreflex oder am Streuuntergrund durchführen. Es ist möglich, den Meßautomaten mit Digitalrechnern direkt zu koppeln. Die außerordentliche Flexibilität des Eulerwiegen-Diffraktometers läßt diese Kopplung auch sinnvoll erscheinen.

Wie schon erwähnt, ist es z. B. möglich, einen unorientierten Kristall in das Diffraktometer einzusetzen. In einem kleinen Bereich des reziproken Raumes werden alle in diesem Raumelement auftretenden Kristallreflexe registriert. Die angekoppelte Rechenmaschine bestimmt aus den Winkelkoordinaten der registrierten Reflexe Elementarzelle und Orientierung des Kristalls. Sie rechnet ferner ein Programm, wel-

ches die Bestimmung der Hauptachsenreflexe bis zu hohen Beugungswinkeln ermöglicht. Diese Messung liefert die Grundlage für die Berechnung genauer Gitterkonstanten. Mit Hilfe dieser Daten ermittelt die Rechenmaschine ein Programm, welches die Messung von Reflexen gestattet, die Auslöschungen zeigen könnten. Das Fehlen oder das Vorhandensein von solchen Reflexen gibt der Rechenmaschine die nötige Information zur Bestimmung der möglichen Raumgruppen. Schließlich produziert die Rechenmaschine einen Lochstreifen, der die Winkelwerte aller Reflexe für den unorientiert eingesetzten Kristall enthält. Nun kann die Rechenmaschine vom Automaten entkoppelt werden. Im normalen „Off-Line-Betrieb“ bestimmt der Meßautomat nach dem Lochstreifen die Intensitäten aller Röntgenreflexe des Kristalls. Allerdings wurde dieses soeben skizzierte Meßschema anscheinend noch nicht verwirklicht, doch besteht kein Grund, warum es nicht arbeiten sollte. Wegen des großen Aufwands einer eigenen Rechenmaschine wird man allerdings auch in Zukunft vorzugsweise mit Kristallen bekannter Geometrie und Orientierung arbeiten, für welche man extern an irgendwelchen Rechenmaschinen Meßprogramme vorbereiten kann.

Die mechanische Konstruktion von Drei- und Vierkreis-Automaten ist schwieriger als die von Zweikreis-Automaten, da bis zu vier automatisch einstellbare Kreise vorzusehen sind, die sich alle genau in einem Punkt schneiden müssen. Gerade bei automatischen Geräten, die Tag und Nacht ununterbrochen arbeiten müssen, werden an Präzision und Stabilität der mechanischen Konstruktion außerordentlich hohe Anforderungen gestellt. Durch Spezialausführung der Lagerungen und Federverspannung der Schneckenantriebe muß jedes Spiel in den Antriebselementen vermieden werden. Es empfiehlt sich, die Diffraktometer in thermostatisierten Räumen aufzustellen, um sowohl den Einfluß der Temperatur auf die Gitterkonstanten, wie den Einfluß von Temperaturgradienten auf die Mechanik zu eliminieren. Zwei- bis Vierkreisautomaten wurden in verschiedenen Laboratorien entwickelt (vgl. z. B. [13]); neuerdings werden Geräte dieser Art bereits kommerziell angeboten.

In unserem Institut wurde vor einigen Jahren mit dem Bau von Drei- und Vierkreis-Automaten begonnen. Unser erstes Gerät [14, 15] enthält einen vollen, zentrisch angeordneten  $\chi$ -Kreis und wird durch eine Röhren-Relais-Elektronik gesteuert. Durch einen mechanischen Kunstgriff wird die Zahl der Stellmotoren auf zwei reduziert: Die  $\varphi$ -Einstellung erfolgt über den Antrieb der (2:1 gekoppelten)  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Kreise. Um diese Einstellung vorzunehmen, wird der  $\varphi$ -Kreis mit dem  $\vartheta$ -Kreis durch eine vom Programm einschaltbare magnetische Kuppelung verbunden. Die Winkel werden nach einem der dafür gebräuchlichsten Verfahren, der „Impulszählmethode“ eingestellt. Eine mit dem Antriebsmotor gekoppelte Lochscheibe vermittelt alle Hundertstel Grad Lichtimpulse, welche in einem elektrischen Zähler gezählt werden. Ein Winkelbereich von z. B.  $14,56^\circ$  entspricht also 1456 Impulsen. Nach Erreichen dieser Impulszahl gibt der Zähler einen „Stoppimpuls“, der den Antriebsmotor stillsetzt.

Auf Grund der Erfahrungen mit diesem Gerät wurde zunächst ein neues, vielfach verbessertes mechanisches Diffraktometer entworfen (vgl. Abb. 7). Später wurde die Elektronik weiter entwickelt und auf gedruckte Transistorschaltungen umgestellt. Schließlich haben wir erstmals in einem automatischen Diffraktometer eine Meßfehlerprüfautomatik eingebaut, welche eine stän-

[11] U. W. Arndt u. B. T. M. Willis, Rev. sci. Instr. 34, 224 (1963).

[12] W. A. Wooster u. A. M. Wooster, J. sci. Instr. 39, 103 (1962).

[13] S. C. Abrahams, Chem. Engng. News 41, Nr. 22, 108 (1963).

[14] W. Hoppe u. E. Berkl, Acta crystallogr. 13, 989 (1960).

[15] W. Hoppe u. E. Berkl, Z. angew. Physik 14, 434 (1962).

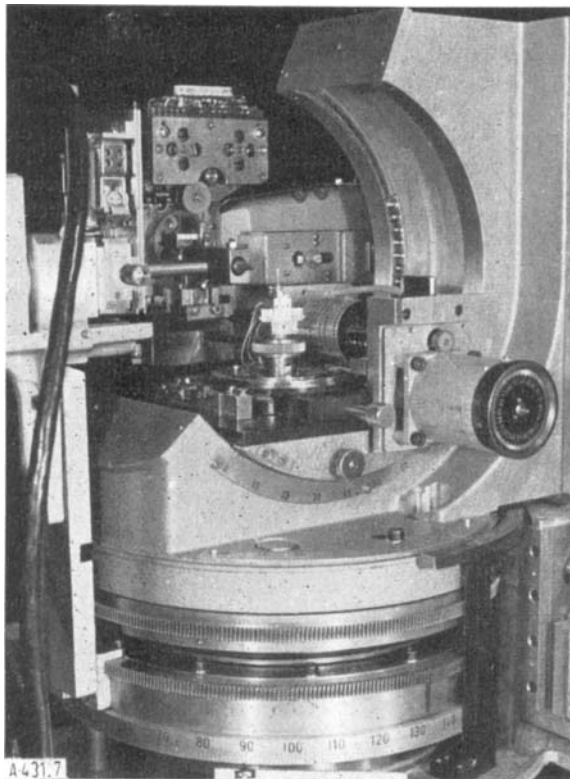


Abb. 7. Ansicht des neuen Münchener Einkristalldiffraktometers.

dige Überprüfung der registrierten Daten auf Justier- und Gitterkonstantenfehler durchführt (vgl. auch Tabelle 1). Der Automat wird im folgenden etwas ausführlicher beschrieben, um an diesem Beispiel zu zeigen, welche Punkte bei Entwurf und Benutzung derartiger Geräte besonders zu beachten sind.

Auf die besondere Bedeutung der mechanischen Stabilität und Präzision wurde bereits hingewiesen; eine ausreichende Präzision läßt sich nur aufrechterhalten, wenn keine plastischen oder elastischen Verformungen auftreten können. Abbildung 8 zeigt, wie diese Gesichtspunkte bei der Konstruktion der  $\vartheta$ - und  $2\vartheta$ -Lagerung berücksichtigt wurden. Der Tragkörper des Diffraktometers ist ein an der Oberfläche sehr genau eben geschliffener Zylinder 1, auf welchem ein axiales Rollen-

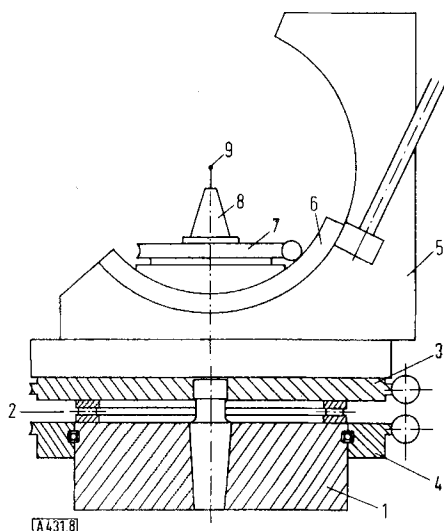


Abb. 8. Mechanischer Grundaufbau des neuen Münchener Einkristalldiffraktometers. Erläuterung der Ziffern im Text.

lager 2 (Nadellager) mit großem Durchmesser aufgesetzt ist. Der  $\vartheta$ -Kreis ist als ebener Teller 3 ausgebildet, der auf diesem Axiallager läuft und durch ein radiales Zapfenlager zentriert wird. Der Schlag des Axiallagers ist sehr gering, da Rollen und Laufflächen sehr genau geschliffen werden können. Andererseits wird das Gewicht des  $\vartheta$ -Tellerbaus (Eulerwiege und Zubehör) über das breitbasige Axiallager unmittelbar auf den zylindrischen Tragkörper 1 übertragen, wobei eine zusätzliche (nicht gezeichnete) Federrollenentlastung dafür sorgt, daß die Kräfte symmetrisch zur  $\vartheta$ -Achse verteilt werden. Die  $2\vartheta$ -Lagerung – an die geringere Ansprüche gestellt werden können, da sie keine weiteren zu zentrierenden Kreise trägt – ist ein Ringlager 4. Wieder aus Gründen der Stabilität und Präzision wurde der vertikale  $\chi$ -Kreis (vgl. Abb. 6) nicht mehr als Vollkreis ausgebildet. Ein offener Kreis 5 kann ohne Gefahr von Reflexabschattungen sehr steif gebaut werden. Die gleichzeitig damit mögliche symmetrische Vermessung (vgl. Abb. 6) aller Reflexe hat nicht nur den Vorteil einer einheitlichen Organisation der Rechenvorbereitung, sondern führt, wie hier nicht gezeigt werden kann, u. a. auch zu einer Verkleinerung der Absorption für Reflexe nadelförmiger, parallel zur  $\varphi$ -Achse justierter Kristalle. Der  $\vartheta$ -Kreis und der  $2\vartheta$ -Kreis sind im Instrument durch eine magnetische Kupplung im Verhältnis 1:2 gekoppelt. Nach der über das Programm steuerbaren Entkopplung der beiden Kreise kann der  $\vartheta$ -Teller (Winkel  $\omega$ ) gesondert automatisch eingestellt werden (Vierkreisbetrieb, vgl. Abb. 6). Auf dem Läufer 6 des  $\chi$ -Kreises ist der  $\varphi$ -Teller 7 befestigt, der ebenfalls über einen Schneckentrieb eingestellt wird. Der  $\varphi$ -Teller trägt den Goniometerkopf 8 mit den Kriställchen 9. Es sind drei Antriebsmotoren vorgesehen [ $\varphi$ ,  $\chi$ ,  $\vartheta$ - $2\vartheta(\omega)$ ]. Um kurze Einstellzeiten bei Schonung der Schneckenantriebe der einzelnen Kreise zu erhalten, laufen die Antriebsmotoren gleichzeitig. Die Einstellwinkel werden elektrisch kontrolliert, eventuelle kleine Winkelfehler werden automatisch korrigiert (Winkeleinstellgenauigkeit  $0,01^\circ$ , bei  $2\vartheta$  entsprechend  $0,02^\circ$ ).

Von großer Bedeutung für die Verwendung eines „Meßroboters“ ist die Logik des Meßprogramms. Man unterscheidet hier zwischen den im Automaten eingebauten „inneren Meßprogrammen“ und dem durch den Lochstreifen eingegebenen „äußeren Meßprogramm“. Die inneren Meßprogramme führen nach Eingabe von charakteristischen Daten durch den Lochstreifen die Messung eines Reflexes selbständig durch. Man kann innere Meßprogramme vermeiden, wenn man den Ablauf einer Messung in Elementarschritte zerlegt und jeden dieser Schritte durch das „äußere Meßprogramm“ kommandiert. Dieses Verfahren scheint zunächst sehr flexibel zu sein; seine allzu konsequente Durchführung kann allerdings gewisse Nachteile bewirken: das neue Programm wird durch ständig sich wiederholende Operationen umständlich und lang. Außerdem können innere Programme manchmal Entscheidungen treffen, die durch ein äußeres Programm schwer eingeführt werden können, da sie vor der Messung noch unbestimmt sind. Ein charakteristisches Beispiel ist die Meßzeit eines Reflexes. Die Intensität der Röntgenreflexe variiert in einem sehr weiten Bereich. Es ist daher wünschenswert, die den

Meßfehler bestimmende Meßzeit der zu erwartenden Intensität anzupassen. Durch ein äußeres Programm kann die Meßzeit nur sinnvoll eingegeben werden, wenn der Intensitätsverlauf bereits bekannt ist. Bei der großen Zahl von Reflexen wäre aber selbst eine sehr rohe Vorschätzung (z. B. aus photographischen Aufnahmen) sehr mühsam und langwierig. Ein inneres Programm kann aber so gestaltet werden, daß zunächst eine ungenaue Intensitätsmessung vorgenommen wird; das innere Programm übernimmt diese Entscheidung und legt die Meßzeit nach dem gewünschten statistischen Fehler der Messung und mit Berücksichtigung einer von außen einstellbaren maximalen Meßzeit fest. Innere Programme mit Meßzeitentscheidung wurden erstmalig in unseren Automaten verwendet.

Ein inneres Meßprogramm wird immer einen festen Ablauf von „Meßschritten“ umfassen. So ist es z. B. erforderlich, nicht nur den Reflex, sondern auch den benachbarten Untergrund (vgl. Abb. 9) zu messen. Dieser wird durch nicht-monochromatische Strahlung einerseits und inkohärente Strahlung (Compton-Streuung, thermische Streuung) andererseits hervorgerufen. Da der Untergrund auf beiden Seiten des Reflexes nicht gleich ist, sind mindestens zwei Untergrundmessungen erforderlich. Zur Verminderung des Untergrunds kann die Monochromasie der Röhre durch Diskriminierung der Impulse nach Impulshöhe und durch Filter und Differenzfilter verbessert werden. Kristallmonochromatoren in Verbindung mit einem Diskriminator (zur Ausschaltung der  $\lambda/2$ -Reflexion) liefern streng monochromatische Strahlung. Leider bilden ebene Monochromatoren den meist inhomogenen Brennfleck der Röhre im Strahlenquerschnitt ab; sie erzeugen daher ein ungleichmäßiges Primärstrahlplateau an der Stelle des Kriställchens. Das kann systematische Fehler in der Intensitätsmessung bewirken. Keine Ansprüche an die Gleichmäßigkeit des Brennfleckes stellt das Abtastverfahren mit gefilterter Primärstrahlung oder mit ge-

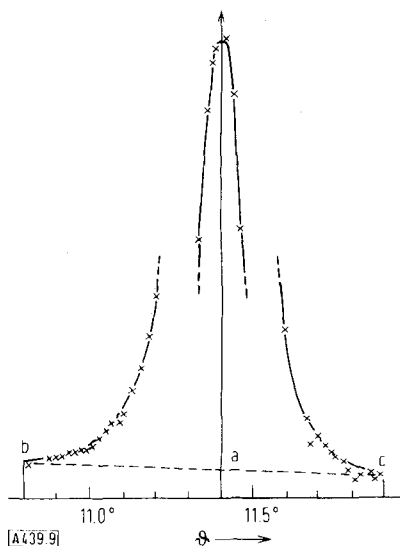


Abb. 9. Differentielle Reflexionskurve von basischem Berylliumacetat, Ebene (004)  $\theta = 11,4^\circ$ .

Messung  $\theta-2\theta$  gekoppelt, Schrittweite  $0,02^\circ$ . a = Maximum der Reflexionskurve. Den Ordinaten entsprechen Impulszahlen, gemessen während einer konstanten Zeit  $\Delta t$ , integriert über das Winkelinkrement  $0,02^\circ$ . Diese Ordinaten werden digital ausgegeben.

„Fünfpunktmessung“:

1. Integral über die Reflexionskurve von a nach b.
2. Untergrundmessung an der Stelle b der Reflexionskurve.
3. Integral der Reflexionskurve b nach c.
4. Untergrundmessung an der Stelle c.
5. Integral der Reflexionskurve von c nach a.

Das Verhältnis der Messungen 1 und 5 gibt ein Maß für die Zentrierung der Reflexionskurve.

krümmtem Monochromatorkristall. Es wird ein Primärstrahl geringer Winkeldivergenz ausgeblendet. Der Kristall wird bei der Messung langsam durch seinen Reflexbereich gedreht. Das innere oder äußere Meßprogramm muß daher zusätzlich die Winkel steuern, um welche der Kristall während der Messung zu schwenken ist (vgl. Abb. 6).

Dieser kurze Exkurs in einige physikalische Probleme der Messung zeigt, daß die innere Organisation eines Automaten sorgfältig überlegt werden muß, wenn sie der Vielfalt der möglichen Meßverfahren gerecht werden soll. In unserem Automaten wurde ein in Elementarschritte zerlegbares äußeres Programm mit einer Reihe miteinander mischbarer innerer Programme kombiniert, welche die Anwendung aller skizzierten Verfahren gestatten. Es würde zu weit führen, die Struktur des Programmsystems im einzelnen darzulegen; nur die bereits neuartige Selbstkontrolle auf Meßfehler soll wegen ihres allgemeinen Interesses noch beschrieben werden. Eine Messung zeigt keine Fehler, wenn

1. der Kristall zur Vermessung geeignet ist und das Meßverfahren korrekt angewendet wird

2. die Primärstrahlintensität konstant und die Meßelektronik stabil sind

3a) der Reflex in der Mitte der Zählrohröffnungsblende sitzt und

3b) bei den Abtastverfahren das Maximum der Reflexkurve an der korrekten Stelle zwischen beiden Untergrundmessungen liegt.

Für die Erfüllung von Punkt 1. muß der Experimentator (durch sorgfältige photographische Aufnahmen vor der Messung im Diffraktometer, durch Wahl geeigneter, der Kristallgröße angepaßter Blenden usw.) sorgen. Punkt 2. verlangt eine entsprechend stabile Röntgenquelle und Meßelektronik; die gefährlichen und technisch besonders schwer zu eliminierenden langzeitlichen Schwankungen können durch regelmäßig wiederholte Messungen von Referenzreflexen kontrolliert und eventuell durch Interpolation unschädlich gemacht werden. Punkt 3a) wird in unserem Diffraktometer kontrolliert, indem an einem Reflex die Messung dreimal durchgeführt wird, wobei in der zweiten Messung die rechte Hälfte der Zählrohröffnung, in der dritten Messung die untere Hälfte der Zählrohröffnung durch vom Programm aufrufbare Blenden abgedeckt werden. Die Differenz zwischen zweiter und erster Messung muß der zweiten Messung, die Differenz zwischen dritter und erster Messung muß der dritten Messung gleich sein, wenn der Reflex in der Zählrohröffnung zentriert ist („automatisches Fadenkreuz“). Aus Abweichungen kann die auswertende Rechenmaschine auf die Größe einer Dezentrierung schließen. Da diese Kontrolle dreifache Meßzeit erfordert, wird sie – vom äußeren Programm gesteuert – nur an einem Teil der Reflexe durchgeführt. Eine Kontrolle nach 3b) kann durch Überprüfung der Gestalt der Reflexkurve erfolgen. Im differentiellen Meßprogramm unseres Automaten werden die Ordinaten der Reflexkurve in beliebigen Winkelinkrementen digital ausgegeben. Die Rechenmaschine kann aus dem so ermittelten und im Lochstreifen gespeicherten Reflexprofil die Lage des Maximums errechnen. Auf geringerer Lochstreifenlänge ist diese Kontrolle nach dem von uns eingeführten „Fünfpunkteverfahren“ möglich. Neben



drei Werten für Reflexintensität und Untergrund rechts und links vom Reflex werden zusätzlich die Reflexintensitäten rechts und links vom eingestellten Glanzwinkel gemessen (vgl. Abb. 9) und ausgegeben. Aus dem Verhältnis dieser beiden Werte ermittelt die Rechenmaschine eine etwaige Verschiebung der Reflexkurve. Diese Art der Messung benötigt keine zusätzliche Meßzeit, da die drei Reflexmessungen für die Auswertung zusammengezählt werden können; die Summe bestimmt den statistischen Fehler der Gesamtmessung.

#### f) Schlußbemerkung

In der Einleitung wurde darauf hingewiesen, daß die in der Kristallstrukturanalyse jetzt beginnende experimentelle Automatisierung ihre Parallelen in anderen automatisierten physikalisch-chemischen Meßmethoden (Infrarotanalyse, Gaschromatographie, Amino-

säureanalyse) findet. Die nähere Diskussion hat allerdings gezeigt, daß doch einige strukturelle Unterschiede auftreten. Der eine ist die Digitalisierung des Meßproblems, der andere die relativ komplizierte logische Struktur der Meßprogramme. Man ist daher geneigt, Parallelen eher in den komplizierten Steuer- und Regelungsproblemen einer automatischen Fabrik, als in den bekannten registrierenden Meßverfahren der Physik und Chemie zu suchen. Diese Verwandtschaft wird noch ausgeprägter, wenn man den direkt vom Rechenautomaten gesteuerten Röntgenmeßautomaten betrachtet; man kann vom vielleicht ersten „Prozeßrechenverfahren“ in der Meßtechnik sprechen. Es sind zweifellos die große Menge an zu messender Information einerseits und die Abhängigkeit der Meßdaten von mehreren Koordinaten andererseits, welche diese Entwicklung notwendig gemacht haben.

Eingegangen am 26. Oktober 1964 [A 431]

## Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie IV

### Isonitril-Synthesen

VON PRIV.-DOZ. DR. I. UGI, DR. U. FETZER, DR. U. EHOLZER, DR. H. KNUPFER UND DR. K. OFFERMANN

WISSENSCHAFTLICHES HAUPTLABORATORIUM  
DER FARBENFABRIKEN BAYER AG., LEVERKUSEN

*Unter den vielen bekannten Bildungsweisen von Isonitrilen blieben die vor rund hundert Jahren entdeckten klassischen Isonitril-Synthesen nach Gautier und Hofmann bis vor kurzem der einzige präparative Zugang zu Isonitrilen. Beide Methoden sind nicht allgemein anwendbar und nur in Ausnahmefällen ergiebig. Neuerdings sind Isonitrile durch Wasserabspaltung aus N-monosubstituierten Formamiden bequem erhältlich; als Mittel zur Wasserabspaltung dienen Acylhalogenide in Gegenwart von Basen. Die Wasserabspaltung mit Phosgen und tertiären Aminen zeichnet sich dabei durch einen besonders weiten Anwendungsbereich aus. In der Regel ist dies nach Ausbeute und Arbeitsaufwand die günstigste Methode, vor allem für die Darstellung größerer Mengen (> 1 Mol) von Isonitrilen.*

1. Einleitung
2. Die Alkylierung von Cyaniden
3. Primäre Amine als Reaktionspartner von Dichlorcarben
4.  $\alpha$ -Eliminierungen aus Ameisensäure-Derivaten primärer Amine

5. Redox-Reaktionen
6. Beckmann-Umlagerungen zweiter Art
7. Ringöffnungsreaktionen von Heterocyclen
8. Ringschluß-Reaktionen von  $\alpha$ -Halogenacyl-aminen mit anschließender  $\alpha$ -Cycloeliminiierung

#### 1. Einleitung

Seit der Entdeckung der Isonitrile durch *Gautier* [1–1d] und *Hofmann* [2–2b] sind rund hundert Jahre vergangen [3].

Obwohl zeitweise grundlegende Probleme der organischen Chemie wie das Isomerieproblem [1–4] und

die Frage, ob Kohlenstoff auch zweiwertig auftreten kann [5–9], zum Studium der Isonitrile anregen, ist ihre Chemie, ungeachtet ihrer vielseitigen Reaktionsfähigkeit, recht wenig untersucht worden.

Das relativ geringe Publikationsvolumen [3] ist vornehmlich darauf zurückzuführen, daß erst seit wenigen

[1] *A. Gautier*, Liebigs Ann. Chem. 142, 289 (1867).

[1a] *A. Gautier*, Liebigs Ann. Chem. 146, 119 (1868).

[1b] *A. Gautier*, Liebigs Ann. Chem. 149, 29, 155 (1869).

[1c] *A. Gautier*, Liebigs Ann. Chem. 151, 239 (1869).

[1d] *A. Gautier*, Ann. Chimie (4), 17, 103, 203 (1869).

[2] *A. W. Hofmann*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 65, 484 (1867).

[2a] *A. W. Hofmann*, Liebigs Ann. Chem. 144, 114 (1867).

[2b] *A. W. Hofmann*, Liebigs Ann. Chem. 146, 107 (1868).