

UNTERSUCHUNGEN ZUR VERWENDUNG VON
Cu-K_β-STRAHLUNG IN
RÖNTGENDIFFRAKTOMETRISCHEN MESSUNGEN
SOWIE
BEITRÄGE ZUR CHEMIE HETEROATOMARER
ZINN-BISMUT-ANIONEN



DISSERTATION

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Fakultät Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Tobias Maximilian Mayr

Regensburg 2018

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus den Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Tobias Mayr

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom September 2015 bis März 2018 am Institut für Anorganische Chemie an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. N. Korber.

Promotionsgesuch Juni 2018

Promotion 26.7.2018

Prüfungsausschuss

Vorsitz:	Apl. Prof. Dr. Rainer Müller
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Nikolaus Korber
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Arno Pfitzner
Dritter Prüfer:	Prof. Dr. Oliver Tepner

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen Dank all jenen aussprechen, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn Prof. Dr. Nikolaus Korber
- Herrn Prof. Dr. Oliver Tepner
- Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner
- Herrn Dr. Michael Bodensteiner
- Frau Dr. Stefanie Gärtner
- Herrn Dr. Tobias Grassl
- den Arbeitsgruppenkollegen/-innen: Corinna, Marina und Josef
- dem Team in der Didaktik, insbesondere Markus und Lars
- Rigaku Oxford Diffraction, im Besonderen Herrn Dr. Mathias Meyer
- den Herren Dr. Horst Puschmann und Dr. Oleg Dolomanov von OlexSys
- Herrn Dr. Marc Schlosser
- Herrn Dr. Christoph Vitzthumecker

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Datenanalyse zur Messung mit Cu-K_α, Cu-K_β und Mo-K_α	3
2.1 Grundlagen der Röntgenbeugung	3
2.1.1 Erzeugung von Röntgenstrahlung	3
2.1.2 Wechselwirkungen von Röntgenstrahlen und Atomen	5
2.1.3 Analyse der Wechselwirkungseffekte	11
2.1.4 Diskussion	39
2.2 Datengewinnung und -verarbeitung	41
2.3 Gerätetechnik	45
2.3.1 Einkristalldiffraktometer	45
2.3.2 Aufbau der verwendeten Einkristall-Diffraktometer	45
2.3.3 Monochromatisierung	46
2.3.4 Detektortechnik	48
2.3.5 Installation der Cu-K _β -Optik	49
2.3.6 Pulverdiffraktometer	52
2.3.7 Präparation der Kristalle	52
2.4 Vergleichbarkeit der Experimente	53
2.4.1 Diskussion	58
2.5 Vergleichsmessungen	60
2.5.1 Wellenlängeneigenschaften	60
2.5.2 Gütefaktoren des Messdatensatzes	64
2.5.3 Gütefaktoren der Strukturlösung und -verfeinerung	66
2.5.4 Testkristalle	68
2.5.5 Diskussion	129
2.5.6 Pulverdiffraktometrische Messungen mit Cu-K _α und -K _β -Strahlung an SuperNova-Diffraktometern	137
2.5.7 Weitere Anwendungen für Cu-K _β -Strahlung	141
2.6 Zusammenfassung und Ausblick	147

3 Chemie heteroatomarer Zinn-Bismut-Anionen	153
3.1 Apparative und analytische Methoden	153
3.1.1 Schutzgas-/Vakuumanlage	153
3.1.2 Probengewinnung	154
3.1.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse	154
3.2 Synthesemethoden	155
3.2.1 Synthese der festen Edukte	155
3.2.2 Umsetzungen in flüssigem Ammoniak	157
3.3 Diskussion und Ergebnisse	157
3.3.1 Zinnbismutid-Festkörperphasen	157
3.3.2 Zinn-Bismut-Verbindungen	171
3.3.3 Zinn-Verbindungen	179
3.3.4 Nebenprodukte	183
Literaturverzeichnis	196
Abbildungsverzeichnis	205
Tabellenverzeichnis	210
Inhalt des beigefügten Datenträgers	213

Abkürzungen und Definitionen

IUCr	International Union of Crystallography
NIST	National Institute of Science and Technology
XCOM	NIST-Datenbank von Photonenwechselwirkungsquerschnitten
Int. Tables	International Tables for Crystallography Vol. C: Mathematical, physical and chemical tables
ROD	Rigaku Oxford Diffraction
HPAD	Hybrid Pixel Array Detector
ADP	anisotropic displacement factor
NPD	non positive definite
least squares	Methode der kleinsten Quadrate
unabhängige Reflexe	Reflexe, die „als „asymmetrische Einheit“ des reziproken Gitters die vollständige Beugungsinformation eines Kristalls tragen“ ^[1]
runlist	Ergebnis der Strategieplanung einer Messung, Messreihenfolge
leverage	Einfluss bzw. Hebelwirkung
THF	Tetrahydrofuran
[2.2.2]crypt	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]-hexacosan
18K6, 18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
DB-18K6	1,4,7,14,17,20-Hexaoxa[7.7]orthocyclophan

1 Einleitung

Diese Arbeit gliedert sich in zwei Teile: Der erste Teil widmet sich einem gerätetechnischem Aspekt der Einkristallröntgenstrukturanalyse: Die bisher nicht für Strukturaufklärung verwendbare charakteristische Röntgenstrahlung Cu-K β konnte durch die freundliche Leihgabe einer Cu-K β -Röntgenoptik der Firma Rigaku Oxford Diffraction (ROD) auf den vorhandenen SuperNova-Diffraktometern installiert und eingestellt werden. Bisher wurde bei Kupferröntgenröhren fast^[2] ausschließlich Cu-K α -Strahlung verwendet, der dabei störende Anteil an Cu-K β -Strahlung wurde mithilfe von Graphit-Einkristallen oder durch moderne Röntgen-Spiegel-optiken gefiltert. Durch die spezielle Röntgenoptik konnten nun erstmals, neben Cu-K α und Mo-K α , Einkristallstrukturanalysen mit Cu-K β durchgeführt und mit den vorher genannten Standardwellenlängen verglichen werden^[3]. Um das Thema möglichst vollständig zu erfassen wurden dabei nicht nur Vergleichsmessungen durchgeführt, sondern auch verfügbare Daten zur Wechselwirkung von Röntgenstrahlen und Atomhüllen analysiert, um die Messdaten auch zielgerichtet auf theoretisch beobachtbare Effekte testen zu können. Die Suche selbst wurde so strukturiert, dass mithilfe datenanalytischer Methoden eine weitgehend automatische Auswertung und Aufbereitung der Daten stattfinden konnte. Hierbei wurden graphische Methoden der explorativen Datenanalyse^[4] und des „data mining“^[5,6] verwendet, mit dem Ziel, große Datenmengen in kurzer Zeit mithilfe intuitiv erfassbarer Plots vergleichen und auswerten zu können.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit neuen Verbindungen, die im Rahmen der Chemie von Zinn-Bismut-Zintl-Ionen und -Phasen gewonnen werden konnten. Seit der Entdeckung der später durch Zintl charakterisierten Ionen^[7] in farbigen Lösungen durch Joannis 1891^[8] konnten durch Verwendung von Komplexierungsmitteln wie Kronenethern und Kryptanden und unterschiedlichen Lösungsmitteln wie NH₃, Ethylendiamin und Dimethylformamid vielfältige neue Zintl-Ionverbindungen erhalten werden: Beginnend mit Untersuchungen zur Reaktivität von homoatomaren Clustern, die u.a. alkyliert, alkenyliert^[9], funktionalisiert mit Hauptgruppen- und Nebengruppenfragmenten^[10], oligo- und polymerisiert^[11,12] und mit Fremdatomen „befüllt“^[13] werden können, setzte sich dies mit der Untersuchung heteroatomarer Zintlionen fort, die durch polarisierte, heteroatomare Bindungen neue Reaktionsmöglichkeiten eröffneten^[14]. Im Fokus dieser Arbeit liegen heteroatomare SnBi-Zintlionen, wie der durch Corbett et al. 1982 charakterisierte [Sn₂Bi₂]²⁻.

Tetraeder in der Verbindung $[\text{K}@\text{[2.2.2]crypt}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]$ ^[15], der seitdem in mehreren unterschiedlichen Verbindungen röntgenographisch charakterisiert werden konnte, wie in Tabelle 3.7 zu sehen ist, und auch als Basis für weitere Umsetzungen, z.B. zur Herstellung von ternären intermetalloiden Clustern^[16], gebraucht wird. Durch die Arbeit von Friedrich^[14] konnte die Liste an Zinnbismutid-Zintlionen deutlich erweitert werden; ausgehend von bei Hochtemperatur dargestellten (450 °C bzw. 975 °C), gemischten Festkörperphasen konnten die Zintlionen $\text{Sn}_4\text{Bi}_4^{4-}$, $\text{Sn}_3\text{Bi}_5^{3-}$, $\text{Sn}_3\text{Bi}_3^{5-}$, $\text{Sn}_5\text{Bi}_3^{4-}$ synthetisiert und mittels Einkristall-röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Strukturen aller dieser Ionen lassen sich dabei von drei grundlegenden Clustertypen ableiten: Tetraeder (E₄), Nortricyclan (E₇) und einfach überkapptem Antiprisma (E₉). In dieser Arbeit soll an die Ergebnisse von Friedrich angeknüpft werden, mit dem Ziel, weitere binäre Zinnbismutidionen darzustellen und zu charakterisieren. Weiterhin wird der Versuch unternommen, durch Zugabe von unterschiedlichen Verbindungen wie Nebengruppenkomplexen und Alkylierungsmitteln, Sn/Bi-Clusterionen zu funktionalisieren.

2 Datenanalyse zur Messung mit Cu-K_α, Cu-K_β und Mo-K_α

Kapitelübersicht

2.1	Grundlagen der Röntgenbeugung	3
2.2	Datengewinnung und -verarbeitung	41
2.3	Gerätetechnik	45
2.4	Vergleichbarkeit der Experimente	53
2.5	Vergleichsmessungen	60
2.6	Zusammenfassung und Ausblick	147

2.1 Grundlagen der Röntgenbeugung

2.1.1 Erzeugung von Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlen werden durch Röntgenröhren erzeugt, deren grundsätzliches Bauprinzip noch dem der 1911 von J.E. Lilienfeld entwickelten^[17] und auch als „Coolidge“-Röhren bekannten Glühkathodenröhren entspricht: Innerhalb eines evakuierten Gefäßes befinden sich Kathode und Anode. Durch Aufheizen der Kathode werden Elektronen freigesetzt, die im angelegten Gleichspannungsfeld zur positiv geladenen Anode, meist hochreines Cu oder Mo, beschleunigt werden und deren Energie dort zu 98-99 % in Wärme umgewandelt wird, die durch eine Wasserkühlung abgeführt wird. Die restlichen 1-2 % der Elektronen geben entweder im kernnahen Feld der Atome der Anode Energie in Form hochfrequenter Strahlung - der Bremsstrahlung - ab oder sie ionisieren Atome der Anodenoberfläche. Wie der Begriff „Bremsstrahlung“ schon suggeriert, werden die Elektronen dabei an den Metallatomen unterschiedlich stark abgebremst, wobei sie die Energiedifferenz als kontinuierlich über das Spektrum verteilte Röntgenstrahlung abgeben. Werden Elektronen in einem Schritt von ihrer Maximalgeschwindigkeit abgebremst, so werden Photonen der Wellenlänge λ_0 emittiert, was der unteren Wellenlängengrenze entspricht. Sie ist u.a. von der Betriebsspannung und dem Anodenmaterial der Röhre abhängig^[18].

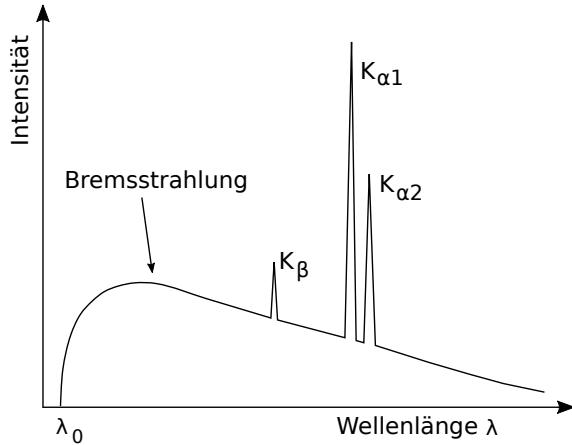


Abbildung 2.1 – Schematisches Spektrum einer Röntgenröhre in Abhängigkeit von λ

Ersetzen äußere Elektronen die bei der Ionisation entstandenen Lücken, so wird die Energiedifferenz als charakteristische Strahlung abgegeben. Die Strahlung wird als K-Strahlung bezeichnet, wenn eine Lücke in der K-Schale aufgefüllt wird. Der folgende griechische Buchstabe bezeichnet die Ordnung des Schalenübergangs des Elektrons. Fällt z.B. ein Elektron in einem ionisierten Kupferatom von der L- in die K-Schale, so wird Cu-K α -Strahlung abgegeben ($\Delta n = 1$), ein Übergang von der M- zur K-Schale wird als K β -Strahlung bezeichnet ($\Delta n = 2$)^[18].

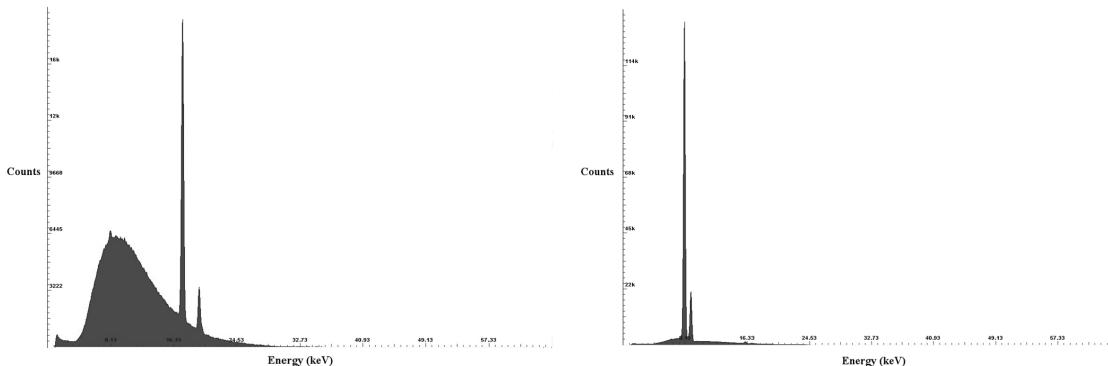


Abbildung 2.2 – Typisches energieaufgelöstes Spektrum einer Mo-Röhre (links) und einer Cu-Röntgenröhre (rechts)^[19]. Jeweils deutlich zu sehen sind die Peaks der charakteristischen Röntgenstrahlung: Links bei niedrigerer Energie der intensive K α -Peak, rechts der schwächere K β -Peak

Die Aufspaltung von Cu-K α -Strahlung in Cu-K α_1 und Cu-K α_2 lässt sich erklären, wenn man die Auswahlregeln für die Übergänge zwischen K- und L-Schale betrachtet: So gilt für die Nebenquantenzahl l : Nur $\Delta l = +1, -1$ ist erlaubt. Für die innere Quantenzahl j mit $j = |l \pm s|$ (auch als Gesamtdrehimpuls bezeichnet) gilt $\Delta j = 0, -1, +1$. Die K-Schale

spaltet sich nicht auf ($l = 0, j = 1/2$), die L-Schale hingegen besitzt die drei Zustände ($l = 0, j = 1/2$), ($l = 1, j = 1/2$) und ($l = 1, j = 3/2$). Beachtet man die vorherigen Auswahlregeln, so ergeben sich zwei mögliche Übergänge von der L- zur K-Schale, die im Spektrum als Cu- $K_{\alpha 1}$ und Cu- $K_{\alpha 2}$ sichtbar werden^[18]. Analog dazu finden sich auch zwei erlaubte Übergänge von der M- zur K-Schale: Die M-Schale besitzt fünf Zustände mit ($l = 0, j = 1/2$), ($l = 1, j = 1/2$), ($l = 1, j = 3/2$), ($l = 2, j = 3/2$), ($l = 2, j = 5/2$), wovon die Übergänge von ($l = 1, j = 1/2$) und ($l = 1, j = 3/2$) auf die K-Schale mit ($l = 0, j = 1/2$) erlaubt sind. Während sich die Positionen der beiden K_{α} -Übergänge im Spektrum um ca. 20 eV unterscheiden und somit zwei getrennte Peaks zu beobachten sind, liegen die K_{β} -Übergänge mit einer Differenz von ca. 2 eV so nah zusammen, dass sie zu einem $K_{\beta 1,3}$ -Peak verschmelzen^[20,21].

Tabelle 2.1 – Wellenlängen der K-Spektren in Å^[22]

Z	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\bar{\alpha}}$	K_{β}
Cu	1.5405929	1.5444274	1.54187	1.3922346
Mo	0.7093000	0.7135900	0.71073	0.6322880

Für Röntgenbeugungsexperimente werden die störenden Anteile der durch die Röhre erzeugten Röntgenstrahlung entfernt oder abgeschwächt. Dies wird durch eine nachfolgende Röntgenoptik erreicht, die den gewünschten Anteil der charakteristischen Röntgenstrahlung monochromatisiert und kollimiert. Der Aufbau der verwendeten Einkristalldiffraktometer ist in Unterabschnitt 2.3.2 genauer erläutert.

2.1.2 Wechselwirkungen von Röntgenstrahlen und Atomen

Treffen die in der Röntgenröhre erzeugten Röntgenstrahlen auf eine Probe, so werden diese beim Durchlaufen der Probe durch die Wechselwirkung von Röntgenstrahl und Atomhülle abgeschwächt. Das Maß an Schwächung der Röntgenstrahlung wird durch den Gesamtwechselwirkungsquerschnitt σ oder auch Gesamtabsorption der Elemente angegeben. Der Gesamtwechselwirkungsquerschnitt σ lässt sich weiterhin in die Teilwechselwirkungen Photoelektrische Absorption σ_{Ph} , Rayleigh- σ_R , Comptonstreuung σ_C und andere Prozesse σ' unterteilen^[23].

$$\sigma = \sigma_{Ph} + \sigma_R + \sigma_C + \sigma' \quad (2.1)$$

Die Werte für die einzelnen Wechselwirkungsquerschnitte sind für die Elemente für $Z = 1 - 98$ für isolierte Neutralatome in den Int. Tables^[23] und bei NIST in der „Photon Cross

Section Database“ (XCOM)^[24] verfügbar. Diese Wirkungsquerschnitte quantifizieren die Wahrscheinlichkeit eines Wechselwirkungsprozesses; je größer der Wirkungsquerschnitt, desto wahrscheinlicher ist der betrachtete Vorgang.

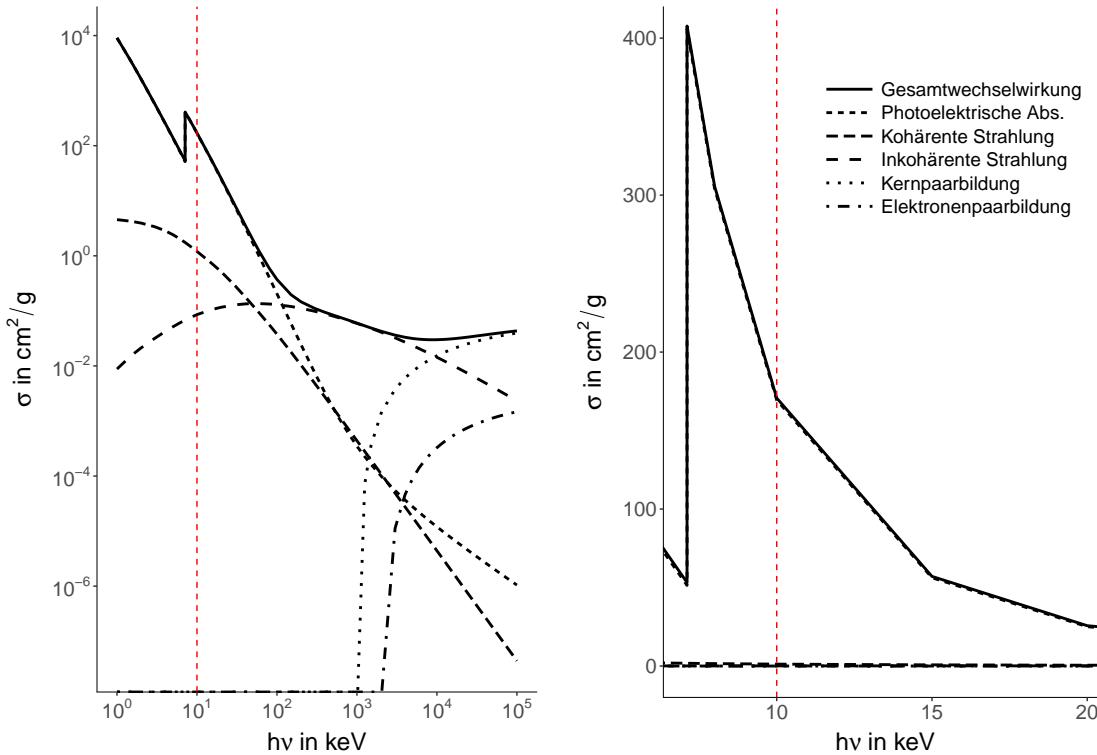


Abbildung 2.3 – Energieaufgelöste Übersicht über die relativen Anteile der Wechselwirkungskomponenten bei dem Element Fe

Gesamtwechselwirkung und Teilkomponenten sind beispielhaft für das Element Fe in Abbildung 2.3 dargestellt: In der linken Abbildung sind die unterschiedlichen Wechselwirkungskomponenten bei Energien von 1 keV bis 100 MeV logarithmisch dargestellt, rechts linear. Zur besseren optischen Orientierung wurde bei 10 kV jeweils eine vertikale Linie in den Plot eingefügt; die im Plot noch erkennbaren Paarbildungswechselwirkungen werden in dieser Arbeit vernachlässigt, da diese erst ab Energien von 10^3 keV für die Gesamtwechselwirkung eine Rolle spielen. Die rechte Abbildung beschränkt sich auf den für Cu- und Mo-Strahlung relevanten Energiebereich zwischen 7 und 20 keV. Durch die linear skalierte y-Achse wird deutlich, dass die Gesamtwechselwirkung von der photoelektrischen Absorption dominiert wird.

Photoelektrische Absorption

Die photoelektrische Absorption ergibt sich durch die komplette Absorption eines Röntgenphotons durch die Atomhülle. Dabei wird ein Elektron z.B. aus der K-Schale der Atomhülle entfernt oder in einen energiereicheren Zustand überführt. Die Leerstelle wird durch ein Elektron einer äußeren Schale aufgefüllt, die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquantes abgegeben. Die dadurch entstehende sekundäre Röntgenstrahlung wird auch als Röntgenfluoreszenz bezeichnet und bei anderen analytischen Methoden^[25], wie z.B. der XRF-Analyse verwendet; In der Einkristallstrukturanalyse stört diese als Bestandteil des Hintergrundrauschens jedoch (siehe Abschnitt 2.1.3). Alternativ kann die Energie auf ein weiteres, schwach gebundenes Elektron übertragen werden, welches dann als so genanntes Auger-Elektron vom Atom emittiert wird, benannt nach dem Entdecker Pierre Auger, der diese Elektronen mithilfe eines Nebelkammerexperimentes nachweisen konnte^[26]. Ein besonderer Fall liegt bei Coster-Kronig-Übergängen vor: Hier wandert die Leerstelle innerhalb einer Schale der Atomhülle von einer niedrigen zu einer höheren Unterschale^[27]. Bei diesen konkurrierenden Prozessen wird keine sekundäre Röntgenstrahlung freigesetzt, sie werden deshalb als strahlungslose Übergänge bezeichnet. Die photoelektrische Absorption steigt sprunghaft bei Erreichen der Mindestanregungsenergie eines Elektrons in einer Schale des jeweiligen Elements, man spricht dann von einer Absorptionskante. Diese können durch unterschiedliche chemische Umgebungen und Temperaturen um Beiträge in einer Größenordnung von 10^{-3} Å bei einer Wellenlänge von 1 Å verschoben werden^[23].

Kohärente Strahlung und Röntgenbeugung

Nach der dominanten photoelektrischen Absorption stellen die Wechselwirkungskomponenten Compton- und Rayleigh-Streuung den nächst größeren Anteil der Wechselwirkungen zwischen Röntgenstrahl und Atomhülle^[23]: Bei dem Vorgang der Compton-Streuung σ_C findet ein inelastischer Stoß zwischen einem Photon und einem (quasi) freien Elektron (z.B. äußere Elektronen der Elektronenhülle) statt. Durch Energieabgabe des Photons an das Elektron verlängert sich dessen Wellenlänge, das Elektron kann dabei aus der Atomhülle entfernt werden. Im Gegensatz zur Compton-Streuung verändert sich die Energie der Photonen bei der Rayleigh-Streuung σ_R nicht und die Phasen zwischen Primär- und gestreuter Strahlung stehen in einer festen Beziehung zueinander. Es handelt sich daher um einen elastischen und kohärenten Prozess. Dieser Anteil der Wechselwirkung wird für die Röntgenbeugung und somit die Röntgenstrukturanalyse genutzt^[18]. Die Streuung dieses Strahlungsanteils wird durch Thomson- oder Rayleigh-Streuung beschrieben, wobei Rayleigh-Streuung speziell die Streuung von Röntgenstrahlen an Elektronen bezeichnet, die an Atome gebunden sind, Thomson-Streuung hingegen bezieht sich auf die Streuung an isolierten Elektronen. Sie wird

auch als Näherungsbeschreibung der Beugung an Atomen verwendet: Man geht davon aus, dass die Elektronen eines Atoms unabhängig voneinander streuen und die Beugungskraft eines Atoms aus der Summe der Beiträge der einzelnen Elektronen in einer kugelförmigen Hülle besteht. Somit beschreibt der Atomformfaktor die Beugungskraft eines Atoms im Verhältnis zu einem freien Thomson-Elektron^[23]. Alternativ zu der klassischen Methode kann der Atomformfaktor auch quantenmechanisch berechnet werden, die in dieser Arbeit verwendeten Daten beruhen auf relativistischen Hartree-Fock Berechnungen von Hubbell^[28], die auch bei NIST verwendet werden. Die Atomformfaktoren $f(x, Z)$, bei Hubbell^[28] als $F(x, Z)$ bezeichnet, beschreiben die Abnahme der Streukraft in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z , dem Beugungswinkel θ und der Wellenlänge λ , wobei $x = [1/\lambda] \cdot [\sin(\theta/2)]$. Auf der XCOM-Datenbank von NIST^[24] finden sich auch Daten für den kohärenten Wechselwirkungsanteil, die nach Gleichung 2.2 durch die Kombination aus den relativistischen Hartree-Fock Atomformfaktoren mit der Thomson-Formel für ein freies Elektron berechnet wurden: Integriert man das Produkt aus Thomson-Wechselwirkungsquerschnitt σ_T und Atomformfaktor über einen Bereich von $\theta = 0 - \pi$, so erhält man den Wechselwirkungsquerschnitt für den kohärenten Wechselwirkungsanteil, der von der Wellenlänge abhängig ist^[28].

$$\sigma_R = \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} d\sigma_T(\theta) [F(x, Z)]^2 \quad (2.2)$$

Dieser ist für einige Elemente in Abbildung 2.4 mit linearer und dekadisch logarithmierter Skalierung der y-Achse dargestellt: Es wird deutlich, dass mit zunehmender Energie des einfallenden Strahles eine Abnahme des kohärenten Strahlungsanteils beobachtet werden kann, d.h. selbst bei hypothetisch gleicher Anzahl an einfallenden Photonen bei Cu-K α , Cu-K β und Mo-K α wird bei den kürzeren Wellenlängen ein geringerer Anteil gebeugt. Hierbei ist es wichtig zu betonen, dass der kohärente Strahlungsanteil nicht direkt dem gebeugten Anteil entspricht; bei Beugung an Einkristallen muss dieser durch den Laue-Bragg-Wechselwirkungsquerschnitt σ_{LB} und den Wechselwirkungsquerschnitt der thermisch diffusen Beugung σ_{TD} ersetzt werden^[23,29]. Eine Erhöhung bzw. Verringerung des kohärenten Strahlungsanteils lässt bei gleichbleibender Aufteilung aber auf eine Erhöhung bzw. Verringerung des gebeugten Strahlungsanteils schließen.

Die Daten von NIST^[24] bieten leider für die hier betrachteten Energien der Wellenlängen keine exakten Messpunkte, daher wurde mit dem Skript `Auto_Script_DISP` für jede Atomsorte mittels linearer Interpolation der Wert der Wechselwirkungsquerschnitte für Cu-K α , Cu-K β und Mo-K α in cm^2/g berechnet, diese wurden dann ins Verhältnis gesetzt. Die Werte für die Verhältnisbereiche der Wechselwirkungsquerschnitte finden sich in Tabelle 2.2. Auf

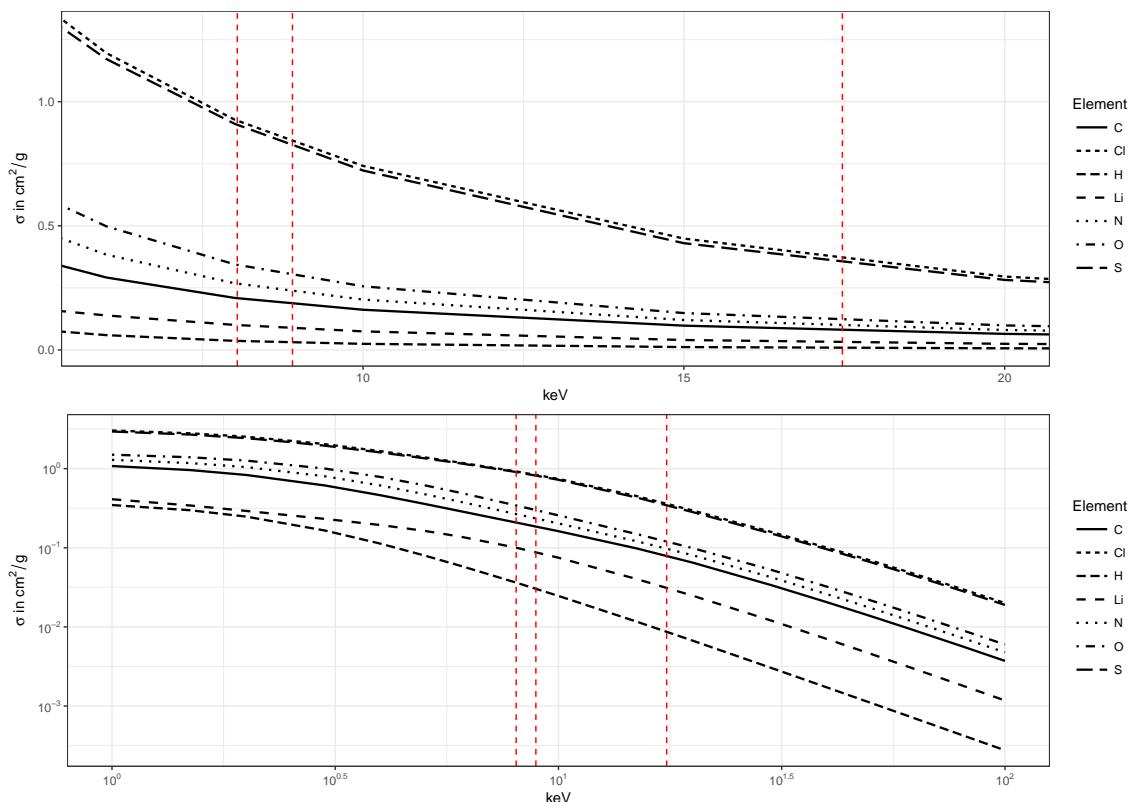


Abbildung 2.4 – Energieaufgelöste Übersicht über den Anteil der kohärenten elastischen Strahlung bei ausgewählten Elementen; zur Verdeutlichung wurden bei den Energien von $Cu-K_{\alpha}$, $-K_{\beta}$ und $Mo-K_{\alpha}$ senkrechte, rote Linien in die Abbildungen eingefügt

die Datengewinnung und -verarbeitung mithilfe der im Zuge dieser Arbeit programmierten Skripte wird in Abschnitt 2.2 genauer eingegangen.

Tabelle 2.2 – Verhältnisbereiche der Werte für Wechselwirkungsquerschnitte kohärenter Strahlung

Verhältnis	$\text{Cu-K}_\beta/\text{Cu-K}_\alpha$	$\text{Cu-K}_\beta/\text{Mo-K}_\alpha$	$\text{Cu-K}_\alpha/\text{Mo-K}_\alpha$
Bereich in cm^2/g	0.86-0.93	1.89-3.40	2.03-3.96

Neben dem allgemeinen Trend zur Verringerung des kohärenten Strahlungsanteils bei kürzerwelligen Wellenlängen lässt sich anhand der Elementbeispiele in Abbildung 2.4 erkennen, dass der kohärente Strahlungsanteil bei leichten Elementen wie z.B. H, Li im Vergleich zu C mit zunehmender Strahlungsenergie stärker abnimmt. So lässt sich auch die Breite der Verhältnisbereiche in Tabelle 2.2 erklären: Leichte Elemente weisen z.B. bei dem Verhältnis $\text{Cu-K}_\alpha/\text{Mo-K}_\alpha$ höhere Werte auf z.B. H = 3.96, Li = 3.08, zu schwereren Elementen hin nimmt der Wert ab z.B. C = 2.56, d.h. im Vergleich zu Cu-K_α-Strahlung ist bei Cu-K_β und Mo-K_α nicht nur der Primärstrahl weniger intensiv; die Röntgenphotonen werden auch mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit kohärent gestreut, was sich negativ auf die Intensität der abgebildeten Reflexe auswirkt. Zusätzlich betrifft dieser Effekt leichte Atome stärker als schwere. Diesem Effekt wirkt entgegen, dass CCD-Detektoren höherenergetische Photonen effektiver detektieren können^[30].

Werden die Röntgenstrahlen an Kristallen gebeugt, so lässt sich Interferenz der gebeugten Strahlung beobachten^[1,18,23]. Durch die ähnlichen Dimensionen der Wellenlängen von Röntgenstrahlung und der Gitterabstände in Kristallen, können Letztere als Beugungsgitter dienen. Diese Beugungerscheinungen ermöglichen es, Kristalle auf atomarer Ebene zu analysieren. Wirkt Röntgenstrahlung beim Beugungsprozess auf ein Elektron eines Gitteratoms ein, so beginnt dieses, harmonisch um seine Ruhelage zu schwingen; vom Elektron geht nun eine Streustrahlung gleicher Frequenz aus. Diese kugelförmigen Streuwellen aller Atome im Gitter interferieren entweder negativ, es kommt zur Abschwächung bzw. Auslöschung, oder positiv, wobei sich die Streuwellen gegenseitig verstärken. Voraussetzung dafür ist, dass diese Wellen ein Gangunterschied $n \cdot \lambda$, ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, trennt. Diese auch als Bragg-Bedingung bekannte Tatsache ergibt sich aus der Bragg-Gleichung^[31].

$$n \cdot \lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.3)$$

Durch diese konstruktive Interferenz und die damit einhergehende Verstärkung können trotz des nur geringen Anteils der kohärenten Strahlung an der Gesamtwechselwirkung

des Röntgenstrahls mit dem Kristall Reflexe auf dem Detektor beobachtet werden. Durch die Abweichung der Elektronenhülle von der idealen punktförmigen Beugungsebene ergeben sich für steigende Winkel immer größere Phasenverschiebungen, die zu abnehmenden Streuamplituden führen. Die Daten dieser für jede Atomsorte unterschiedlichen, winkelabhängigen und wellenlängenabhängigen Atomformfaktoren f sind in den „International Tables for Crystallography, Vol. C“^[23] zugänglich. Bei inkohärenter Strahlung ist eine konstruktive Interferenz unwahrscheinlich, stattdessen mitteln sich Interferenzeffekte statistisch aus. Die inkohärent gestreuten Photonen, die sich in alle Raumrichtungen ausbreiten, leisten einen geringen Beitrag zum Hintergrundrauschen.

2.1.3 Analyse der Wechselwirkungseffekte

Absorption

Die Absorption des Kristalles erzeugt systematische Abweichungen in den gemessenen Intensitäten der Reflexe. Vor allem bei von der sphärischen Form abweichenden Kristallen bedingen die unterschiedlichen langen Wegstrecken der Röntgenstrahlen durch den Kristall bei verschiedenen Kristallorientierungen und Beugungswinkeln unterschiedliche Intensitäten, was zu Diskrepanzen bei der Berechnung relativer Intensitäten der Reflexe zueinander führt. Daher muss eine Absorptionskorrektur durchgeführt werden, um Strukturfaktoren aus den integrierten Intensitäten eines Einkristallbeugungsexperimentes ableiten zu können. In dieser Arbeit wurde bei jeder Messung die numerische Absorptionskorrektur verwendet: Hierbei wird durch eine softwaregestützte Vermessung des Kristalles ein Transmissionsfaktor A^* für jeden Reflex berechnet. Durch Aufnahmen der kalibrierten Kamera kann aus den Koordinaten des Kristalls die Position bei der Beugung berechnet werden. Manuell erstellte Kristallflächen definieren die Form des Kristalles und damit auch die Wegstrecke von Photonen bei unterschiedlichen Beugungswinkeln. Durch die Weglänge und den linearen Absorptionskoeffizienten kann der Transmissionsfaktor einer möglichst kleinen Volumeneinheit berechnet werden^[32]. Damit eignet sich die numerische Absorptionskorrektur hervorragend auch für unregelmäßig geformte Kristalle, wobei die erstellten Kristallflächen nicht exakt dem realen Kristall entsprechen und somit ein Rest an systematischer Abweichung in der Messung verbleibt. Absorption bleibt damit trotz Korrektur eine der wichtigsten Fehlerquellen in den Intensitätsdaten der gemessenen Reflexe: Je größer die Absorption, desto wahrscheinlicher lassen sich schwache Reflexe durch eine Verringerung der Intensität der gebeugten Strahlung nicht (mehr) detektieren und desto stärker wirken sich Fehler bei der Absorptionskorrektur aus.

Absorption bei Elementen

Als Absorptionsmaß einzelner Elemente wird oft der Massenschwächungskoeffizient μ/ρ in cm^2/g angegeben. Dieser hängt mit dem Gesamtwechselwirkungsquerschnitt σ wie in Gleichung 2.4 beschrieben zusammen; Dabei entspricht u der Atommasseneinheit und A der relativen atomaren Masse des betrachteten Elements.

$$\mu/\rho = \sigma/uA \quad (2.4)$$

Die Werte μ/ρ für verschiedene Atomsorten sind über das National Institute of Science and Technology online zugänglich^[33]; sie beruhen auf Ergebnissen des „X-Ray Attenuation Project“ der International Union of Crystallography^[34], welches zum Ziel hatte, die vielen vorhandenen, unterschiedlichen, experimentellen und theoretischen Datensätze auf ihre Verlässlichkeit zu testen^[35,36]. Diese werden von den Programmen **CrysAlisPro**^[37] und **Platon**^[38] verwendet. Tabellen mit Werten für den Massenschwächungskoeffizienten finden sich auch in den International Tables for Crystallography Vol. C^[23], die Daten hierfür stammen von Creagh und Hubbell^[39]. Diese Daten basieren auf theoretischen Berechnungen und unterscheiden sich teilweise von im Rahmen des „IUCr X-Ray Attenuation Project“ überprüften experimentellen Daten: Laut den „International Tables“^[23] sind Abweichungen von bis zu 200 % in einem Bereich von 0.2 keV um Absorptionskanten festzustellen. Dies lässt sich zum Teil auf Messfehler bei den experimentell erhaltenen Daten zurückführen, aber auch darauf, dass die theoretisch berechneten Daten nur für isolierte Atome ohne Berücksichtigung kooperativer Effekte gelten. Tabellierte Werte - ob experimentell oder theoretisch - sind daher in der Nähe von Absorptionskanten kritisch zu betrachten. Mithilfe der Analysemethoden XANES („x-ray absorption near edge structure“) und XAFS („x-ray absorption fine structure“)^[40,41] können gerade aus diesen Absorptionsschwankungen bis zur Absorptionskante (XANES) und ab der Absorptionskante (XAFS) Informationen über die chemische Umgebung, Molekülgeometrie und Oxidationsstufen^[42] gewonnen werden. Die in dieser Arbeit verwendeten evaluierten theoretischen Daten aus den „International Tables for Crystallography. Vol C“^[23] weisen daher bei Verbindungen mit Elementen, die eine Absorptionskante nahe der Energie der eingestrahlten Röntgenstrahlung besitzen, wie z.B. bei dem Element Cu und Cu-K_β-Strahlung, eine gewisse Unsicherheit auf.

Die Massenschwächungskoeffizienten der Elemente von $Z = 1 - 98$ für die drei im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Wellenlängen sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Allgemein nimmt μ/ρ für jede der 3 Wellenlängen mit zunehmender Ordnungszahl Z zu, der Anstieg wird aber durch Absorptionskanten unterbrochen, die sich von Wellenlänge zu Wellenlänge unterscheiden. Werden die μ/ρ -Werte einzelner Elemente bzgl. der Wellenlängen Cu-K_α,

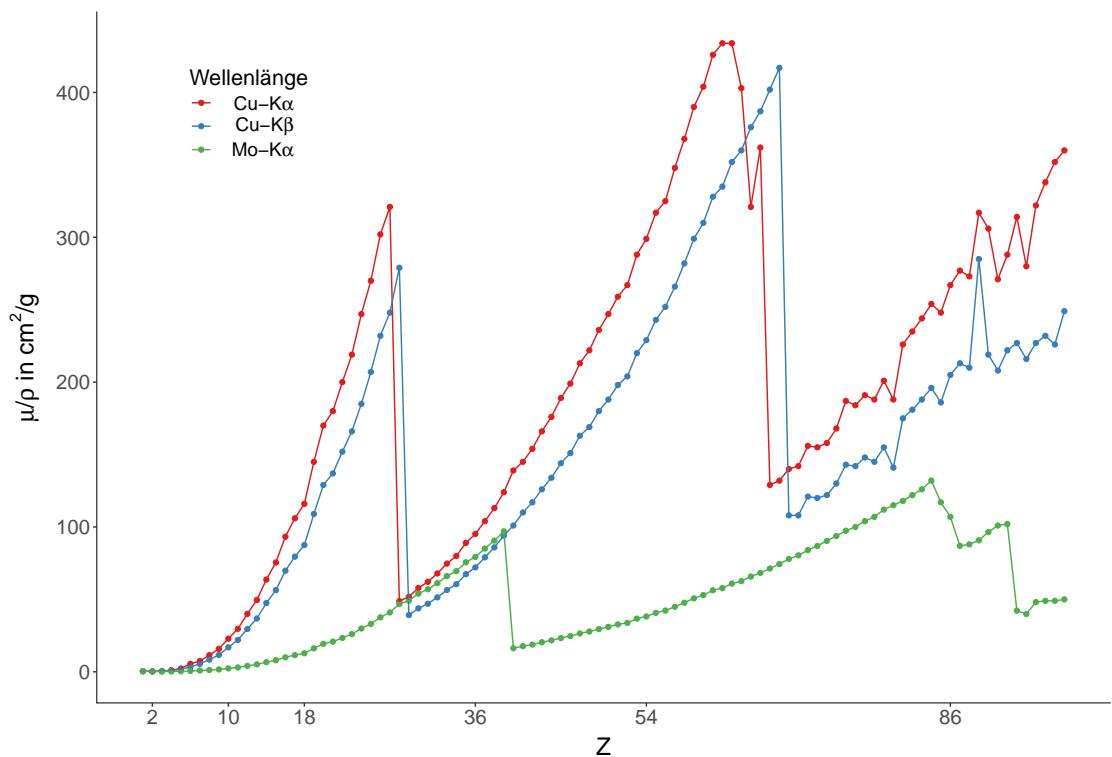


Abbildung 2.5 – Übersicht über die absoluten μ/ρ -Werte der Elemente bei $Cu-K_{\alpha}$ -, $Cu-K_{\beta}$ -, und $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung

Cu-K β und Mo-K α verglichen, so ergeben sich Hinweise auf die Eignung der verschiedenen Wellenlängen für die Messung von Proben mit unterschiedlichen Elementen: So befindet sich beispielsweise bei dem Element Ni eine Absorptionskante zwischen den Wellenlängen für Cu-K α und Cu-K β ; aufgrund dieser hohen Absorption wurde und wird Ni auch als Filter für Cu-K β -Strahlung verwendet. Die μ/ρ -Werte für die Cu-K α - und Mo-K α -Strahlung liegen bei Ni auf dem gleichen niedrigen Niveau (siehe Abbildung 2.6). Bei As ist der μ/ρ -Wert aufgrund einer Absorptionskante bei Mo-K α erhöht, bei Sn sinkt die Absorption von weicher zu härterer Strahlung stetig.

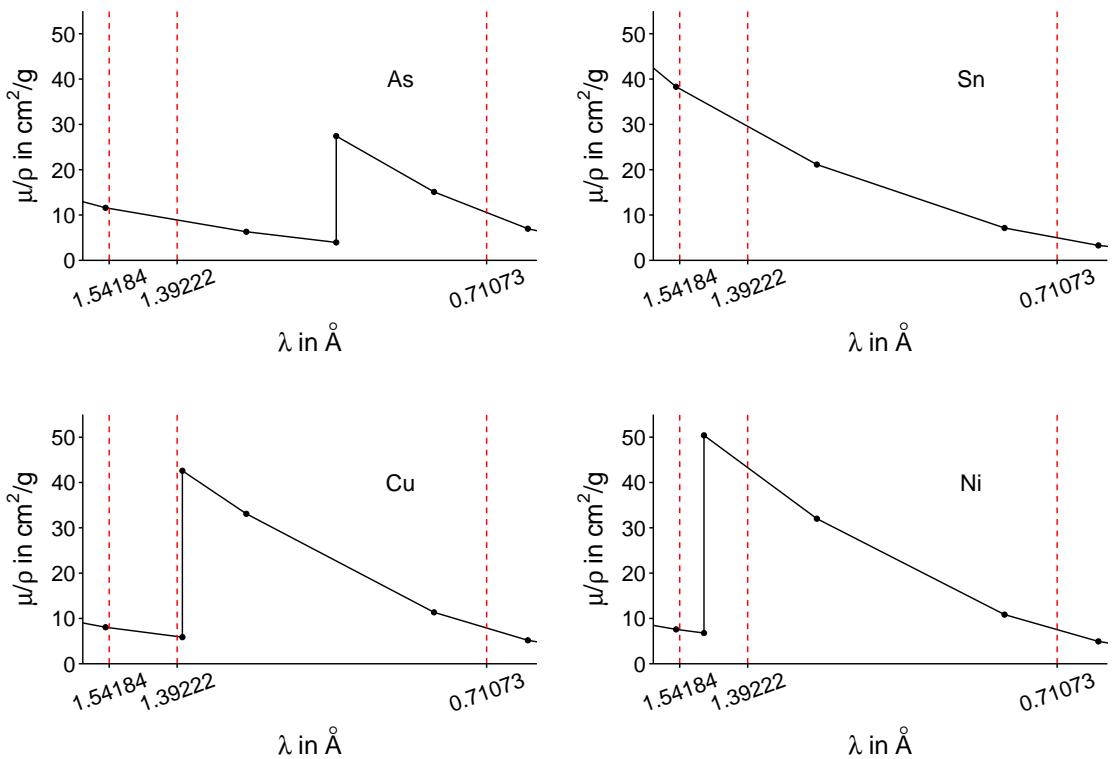


Abbildung 2.6 – Änderung des μ/ρ -Wertes verschiedener Elemente in Abhängigkeit der Wellenlänge

In Abbildung 2.7 sind die Unterschiede in den μ/ρ -Werten farblich dargestellt, hierfür wurden mithilfe des Skripts `Auto_Script_PSE` die μ/ρ -Werte aller Elemente bei den Wellenlängen Cu-K α und Cu-K β den „International Tables“ entnommen^[23]; Die Werte für Cu-K α wurden vom Wert für Cu-K β abgezogen und die Differenz farbig dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass die weiche Cu-K α -Strahlung bei den meisten Elementen die höchste Absorption aufweist, Cu-K β aber von den Elementen Ni, Tb, Dy, Ho, und Er am stärksten absorbiert wird.

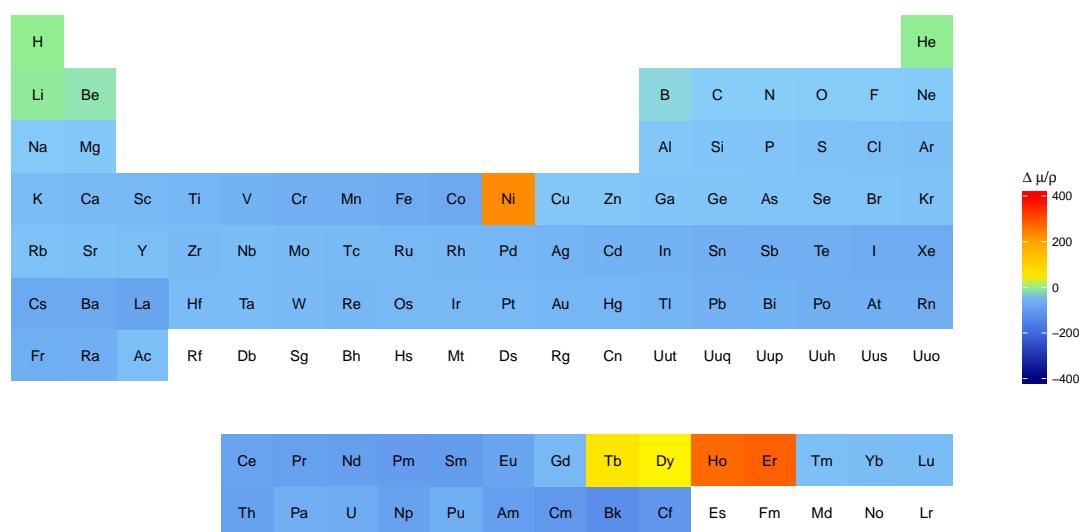


Abbildung 2.7 – Übersicht über die Differenz der μ/ρ -Werte zwischen $Cu-K_{\beta}$ - und $Cu-K_{\alpha}$ -Strahlung im Periodensystem

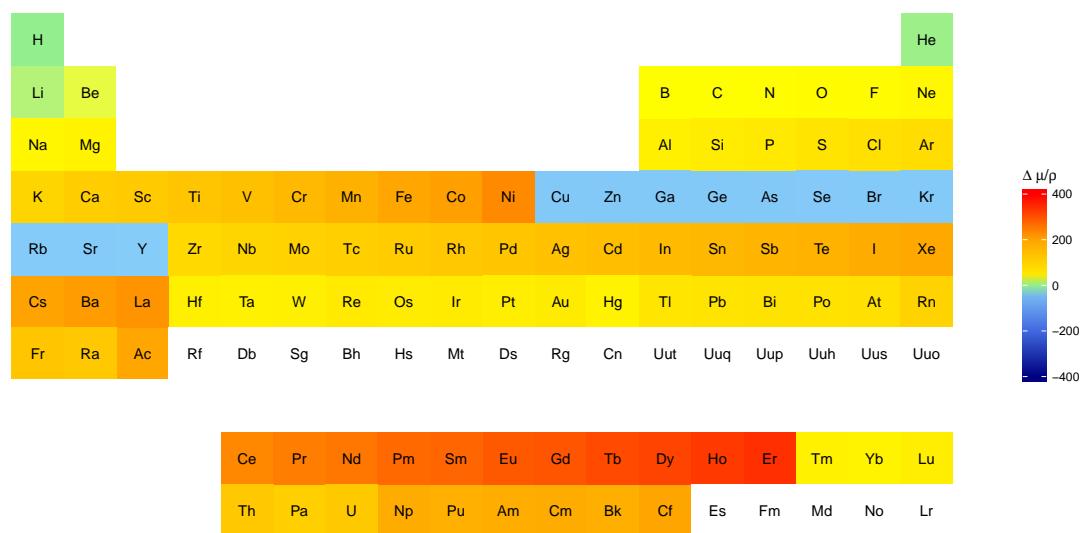


Abbildung 2.8 – Übersicht über die Differenz der μ/ρ -Werte zwischen Cu-K $_{\beta}$ - und Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung im Periodensystem

Analog zu Abbildung 2.7 wurden in Abbildung 2.8 die μ/ρ -Werte für Mo- K_{α} von den Werten für Cu- K_{β} abgezogen. Die Werte für die Absorption der härteren Mo-Strahlung liegen meist unter denen für Cu- K_{β} und Cu- K_{α} . Dies gilt nicht für die Elemente Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr und Y ($Z = 29-39$). Hier befindet sich eine Absorptionskante zwischen den Wellenlängen für Cu- K_{β} und Mo- K_{α} , mit der Folge, dass Cu- K_{β} die niedrigsten Absorptionswerte aufweist. Allerdings ist die absolute Differenz zu den Werten für Mo- K_{α} , wie in Abbildung 2.5 und Abbildung 2.8 zu sehen ist, relativ gering. Cu- K_{α} besitzt im Vergleich mit Mo- K_{α} immer den höheren Wert für den Massenschwächungskoeffizienten bei allen hier aufgeführten Elementen, allerdings variiert die Absorption auch hier stark: Während die Absorption bis Co stark ansteigt, verringert sich diese bei Ni auf einen ähnlich niedrigen Wert wie bei Mo- K_{α} . Durch eine Absorptionskante bei Mo- K_{α} erhöht sich die Absorptionsdifferenz ab Zr wieder stark. Im Bereich der schweren Elemente verringert sich die Absorption von Cu- K_{α} im Vergleich zu Molybdän erst ab dem Element Ho wieder.

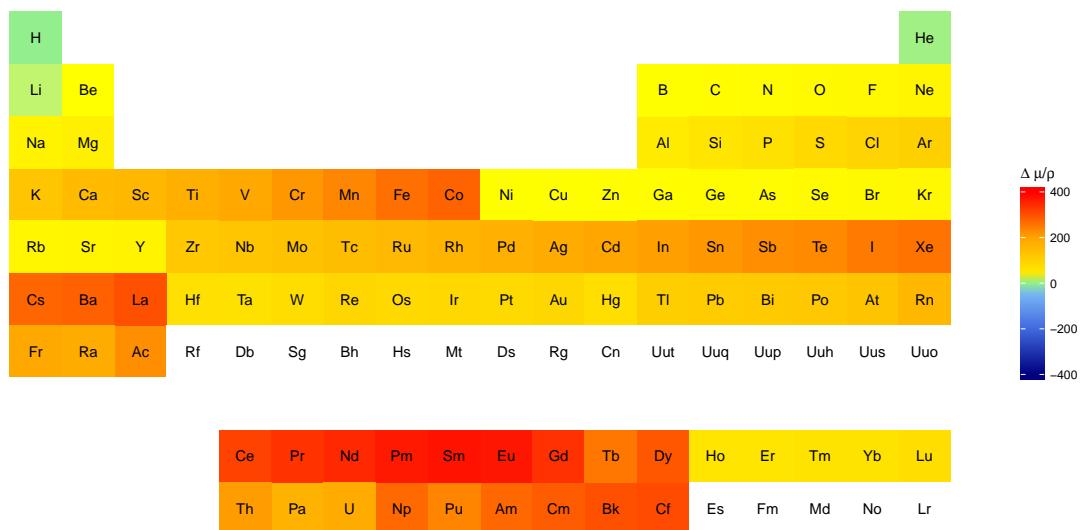


Abbildung 2.9 – Übersicht über die Differenz der μ/ρ -Werte zwischen Cu- K_{α} - und Mo- K_{α} -Strahlung im Periodensystem

Absorption bei Verbindungen

Bei der Messung eines Kristalls wird im Programm **CrysAlisPro**^[37] statt dem Massenschwächungskoeffizienten μ/ρ der lineare Absorptionskoeffizient μ in mm^{-1} angegeben. Für die Standardwellenlängen Cu- K_{α} , Mo- K_{α} und Ag- K_{α} sind die jeweiligen μ -Werte in **CrysAlisPro**^[37] implementiert, für andere Wellenlängen werden Näherungswerte verwendet, die laut **CrysAlisPro**^[37]-Dokumentation aus den NIST-Daten für die Massenschwächungskoeffizienten^[33] mittels logarithmischer Interpolation berechnet werden. **Platon**^[38] berechnet die Werte nach der Methode von Brennan und Cowan^[43]; in den durch **Platon**^[38] erzeugten .lis-Dateien sind die in den International Tables for Crystallography, Vol. C^[23] verwendeten Massenschwächungskoeffizienten als Grundlage der Berechnung referenziert.

Möchte man nun die Absorption dieser Probe nicht nur für die gerade verwendete Wellenlänge, sondern für mehrere alternative Wellenlängen erhalten, kann das Skript **Auto_Script_Platon** verwendet werden, welches mithilfe des Programmes **Platon**^[38] μ -Werte verschiedener Wellenlängen für vorhandene .cif-Dateien berechnet.

Um die Konsistenz der Ergebnisse von μ -Werten aus **CrysAlisPro**^[37] und **Platon**^[38] zu überprüfen, wurden die Datensätze der Testkristalle aus Unterabschnitt 2.5.4 herangezogen. Eine Übersicht der Unterschiede zwischen berechneten und experimentellen Werten ist in Tabelle 2.3 notiert, ein Beispiel ist in Abbildung 2.11 für den Ylid-Testkristall aufgeführt, die Strukturformel des enthaltenen Ylids ist in Abbildung 2.10 abgebildet.

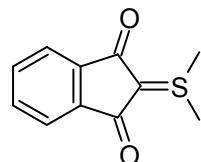


Abbildung 2.10 – Struktur Ylid-Molekül $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$

Im linken Teil der Abbildung 2.11 sind die drei ausgelesenen **CrysAlisPro**^[37]- μ -Werte der Messungen bei den drei verschiedenen Wellenlängen dargestellt. Diesen Werten stehen rechts die durch das Skript per **Platon**^[38] berechneten Werte gegenüber: Für jede .cif-Datei werden die μ -Werte bei den Wellenlängen Cu- K_{α} , - K_{β} und Mo- K_{α} durch das Skript berechnet. Das heißt, die im rechten Teil der Abbildung bei Cu- K_{α} notierten drei Werte entstammen einer Berechnung von **Platon**^[38], die auf der .cif-Datei der Cu- K_{α} -Messung basiert. Auf dem dieser Arbeit beiliegenden Datenträger sind die Abbildungen für die restlichen Testkristalle enthalten.

Die Unterschiede zwischen den Werten von **CrysAlisPro**^[37] und **Platon**^[38] in Tabelle 2.3 belaufen sich für die Testkristalle auf einen maximalen Wert von 5.19 % bei der Messung

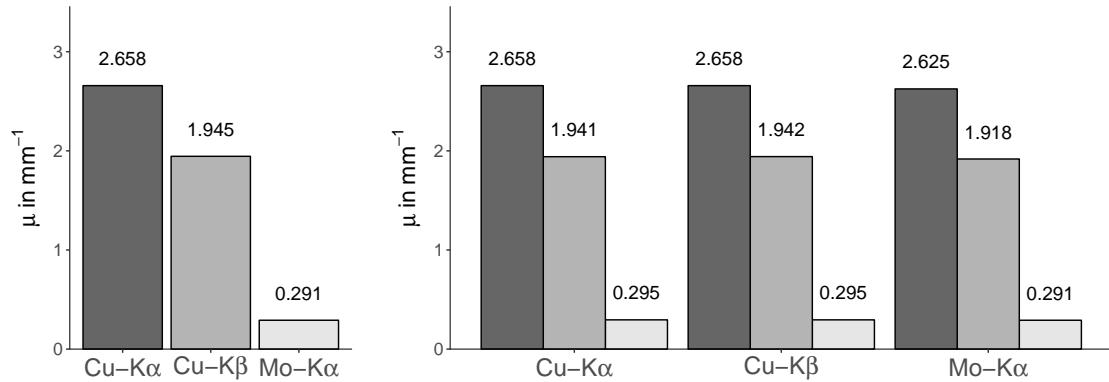


Abbildung 2.11 – Vergleich der μ -Werte aus CrysAlisPro^[37] (links) mit den berechneten Werten bei Cu-K_α , Cu-K_β und Mo-K_α -Messung (rechts) für den Ylid-Kristall aus Unterabschnitt 2.5.4

Tabelle 2.3 – Maximale Differenz $\Delta\mu$ zwischen μ -Werten aus CrysAlisPro^[37] und berechneten μ -Werten

Verbindung	Cu-K_α		Cu-K_β		Mo-K_α	
	in mm^{-1}	in Prozent	in mm^{-1}	in Prozent	in mm^{-1}	in Prozent
Ylid	0.033	1.24 %	0.027	1.39 %	-0.004	-1.37 %
Saccharose	0.001	0.08 %	0.018	2.02 %	0	0 %
Kaliumhydrogen-tartrat	0.015	0.20 %	-0.043	-0.78 %	-0.002	-0.24 %
Strontiumbromid (Cu-K_α , K_β)	0	0 %	0.314	2.38 %		
Strontiumbromid (Cu-K_β , Mo-K_α)			0.306	2.33 %	0.06	0.43 %
Kupfersulfat	-0.007	-0.10 %	0.028	0.52 %	0.003	0.09 %
Bleiacetat	0.156	0.45 %	1.322	5.19 %	0.097	0.55 %

Die prozentualen Werte ergeben sich jeweils aus der maximalen Differenz, dividiert durch den CrysAlisPro^[37]-Wert

von Bleiacetat mit Cu-K $_{\beta}$, wobei bei den Standardwellenlängen Cu-K $_{\alpha}$ und Mo-K $_{\alpha}$ nur maximal 1.37 % Differenz festzustellen ist; bei Verwendung von unüblichen Wellenlängen wie Cu-K $_{\beta}$ muss daher potentiell mit einer etwas höheren Abweichung von berechnetem und gemessenem μ -Wert gerechnet werden. Die gemessene Abweichung ist wohl zum einen darauf zurückzuführen, dass die Messungen der jeweiligen Kristalle auf verschiedenen Diffraktometern Nova(0) und Nova(1) bzw. Nova(2) durchgeführt wurden, zum anderen sind die etwas größeren Differenzen in den μ -Werten bei Cu-K $_{\beta}$ potentiell mit leicht unterschiedlichen Datensätzen und/oder Berechnungsmethoden der beiden Programme zu begründen. Zur Validierung von Datensätzen wird bei dem checkCif-Service der IUCr neben vielen anderen Tests der Vergleich von berechneten und experimentellen μ -Werten auch standardmäßig von **Platon**^[38] als „PLAT051“ durchgeführt und in der Datei check.def gespeichert.

Durch die Berechnung von μ -Werten auch für alternative Wellenlängen eröffnet sich für den Benutzer die Möglichkeit, seine zukünftigen Messungen zu optimieren: Im folgenden Beispiel wurden für die ausgewählten Verbindungen 1-6 in Tabelle 2.4 für Cu-K $_{\alpha}$, Cu-K $_{\beta}$ und Mo-K $_{\alpha}$ die Absorption in Form von μ -Werten und die theoretische Transmission für kugelförmige Kristalle dreier unterschiedlicher Durchmesser berechnet: Große Kristalle mit 0.3 mm, mittelgroße Kristalle mit 0.1 mm und kleine Kristalle mit 0.05 mm Durchmesser.

Tabelle 2.4 – Verbindungen 1-6

Nummer	Verbindung	Summenformel
1	Kaliumhydrogentartrat	C ₄ H ₅ KO ₆
2	Saccharose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁
3	Strontiumbromid Hexahydrat	SrBr ₂ H ₁₂ O ₆
4	([K@18K6][C ₁₄ H ₁₀]) ₂ ·[C ₁₄ H ₁₀]·NH ₃	C ₆₆ H ₈₁ K ₂ NO ₁₂
5	Cs ₆ Sn ₂₃ Bi ₂	Cs ₆ Sn ₂₃ Bi ₂
6	[Rb@18K6] ₂ [Sn ₂ Bi ₂]· 5 NH ₃	C ₂₄ H ₆₃ N ₅ O ₁₂ Rb ₂ Sn ₂ Bi ₂

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (2.5)$$

Der lineare Absorptionskoeffizient μ lässt sich in Abhängigkeit von Ausgangsintensität I_0 , resultierender Intensität I und Wegstrecke x mit dem Lambert-Beerschen Gesetz nach Gleichung 2.5 formulieren; durch Umstellen der Gleichung 2.5 in Gleichung 2.6 kann aus den μ -Werten der Verbindungen die Transmission T bei einem Weg x durch den Kristall berechnet werden. Dadurch wird es möglich, die Transmission der drei untersuchten Wellenlängen in Abbildung 2.13 anschaulich zu vergleichen.

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \quad (2.6)$$

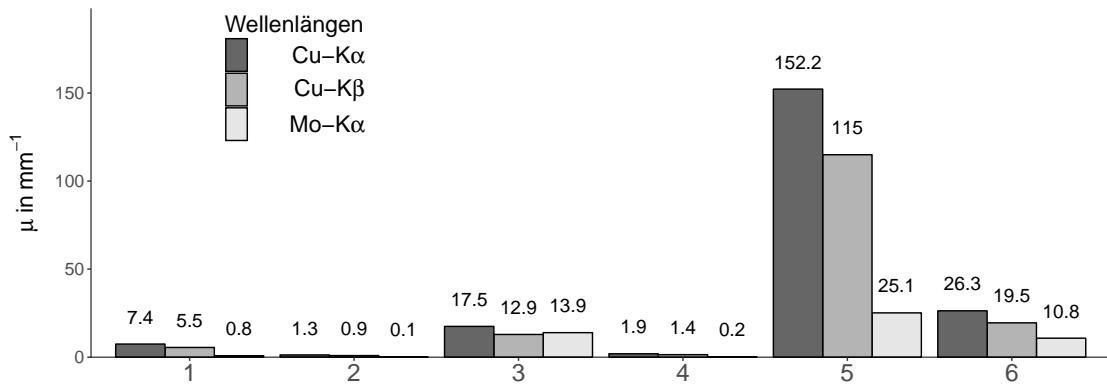


Abbildung 2.12 – μ -Werte der Verbindungen 1-6 bei $Cu-K_{\alpha}$, $Cu-K_{\beta}$ und $Mo-K_{\alpha}$, die Werte wurden auf eine Dezimalstelle gerundet

So lässt sich in Abbildung 2.12 und Abbildung 2.13 zeigen, dass Verbindungen mit hohem Anteil an Leichtatomen wie z.B. Verbindung 2 und 4 auch bei großen Kristallen bei den hier dargestellten Wellenlängen einen niedrigen μ -Wert und damit eine hohe Transmission aufweisen; Verbindung 1 weist durch den Gehalt an Kalium schon eine etwas geringere Transmission bei $Cu-K_{\alpha}$ und $Cu-K_{\beta}$ auf. Verbindung 3 wurde speziell nach der Elementabsorption für $Cu-K_{\beta}$ ausgesucht: Sowohl Sr als auch Br zeigen bei $Cu-K_{\beta}$ eine geringere Absorption als bei $Cu-K_{\alpha}$ und $Mo-K_{\alpha}$, dies spiegelt sich auch in den Werten für μ und der Transmission wider; der absolute Unterschied zwischen den Werten bei den drei Wellenlängen ist allerdings gering. Ein Beispiel für besonders hohe Absorption bietet Verbindung 5: Selbst bei winzigen Kristallgrößen von 0.05 mm liegt die Transmission bei $Cu-K_{\alpha}$ und $-K_{\beta}$ bei 0 %. Gerade in solchen Fällen erweist sich eine Voraussage über die Absorption für den Experimentator als nützlich: Hier kann auch bei kleinen Kristallen nicht mit Kupferstrahlung gemessen werden.

Röntgenfluoreszenz

Die Relaxation des durch Photoabsorption angeregten Zustandes des Atoms kann, wie in Abschnitt 2.1.2 erwähnt, durch strahlungslose Prozesse, wie der Abgabe eines Auger-Elektrons, oder durch Abgabe von Fluoreszenzstrahlung erfolgen; das Verhältnis von strahlungslosen zu strahlenden Prozessen ist vom jeweiligen Element abhängig: Die Fluoreszenzausbeute $\omega_i(Z)$ eines Elementes mit Ordnungszahl Z in Gleichung 2.7 gibt die durchschnittliche Zahl an Fluoreszenzphotonen $f_i(Z)$ pro durch Strahlung erzeugte Lücken $v_i(Z)$ in i -ten Schale der Atomhülle an^[44].

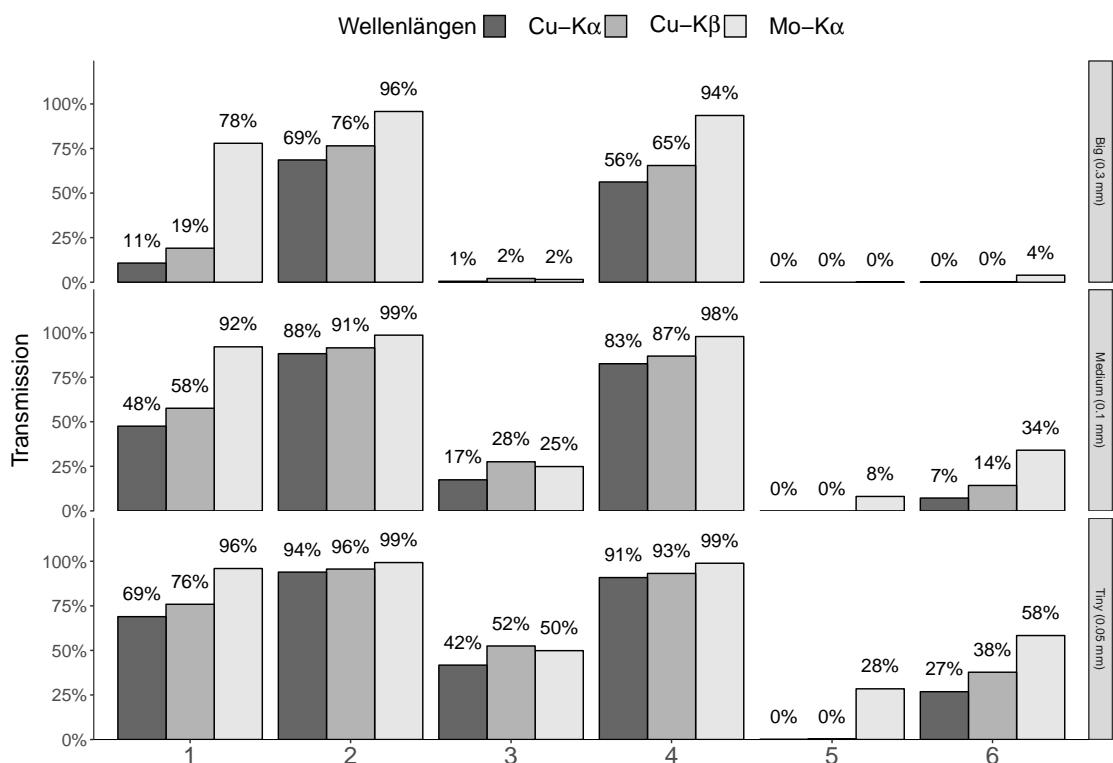


Abbildung 2.13 – Transmissions-Werte der Verbindungen 1-6 bei Cu-K α , Cu-K β und Mo-K α in Prozent bei verschiedenen Kristallgrößen

$$\omega_i(Z) = \frac{f_i(Z)}{v_i(Z)} \quad (2.7)$$

Werte für $\omega_i(Z)$ lassen sich u.a. der Zusammenstellung von Krause^[45] oder der Datenbank von Brunetti et al.^[46] entnehmen, einige Beispiele für ω_i sind in Tabelle 2.5 zu finden. Mit zunehmender Ordnungszahl Z neigen Atome verstärkt zur Fluoreszenz, leichtere Atome strahlen bevorzugt Auger-Elektronen ab. Die Werte für die Fluoreszenzausbeute ω_K der K-Schale sind außerdem sehr viel größer als die Werte der Fluoreszenzausbeute der L-Schale ω_L .

Tabelle 2.5 – Fluoreszenzausbeute ω_i einiger ausgewählter Atome^[45]

Element	L_3	L_2	L_1	K
H	-	-	-	-
C	-	-	-	0.003
N	-	-	-	0.005
O	-	-	-	0.008
S	0.000	0.000	0.000	0.078
Ni	0.009	0.009	0.001	0.406
Cu	0.011	0.010	0.002	0.440
Zn	0.012	0.011	0.002	0.474
Ga	0.013	0.012	0.002	0.507
Ge	0.015	0.013	0.002	0.535
As	0.016	0.014	0.003	0.562
Se	0.018	0.016	0.003	0.589
Br	0.020	0.018	0.004	0.618
Kr	0.022	0.020	0.004	0.643
Rb	0.024	0.022	0.005	0.667
Sr	0.026	0.024	0.005	0.690
Y	0.028	0.026	0.006	0.710
Zr	0.031	0.028	0.007	0.730

Mit den Werten für Fluoreszenzausbeute, Coster-Kronig-Ausbeute, Photoabsorption und Röntgenemissionsrate wurden bei Krause^[47] und Brunetti et al.^[46] für verschiedene Elemente die Röntgenfluoreszenzquerschnitte berechnet. Für die Plots wurde auf die Daten von Krause zurückgegriffen, da sie im für diese Arbeit relevanten Energie- bzw. Wellenlängenbereich mehr Messwerte nah an den Absorptionskanten aufweisen, als dies bei den Daten von Brunetti et al. der Fall ist; sie beinhalten die Daten für die Elemente von Z = 5-101. In den folgenden Abbildungen sind die Fluoreszenzquerschnitte für Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus der Elektronen in der Elektronenhülle angegeben, die

wichtigsten sind in Abbildung 2.14 mit Siegbahn- und IUPAC-Notierung (in Klammern) dargestellt. Die Plots wurden mithilfe des Skripts `Auto_Script_Fluor` erstellt.

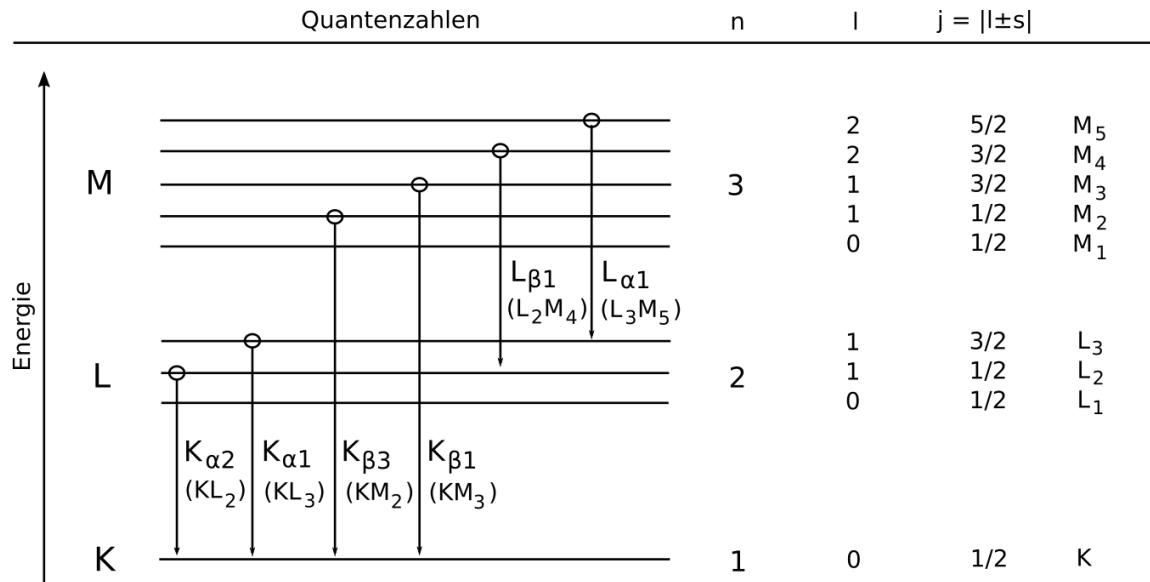


Abbildung 2.14 – Schematische Darstellung einiger Übergänge zwischen Energieniveaus, die Abbildung ist Bild 2.5 aus Spieß *et al.*^[18] nachempfunden

Regt man eine Probe mit Röntgenstrahlen einer bestimmten Energie an, so wird sekundäre charakteristische Strahlung emittiert, die sich aus mehreren Übergängen zusammensetzt, wie in Abbildung 2.15 am Beispiel Ni zu erkennen ist: Es sind Werte für die charakteristische Strahlung der Übergänge $L_1L_{2,3}$, L_1M_3 , $L_1O_{2,3}$, L_2M_4 , L_2N_4 , L_3M_5 , $L_3N_{4,5}$, L_3M_1 , $KL_{2,3}$ und $KM_{2,3}$ dargestellt, wobei im Beispiel die L-Strahlung v.a. im Energiebereich von ca. 1-5 keV und die K-Strahlung ab 9 keV auftritt.

Für die weiteren Betrachtungen wurde aus den Einzelwerten der Übergänge bei unterschiedlichen Energien ein Gesamtfluoreszenzquerschnitt σ_F berechnet, der für die einzelnen Wellenlängen in Abbildung 2.16 in Abhängigkeit der Ordnungszahl abgebildet ist. Da bei Krause keine Werte für die exakten Energien von $Cu-K_{\alpha}$, $Cu-K_{\beta}$ oder $Mo-K_{\alpha}$ vorliegen, wurden diese mithilfe linearer Interpolation im Skript berechnet, d.h. die verwendeten Werte stellen nur Näherungswerte dar. Bei Elementen mit höherem Z muss außerdem beachtet werden, dass für die Abbildungen nur die bei Krause beschriebenen Übergänge auf die K- und L-Schale berücksichtigt wurden.

Der direkte Vergleich der Fluoreszenzquerschnitte der Wellenlängen mittels der farbigen Periodensystem-Plots ergibt für $Cu-K_{\beta}$ und $Cu-K_{\alpha}$ ein ähnliches Bild wie bei dem Vergleich der Massenschwächungskoeffizienten: Im Vergleich steigt der Wert für $Cu-K_{\alpha}$ gegenüber $Cu-K_{\beta}$ bis zum Element Ni an, fällt dort im Gegensatz zu $Cu-K_{\beta}$ ab und steigt anschließend

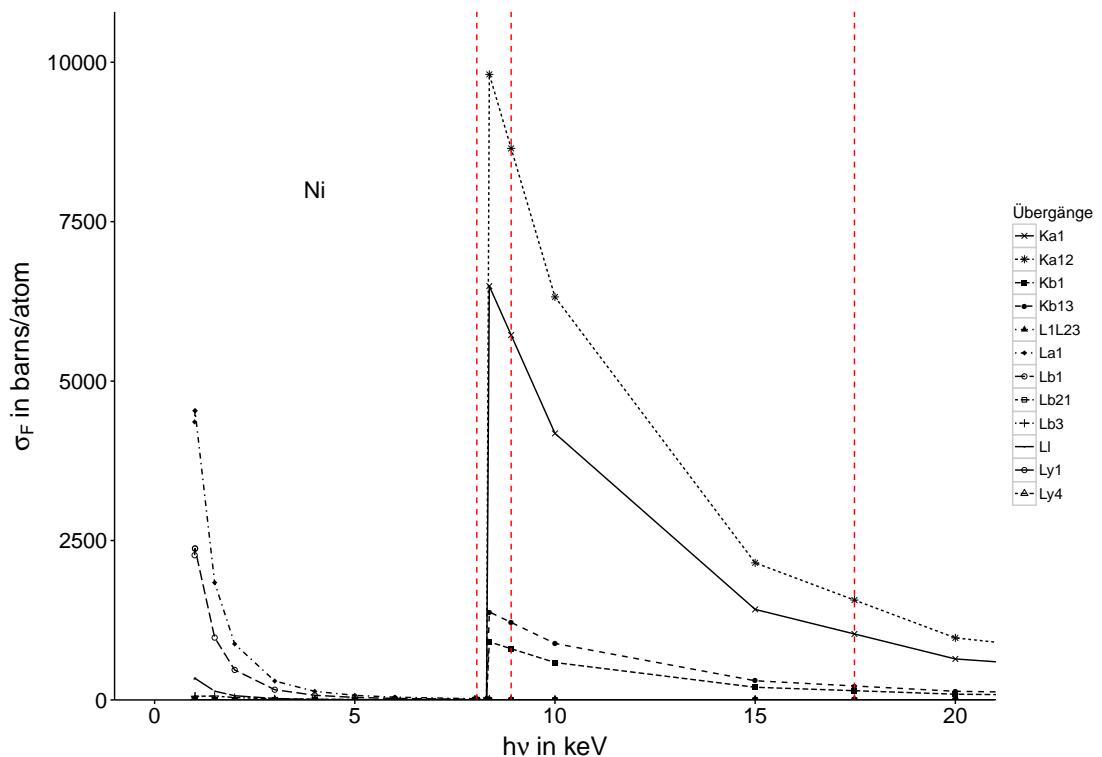


Abbildung 2.15 – Fluoreszenzquerschnitte bei unterschiedlichen Energien für Ni, die drei senkrechten Striche markieren die Energien von $Cu-K_{\alpha}$, $-K_{\beta}$ und $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung

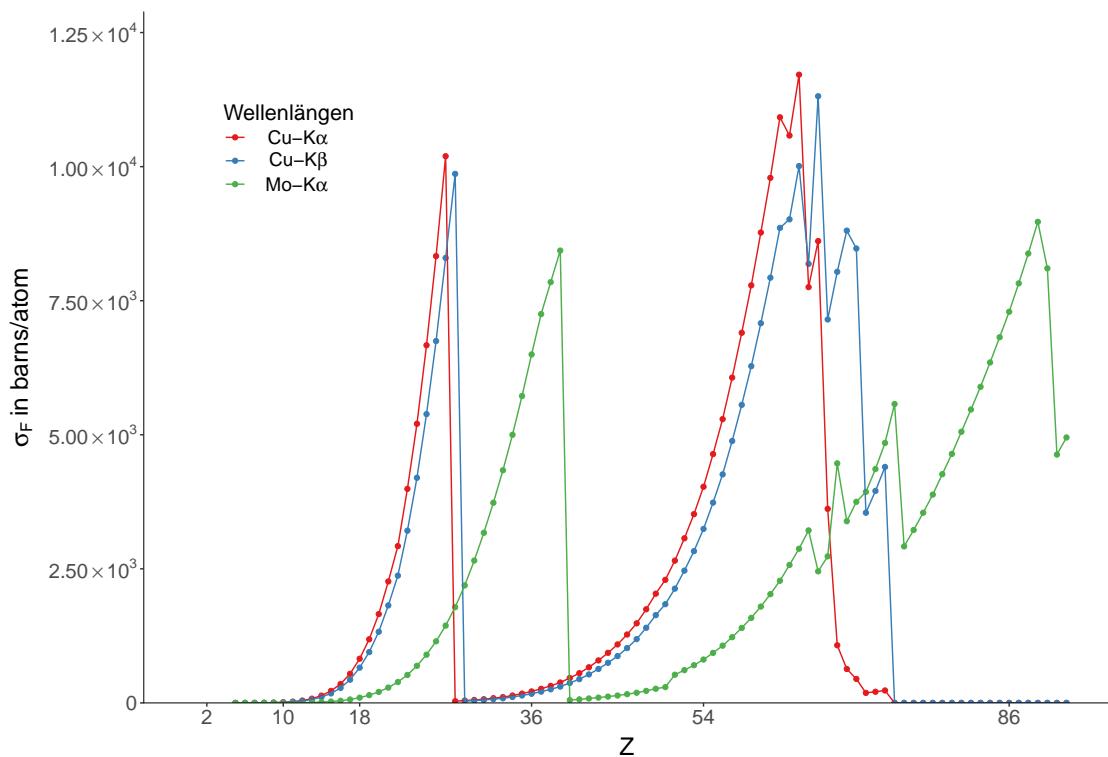


Abbildung 2.16 – Vergleich der interpolierten Gesamtfluoreszenzquerschnitte für Cu-K α , Cu-K β und Mo-K α

mit Cu- K_{β} wieder an. Cu- K_{β} zeigt nur bei den Elementen Ni, Hf, Ta und der Gruppe Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu einen höheren Fluoreszenzquerschnitt als Cu- K_{α} .

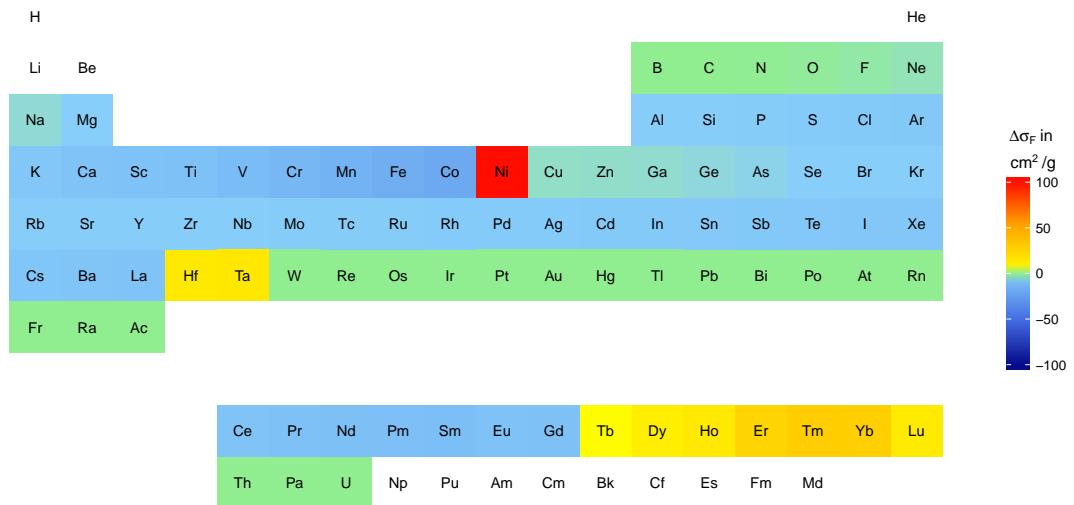


Abbildung 2.17 – Vergleich der Fluoreszenzquerschnitte von Cu- K_{β} und Cu- K_{α}

Auch bei dem Vergleich von Cu- K_{β} und Mo- K_{α} -Strahlung lassen sich Ähnlichkeiten bzgl. der Werte der Massenschwächungskoeffizienten finden: Der Fluoreszenzquerschnitt von Cu- K_{β} steigt gegenüber dem Querschnitt von Mo- K_{α} bis Ni stark an und fällt bei Cu stark ab. Für die Elemente Cu bis Y mit $Z = 29 - 39$ liegt die Anregungsenergie für K-Strahlung zwischen der Energie von Cu- K_{β} und Mo- K_{α} -Strahlung, d.h. durch Mo- K_{α} wird mehr Röntgenfluoreszenz produziert. Ab Zr bis Yb erzeugt Cu- K_{β} laut den Daten wieder im Vergleich mehr Fluoreszenz; im Unterschied zum Massenschwächungskoeffizienten sinkt die Fluoreszenz ab Lu wieder unter den Wert von Mo- K_{α} .

Während bei dem Vergleich der Massenschwächungskoeffizienten von Cu- K_{α} und Mo- K_{β} der Wert für Cu- K_{α} trotz Absorptionskanten immer über dem Wert der Molybdänstrahlung liegt, lassen sich für die Fluoreszenzquerschnitte bei den Elementen Ni-Y und Er-U für Molybdän höhere Werte feststellen.

Da die sekundäre Fluoreszenzstrahlung einen Teil des Hintergrundrauschen darstellt, kann über Vergleiche der Fluoreszenzquerschnitte das Ausmaß an Hintergrund, welches

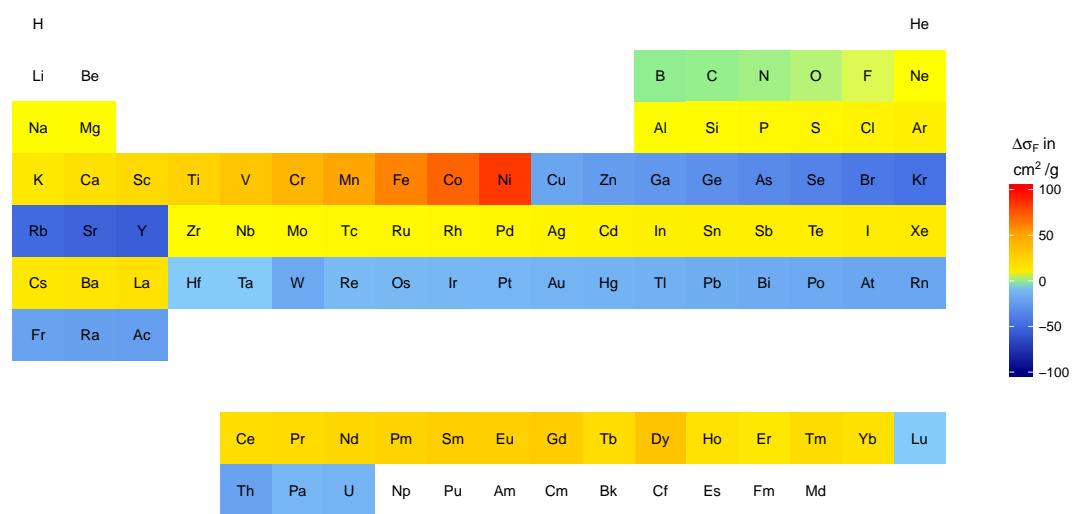


Abbildung 2.18 – Vergleich der Fluoreszenzquerschnitte von Cu-K_β und Mo-K_α

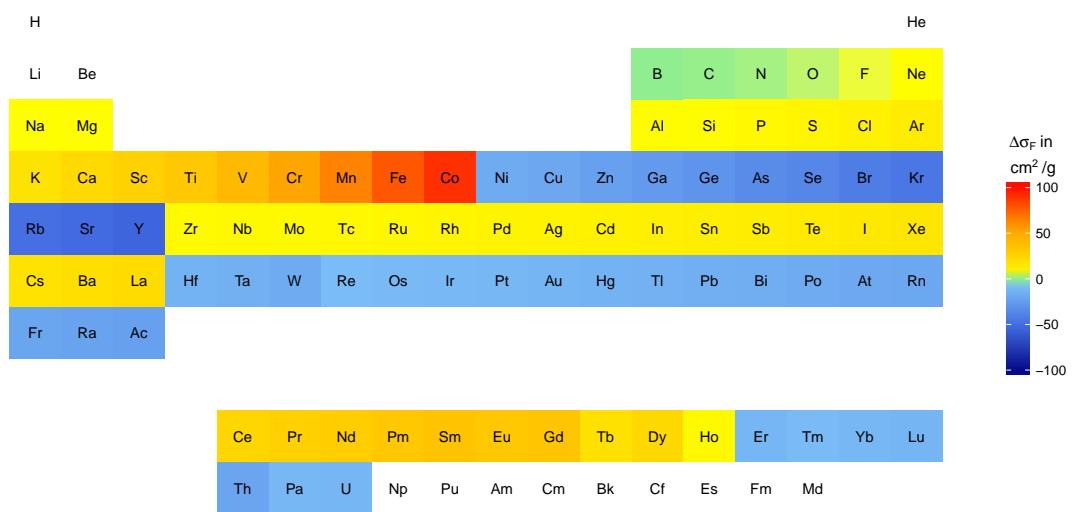


Abbildung 2.19 – Vergleich der Fluoreszenzquerschnitte von $Cu-K_{\alpha}$ und $Mo-K_{\alpha}$

durch diesen Teil der Wechselwirkung zum Gesamtrauschen addiert wird, bei den verschiedenen Wellenlängen abgeschätzt werden. Da die verwendeten Rohdaten zum Teil auf theoretischen Berechnungen basieren^[47], davon lineare Interpolationen gebildet wurden und bei der gesamten Betrachtung vereinfacht nur die Primärfluoreszenz berücksichtigt wurde -im realen Experiment treten neben der Primärfluoreszenz, durch Absorption und Abstrahlung der Fluoreszenzphotonen im Kristall, auch Sekundär- und Tertiärfluoreszenz mit jeweils absteigenden Intensitäten auf- können die vorgestellten Plots nur Trends anzeigen. Gerade in der Nähe von Absorptionskanten, wie z.B. bei Cu-K_β und dem Element Cu, kann sich durch unterschiedliche chemische Umgebungen der tatsächliche Fluoreszenzquerschnitt von dem angegebenen deutlich unterscheiden. Allgemein verschieben sich die Grenzen der Anregungsenergien mit zunehmender Ordnungszahl immer weiter in den Bereich höherer Energie, d.h. bei Bestrahlung von Ni und möglicherweise Cu reicht die Energie der Cu-K_β-Strahlung noch zur Erzeugung von K-Fluoreszenzstrahlung aus, bei Zn wird keine K-Strahlung mehr erzeugt. Für rein organische Proben liegen die Werte für die Fluoreszenzquerschnitte ca. um den Faktor $10^3 - 10^4$ niedriger, wie in Abbildung 2.20 zu sehen ist, und spielen somit als Beitrag zum Hintergrundrauschen nur eine untergeordnete Rolle.

Neben der Fluoreszenzstrahlung, die durch Wechselwirkung des Röntgenstrahles mit der Probe entsteht, muss auch die Strahlung berücksichtigt werden, die ihren Ursprung in der Interaktion mit dem Probenträgermaterial, wie Loops, Mineralöl oder auch Glas hat. Vor allem bei seitlich auf Glasfäden aufgeklebten Kristallen kann sich bei bestimmten Winkeln ein im Verhältnis zum Kristall großes Volumen an Glas im Strahl befinden, welches dann zusätzliche Fluoreszenzstrahlung produziert.

Anomale Dispersion

Der Begriff anomale Dispersion bezeichnet einen weiteren Effekt, der bei der Wechselwirkung des Röntgenstrahles mit den Elektronenhüllen der Kristallatome beobachtet werden kann^[48]. Die beteiligten Teilchen verhalten sich hierbei vereinfacht formuliert wie gedämpfte harmonische Oszillatoren: Der einfallende Röntgenstrahl lenkt ein Elektron des streuenden Atoms aus, das sich wie ein gedämpfter Dipol-Oszillatator (Lorentz-Oszillatator) mit der Frequenz der Absorptionskante verhält^[49,50]. Durch die Dämpfung wird die gebeugte Röntgenstrahlung in Amplitude und Phase leicht verändert, was im Atomformfaktor durch die Terme der Dispersionskorrektur f' und f'' beschrieben wird. Während der Realteil f' sowohl positiv als auch negativ sein kann, ist der Imaginärteil f'' immer positiv; die jeweiligen Werte sind in den „International Tables for Crystallography Vol. C“^[23] notiert. Solange sich die Frequenz der einfallenden Röntgenphotonen stark von der Resonanzfrequenz der

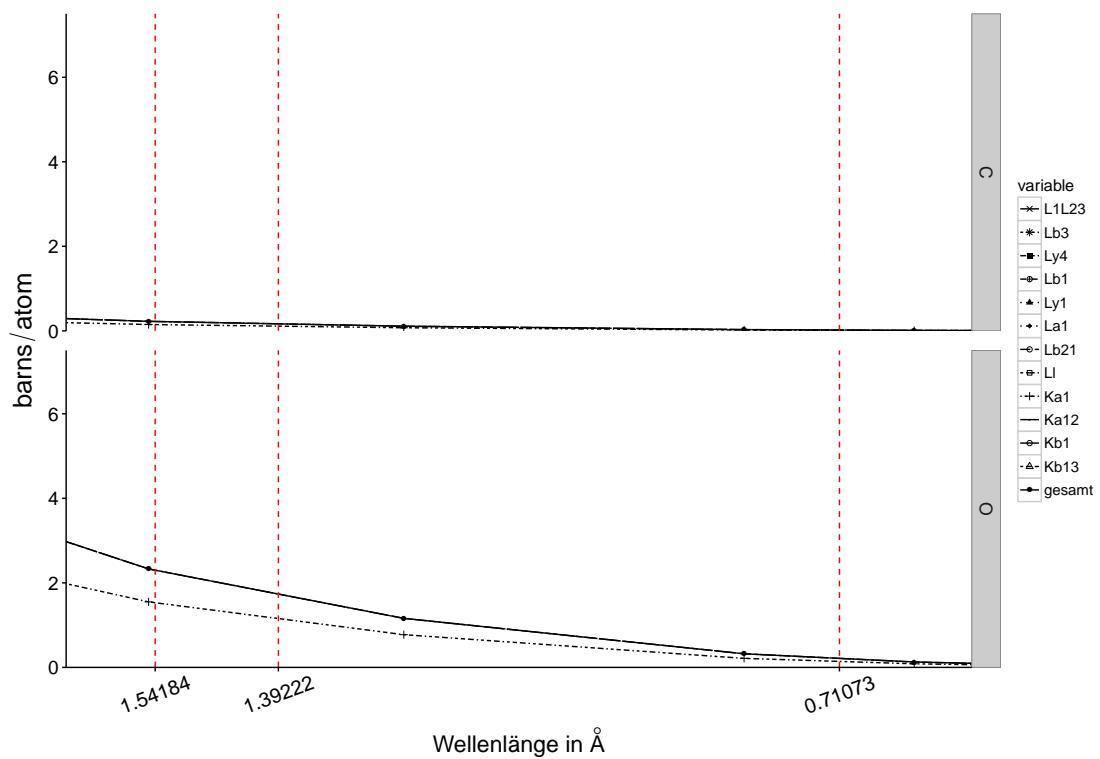


Abbildung 2.20 – Vergleich der Fluoreszenzquerschnitte bei unterschiedlichen Wellenlängen für die Elemente C und O

Elektronen in der Elektronenhülle unterscheidet, tritt keine oder kaum anomale Dispersion auf.

$$f = f_0 + f' + i \cdot f'' \quad (2.8)$$

Anomale Dispersion bei Elementen

Der Atomformfaktor f_0 für die ideale elastische Streuung von Röntgenstrahlen ist vom Streuwinkel, der Wellenlänge, der Anzahl und der Verteilung der Elektronen im Atom abhängig^[28]. Da die Winkelabhängigkeit von der ElektronendichteVerteilung in der Atomhülle des jeweiligen Atoms abhängt, spricht man vom „Atomformfaktor“. Der anomale Anteil der Streuung f' und f'' ist nicht vom Winkel, aber von Atomtyp und Wellenlänge abhängig, siehe Abbildung 2.21. 1951 zeigten Bijvoet et al.^[51], dass die Beiträge der anomalen Dispersion dazu verwendet werden können, die absolute Struktur einer Probe zu bestimmen. Durch diese Beiträge werden Amplituden und Phasen der Reflexe des Friedelpaares verändert, es entstehen so genannte Bijvoet-Differenzen. Diese treten bei nicht-zentrosymmetrischen Strukturen auf, in denen für Friedel-Paare das Friedelsche Gesetz in Gleichung 2.9 nicht mehr streng gilt.

$$I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad (2.9)$$

Die Begriffe „absolute Struktur“ und „absolute Konfiguration“ werden in kristallographischem Zusammenhang verwendet, um die räumliche Anordnung der Atome zu beschreiben. Flack und Bernardinelli^[52] differenzierten die beiden Begriffe: Unter der absoluten Konfiguration verstehen sie die „räumliche Anordnung der Atome einer technisch bzw. physikalisch identifizierten chiralen molekularen Einheit und deren stereochemische Beschreibung“, während die absolute Struktur als „räumliche Anordnung der Atome eines technisch bzw. physikalisch identifizierten nicht-zentrosymmetrischen Kristalles und deren Beschreibung durch die Maße der Einheitszelle, Raumgruppe und Koordinaten der Atome“ definiert wird. Innerhalb der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen können chirale und achirale Moleküle nur in den 65 Sohncke-Raumgruppen chiral auskristallisieren, die mit Drehungen und Schraubungen nur Symmetrieroberationen erster Art enthalten^[53,54]. Im Folgenden wird der Begriff absolute Struktur verwendet, da dieser einen breiteren Anwendungsbereich hat und z.B. für die Bestimmung der absoluten Struktur z.B. der Ylid-Kristalle aus Unterabschnitt 2.5.4 verwendet werden kann, in denen kein chirales Molekül vorliegt. Ein weiteres Beispiel hierfür ist die Struktur von Rechts- bzw. Linksquarz: Die in beiden Quarz-Varianten vorkommenden SiO_4 -Tetraeder unterscheiden sich nur in ihrer Verknüpfung entlang der kris-

tallographischen c-Achse: Während die SiO_4 -Einheiten im Linksquarz linksdrehend in einer Spirale verknüpft sind, ist die Spirale bei Rechtsquarz rechtsdrehend ausgeprägt.

Um die absolute Struktur eines Kristalles zu bestimmen, kann es ausreichen, die Differenz der kristallografischen R-Werte der beiden in Frage kommenden Enantiomere einer enantiomerienreinen Substanz mit dem Hamilton-Test zu vergleichen^[55]. Besser geeignet sind nach Rogers^[56] allerdings Methoden, die die vorher genannten Bijvoet-Differenzen nutzen. Er zeigte, dass mithilfe der Werte für f'' als Parameter in der Verfeinerung eine Aussage über die absolute Struktur einer Verbindung erhalten werden kann. Daher werden im Folgenden die Werte für f'' der einzelnen Elemente herangezogen, um Abschätzungen zur Größe der Beiträge der anomalen Dispersion bei den drei Wellenlängen zu treffen.

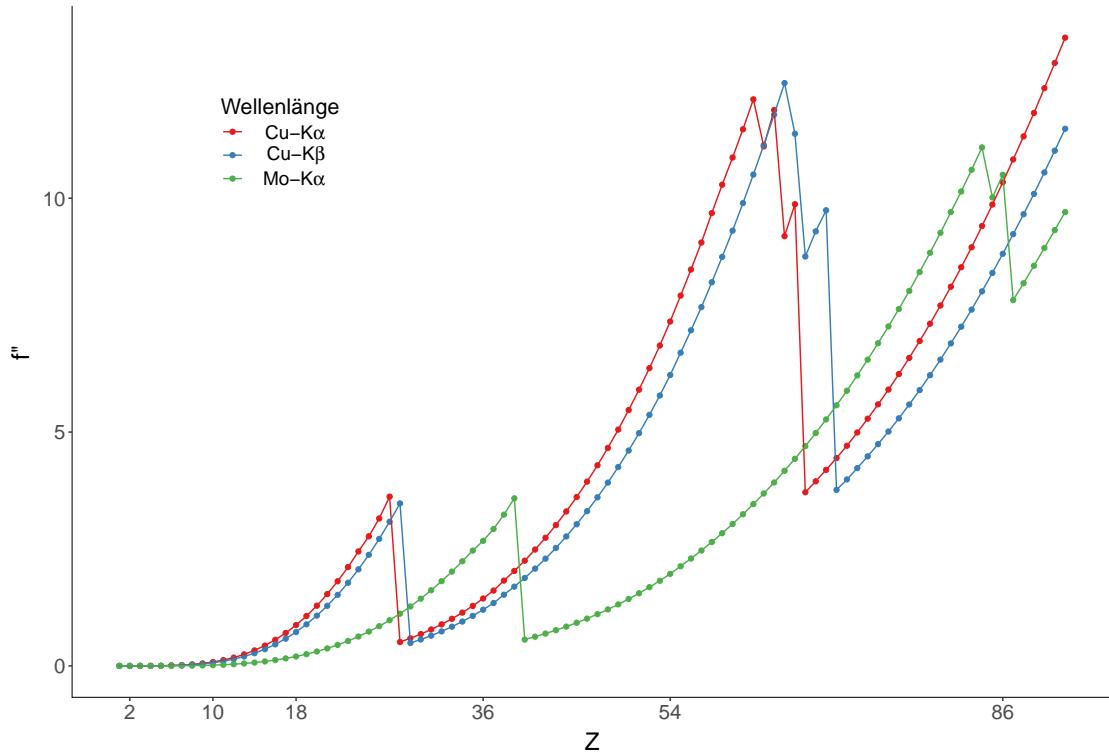


Abbildung 2.21 – Vergleich der f'' -Werte aller Elemente bis U in Abhängigkeit der Wellenlänge

Analog zur Absorption und dem μ -Wert der einzelnen Elemente steigt der Wert von f'' im Allgemeinen mit der Ordnungszahl der beteiligten Atome an, auch hier wieder unterbrochen im Bereich der Absorptionskanten. Die Elemente organischer Verbindungen weisen für alle drei Wellenlängen, wie in Tabelle 2.6 zu sehen, nur niedrige Werte für f'' auf, wobei diese von $Cu-K_{\beta}$ nach $Mo-K_{\alpha}$ stark abfallen, was die Bestimmung der absoluten Struktur mit $Mo-K_{\alpha}$ bei diesen Verbindungen erschwert. Ein gängiges Mittel hierfür ist die Verwendung

Tabelle 2.6 – f'' -Werte einiger ausgewählter Elemente, abhängig von der verwendeten Strahlung^[23]

Wellenlänge	Cu-K _α	Cu-K _β	Mo-K _α
H	0.0000	0.0000	0.0000
C	0.0091	0.0073	0.0016
N	0.0181	0.0145	0.0033
O	0.0323	0.0260	0.0061
S	0.5584	0.4607	0.1245
Br	1.2830	1.0693	2.4664

bestimmter schwerer Elemente im Lösungsmittel oder zur Herstellung einer Verbindung, wie z.B. Br, da schon ein schwereres Atom in den im Kristall vorhandenen Lösungsmittelmolekülen für eine verbesserte Bestimmung der absoluten Struktur sorgen kann^[57], siehe Tabelle 2.6. Hierbei sind die unterschiedlichen Werte für die zu vergleichenden Wellenlängen zu beachten: Während Cu-K_α von $Z = 1$ –27 die höchsten Werte für f'' liefert, immer knapp gefolgt und bei $Z = 28$ von Cu-K_β übertroffen, liegen die Werte für Mo-K_α ab $Z = 29$ bis $Z = 39$ (Cu-Y) über denen der beiden Kupferwellenlängen. Daher ist es gerade bei Messungen mit Mo-K_α sinnvoll, ein Element wie Br zur Bestimmung der absoluten Struktur hinzuzufügen^[58]. Im Bereich noch schwererer Elemente liegen die Mo-K_α-Werte für f'' ab $Z = 67$ über den Cu-K_α- bzw. ab $Z = 70$ über den Cu-K_β-Werten.

Für die Abbildungen zur Übersicht über das Periodensystem wurden die Werte für f'' für alle Elemente und den drei Wellenlängen Cu-K_α, Cu-K_β und Mo-K_α mittels **Platon**^[38] berechnet. Die Werte für Cu-K_α und Mo-K_α wurden jeweils vom Wert für Cu-K_β abgezogen, so dass sich in den folgenden Plots die Differenz zwischen den beiden jeweiligen Wellenlängen wieder in Form eines farbigen Periodensystems darstellen lässt.

Anomale Dispersion bei Verbindungen

Das Programm **Platon**^[38] berechnet für bereits gemessene Experimente aus den f'' -Werten der anomalen Dispersion der Einzelemente, der Wellenlänge und dem Intensitätsdatenset den Friedif-Wert. Dieser wurde von Flack und Shmueli^[59] bei der Analyse der Intensitätsdifferenzen von Friedel-Paaren zunächst für die Raumgruppe P1 etabliert. Später erweiterten Shmueli et al. den Gültigkeitsbereich des Friedif-Wertes auf alle nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen^[60]. Der Friedif-Wert trifft eine Aussage über die Quantität der bei dem Experiment entstehenden Beiträge der anomalen Dispersion^[61], er wird als $10^4 \cdot \chi$ angegeben.

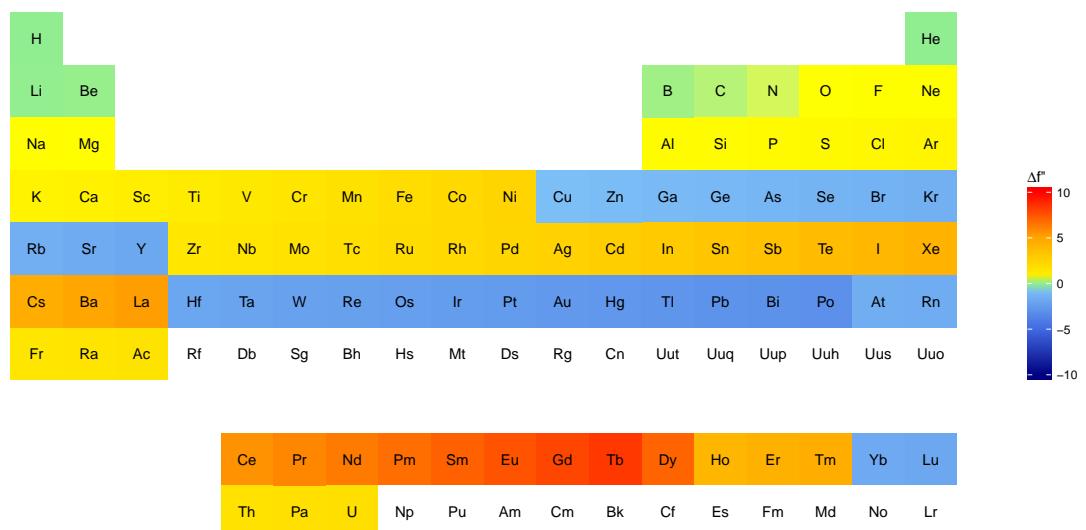


Abbildung 2.22 – Übersicht über die Differenz der f'' -Werte zwischen $Cu-K_{\beta}$ - und $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung im Periodensystem

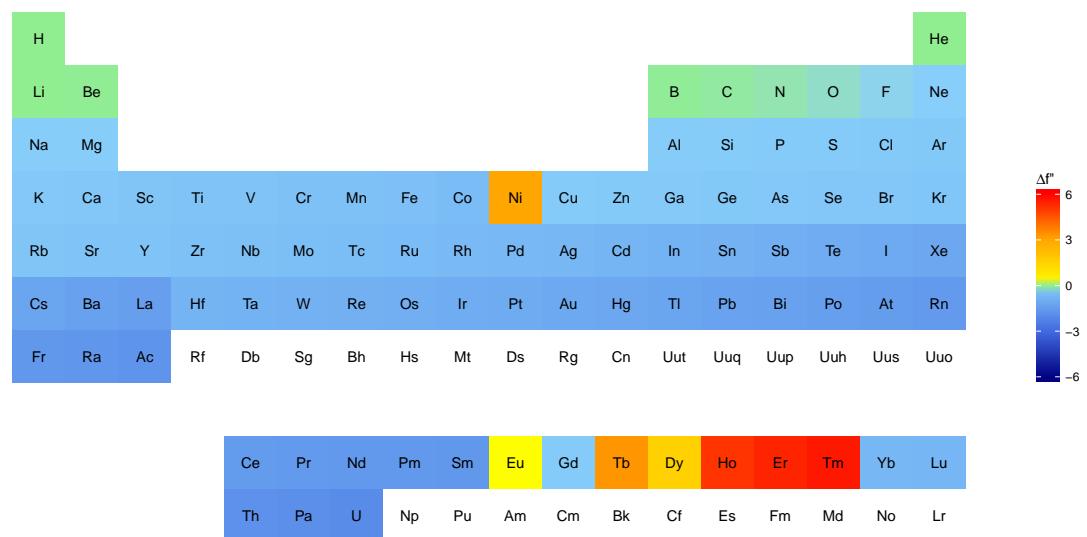


Abbildung 2.23 – Übersicht über die Differenz der f'' -Werte zwischen Cu- K_{β} - und Cu- K_{α} -Strahlung im Periodensystem

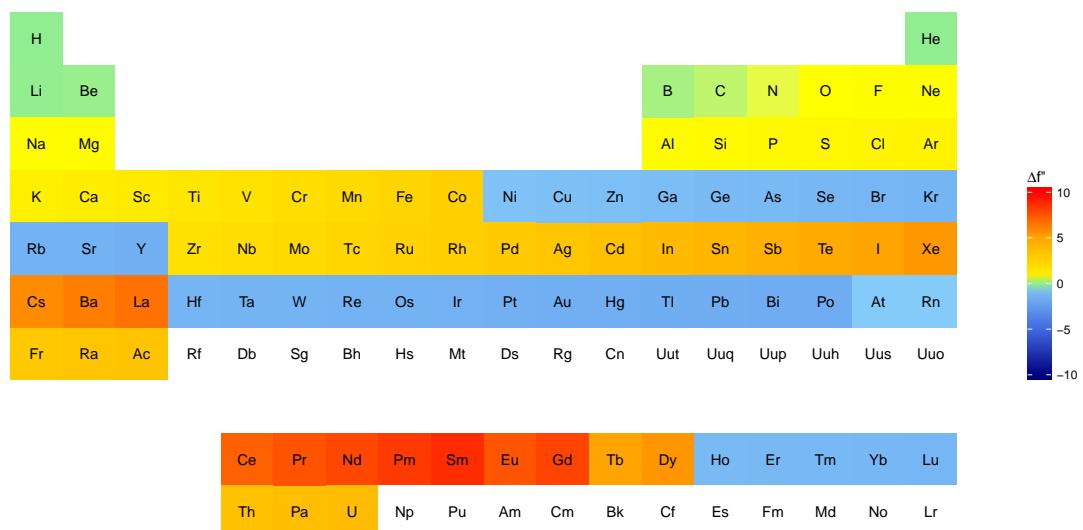


Abbildung 2.24 – Übersicht über die Differenz der f'' -Werte zwischen Cu- K_{α} - und Mo- K_{α} -Strahlung im Periodensystem

$$\chi = \langle D^2 \rangle^{1/2} / \langle A \rangle \quad (2.10)$$

χ bezeichnet in Gleichung 2.10 das Bijvoet-Intensitätsverhältnis, welches sich aus den durchschnittlichen Intensitäten A und den Differenzintensitäten D der Friedelpaare errechnet. Etwas ausführlicher ist dies in Gleichung 2.11 dargestellt: Im ersten Teil der Gleichung werden die Durchschnittswerte der Intensitätsunterschiede von zentrosymmetrisch angeordneten Atomen (Q) von denen aller vorhandenen Atome (N) subtrahiert, so dass nur noch die Intensitätsunterschiede der nicht-zentrosymmetrische Atome verbleiben. Diese werden dann durch die Durchschnittsintensität der Friedelpaare geteilt^[62].

$$\chi = 2 \left[\sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N (f_j f_l'' - f_l f_j'')^2 - \sum_{j=1}^Q \sum_{l=1}^Q (f_j f_l'' - f_l f_j'')^2 \right] \times \left(\sum_{j=1}^N f_j^2 + \sum_{j=1}^N f_j''^2 \right)^{-1} \quad (2.11)$$

Zur zweifelsfreien Bestimmung der absoluten Struktur einer Verbindung führten Flack und Bernardinelli Werte von 80 für eine enantionmererenreine Verbindung und 200 für den allgemeinen Fall als Minimal-Grenzwerte für den Friedif-Wert ein^[63], die als horizontale, gestrichelte Linien in Abbildung 2.25 enthalten sind. Die Abbildung wurde mithilfe des Skripts **Auto_Script_Platon** erstellt; auf diese Weise lassen sich die Unterschiede im Friedif-Wert eines oder mehrerer Experimente für drei Wellenlängen direkt vergleichen.

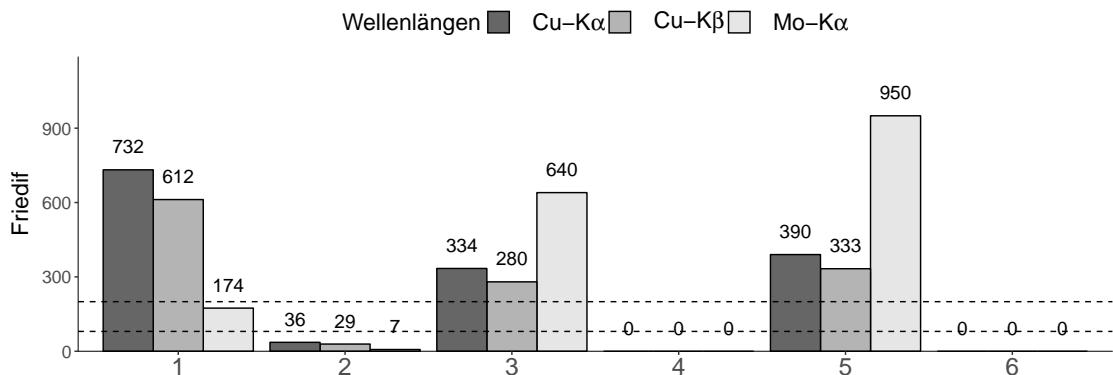


Abbildung 2.25 – Friedif-Werte der Verbindungen 1-6 bei Cu-K α , Cu-K β und Mo-K α , der Friedif-Wert nicht-chiraler Verbindungen ist auf 0 gesetzt

In Abbildung 2.25 bestätigen sich die in Abbildung 2.22 und Abbildung 2.23 dargestellten Elementeigenschaften: Cu-K β liefert im Vergleich zu Cu-K α bei fast allen Elementen geringere Beiträge anomaler Dispersion, was sich in allen Verbindungen 1,2,3 und 5 als niedrigerer Friedif-Wert niederschlägt. Die Werte für f'' bei Mo-K α steigen aufgrund von

Absorptionskanten ab Ni bzw. Cu gegenüber der Cu-Strahlung an, was zu erhöhten Friedif-Werten bei den Verbindungen 3 und 5 führt. Im Bereich solch schwerer Elemente übertrifft allerdings auch der niedrigere Friedif-Wert bei Cu-Strahlung die gesetzte Grenze von 200.

2.1.4 Diskussion

Die grundsätzlichen Trends der Unterschiede in Absorption, anomaler Dispersion und Fluoreszenz sind im Prinzip bekannt und meist in Form von praktischen Empfehlungen gehalten, z.B. sind im Kapitel „Practical aspects of data collection“ im Buch „Crystal Structure Analysis: Principles and Practice“^[64] Hinweise aufgeführt, wann z.B. Cu-K_α oder Mo-K_α bei einer Messung verwendet werden sollte. Erfahrene Benutzer entscheiden meist intuitiv, welche Wellenlänge sich für die jeweilige Probe am besten eignet, vorausgesetzt, mehrere Wellenlängen stehen zur Auswahl. Durch die Absorptionskanten, die für unterschiedliche Wellenlängen und Elemente das Ausmaß von Absorption, Fluoreszenz und anomaler Dispersion in der Probe verkomplizieren, ist es sinnvoll, diese Effekte genauer zu beleuchten.

Absorption

Zusammengefasst steigt die Absorption μ mit Z an, d.h. je schwerer die beteiligten Elemente, desto größer die Absorption. Cu-K_α weist mit der Ausnahme von Ni, Tb, Dy, Ho, Er und Tm bei allen Elementen einen höheren μ -Wert auf als Cu-K_β . Beim Vergleich von Mo-K_α und Cu-K_β fällt die in Abbildung 2.8 ersichtliche Reihe von Elementen (Cu-Y) ins Auge, bei der durch die Lage der Absorptionskanten Cu-K_β einen niedrigeren μ -Wert besitzt als Mo-K_α ; die absoluten Unterschiede fallen jedoch gering aus. Durch eine weitere Absorptionskante nähert sich die Absorption von Cu-K_β ab dem Element Tm wieder an Mo-K_α an.

Röntgenfluoreszenz

Eine hohe Absorption kann nicht nur durch den Verlust an Intensität die Daten negativ beeinflussen: Falls die Energie der Röntgenstrahlung ausreicht, um Atome in der Probe zu ionisieren, kann dies zur Emission ungerichteter Strahlung des angeregten Atoms und somit zu einem erhöhten Hintergrundrauschen führen. Da die Fluoreszenz in engem Zusammenhang mit der Absorption einer Probe steht, ist diese bei organischen Proben mit Leichtatomen wie z.B. H, C, N, O, die nur eine geringe Absorption aufweisen, ebenfalls nur schwach ausgeprägt. Durch die Erzeugung von K-Fluoreszenzstrahlung bei den Elementen Cu bis Y mit $Z = 29 - 39$ durch Mo-K_α -Strahlung sollte bei einer Messung verstärktes Hintergrundrauschen zu bemerken sein, somit müssten Cu-K_α und -K_β im Vergleich zu

Mo-K α bei Vergleichsmessungen durch ein besseres Signal-Rauschverhältnis mit verbesserten Gütefaktoren auffallen. Dieser Effekt sollte für das Element Y am stärksten ausgeprägt sein. Einschränkend muss hier erwähnt werden, dass durch die Algorithmen der Behandlung von Hintergrundrauschen bei **CrysAlisPro**^[37] die Effekte der erhöhten Fluoreszenzstrahlung trotz des verringerten Singal-Rauschverhältnisses womöglich weitgehend aus den Daten entfernt werden. Außerdem ergibt sich dieser potentielle Vorteil bei der Messung mit Cu-K α und -K β -Strahlung gegenüber Mo-K α -Strahlung nur bei der Verwendung von Detektoren, die die Energie der einfallenden Photonen nicht differenzieren können (nicht-diskriminativ) wie z.B. die in dieser Arbeit verwendeten CCD-Detektoren, siehe Unterabschnitt 2.3.4.

Anomale Dispersion

Das Ausmaß der anomalen Dispersion ist grundsätzlich vom Ausmaß der Gesamtwechselwirkung abhängig, d.h. je höher die Gesamtwechselwirkung, desto stärker der anomale Anteil. Für die Bestimmung der absoluten Struktur eines Kristalls bietet geringe Absorption daher keine Vor-, sondern Nachteile. Durch die Periodensystem-Plots kann anhand der Vergleichswerte für einzelne Elemente bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen eine grobe Vorauswahl getroffen werden. Vergleicht man die Unterschiede in f'' mit den Differenzwerten für μ , so kann für den Vergleich Cu-K α –Mo-K α festgestellt werden, dass Cu-K α immer einen höheren μ -Wert aufweist, aber Mo-K α für die Elemente Ni-Y und Ho-Rn höhere Werte für f'' präsentiert. Im Vergleich Cu-K β –Cu-K α zeigt Cu-K β bei Ni und Tb-Er höhere Werte, für f'' ist auch der Wert für die Elemente Eu und Tm höher. Cu-K β –Mo-K α zeigt sowohl bei μ als auch bei f'' höhere Werte für Mo-K α von Cu-Y. Während der μ -Wert von Cu-K β zwar stark ab Tm abfällt, erreicht dieser nicht den Wert von Mo-K α , die f'' -Werte von Cu-K β liegen ab Yb unter denen von Mo-K α .

Wie bei der Absorption bietet auch hier die Berechnung des Friedif-Wertes^[62] für eine Verbindung mittels **Auto_Script_Platon** die Möglichkeit einer genaueren Einschätzung für Verbindungen. Ab einer bestimmten Größe der Atome ist der Beitrag der anomalen Dispersion und somit auch der Friedif-Wert bei allen Wellenlängen ausreichend groß, d.h. eine zusätzliche Erhöhung des Friedif-Wertes bei schweren Elementen erbringt keinen weiteren Mehrwert für die Strukturlösung; hier überwiegen die negativen Folgen der hohen Absorption.

2.2 Datengewinnung und -verarbeitung

Um Daten sinnvoll analysieren zu können, muss der Analyst die Daten kennen, d.h. deren Struktur und Inhalt. Da beides bei der Bearbeitung eines neuen Themas in Teilen oder vollständig unbekannt ist, muss der stetige Fortschritt im Metawissen über die Daten in die Auswertung der Daten mit einfließen. Dies ist nur möglich, wenn sich die Methode der Auswertung ständig weiterentwickelt, ansonsten müssten die Auswertungsschritte kontinuierlich wiederholt werden, was ein Vielfaches an Zeit und Aufwand kosten würde. Die in dieser Arbeit in der freien Programmiersprache R erstellten Skripte sind daher mit jeden Wissensfortschritt „gewachsen“, was sich auch an der Versionskontrolle der einzelnen Skripte ablesen lässt. Natürlich ist der Aufwand, eine Programmiersprache zu erlernen und anzuwenden erst ab einer gewissen Menge und Komplexität an Daten sinnvoll. Um nun die Eigenschaften der Wellenlängen Cu- K_{α} , Cu- K_{β} und Mo- K_{α} bzgl. der Ein-kristallstrukturanalyse effizient vergleichen zu können, wurden in dieser Arbeit einfache Skripte programmiert, die Rohdaten von Programmen wie **Platon**^[38], **CrysAlisPro**^[37] und **Olex2**^[65] einlesen, verarbeiten und mittels verschiedener Plot-Typen grafisch darstellen. Die Datenverarbeitung wurde in drei Schritte unterteilt: Im ersten Schritt werden die vom „National Institute of Standards and Technology“^[24,33], im Weiteren NIST genannt, und den „International Tables for Crystallography Vol. C“^[23] zur Verfügung gestellten Daten analysiert, um grundsätzliche Unterschiede bzgl. der Wechselwirkung von Röntgenstrahlen unterschiedlicher Wellenlängen mit den Atomhüllen der jeweiligen Elemente festzustellen. Hierfür wurden die Skripte **Auto_Script_PSE**, **Auto_Script_DISP**, **Auto_Script_NIST** und **Auto_Script_Fluor** erstellt. Im zweiten Schritt werden die in der .cif-Datei gespeicherten Daten eines oder mehrerer Einzelexperimente mithilfe des Skripts **Auto_Script_Platon** auf theoretische Eigenschaften bei der Messung mit drei unterschiedlichen Wellenlängen untersucht. Dadurch ist es möglich, bei einer Wellenlänge gemessene Experimente im Hinblick auf alternative Wellenlängen bzgl. Absorption, Transmission und Friedif-Werte zu testen. Letztere liefern Informationen über die Möglichkeit, mit einer Messung die absolute Struktur eines Kristalls zu bestimmen, siehe Abschnitt 2.1.3. Erweitert oder ändert z.B. ein Benutzer seinen Forschungsfokus auf neue Verbindungen, so kann dieser mit den vorhandenen .cif-Dateien entweder die Auswahl der Wellenlänge bei einer bestimmten chemischen Zusammensetzung der Probe überprüfen oder geeignete Proben für eine bestimmte Wellenlänge zusammenstellen. Im dritten Schritt werden Experimente verglichen, die mit Cu- K_{α} , Cu- K_{β} und Mo- K_{α} gemessen wurden. Dadurch kann überprüft werden, ob die im 1. und 2. Schritt gewonnenen theoretischen Unterschiede zwischen den Wellenlängen in realen Experimenten nachgewiesen werden können und wie stark sich diese in den Messergebnissen zeigen. Dieser Schritt wird mithilfe der Skripte **Auto_Script_CrysAlis**, **Auto_Script_Olex** und

`Auto_Script_Plato_Hooft` durchgeführt. Die Skripte wurden, wie vorher erwähnt, mithilfe der freien Programmiersprache R^[66] und der integrierten Entwicklungsumgebung und grafischen Benutzeroberfläche RStudio^[67] erstellt. Die einzelnen Verarbeitungsschritte und die Funktion sind innerhalb der Skripte detailliert dokumentiert und werden daher hier nur grob umrissen. In Abbildung 2.26 ist ein allgemeines Ablaufschema einer Datenverarbeitung^[5,68] abgebildet, mithilfe dessen die allgemeine Prozessierung durch die Skripte erläutert werden kann:

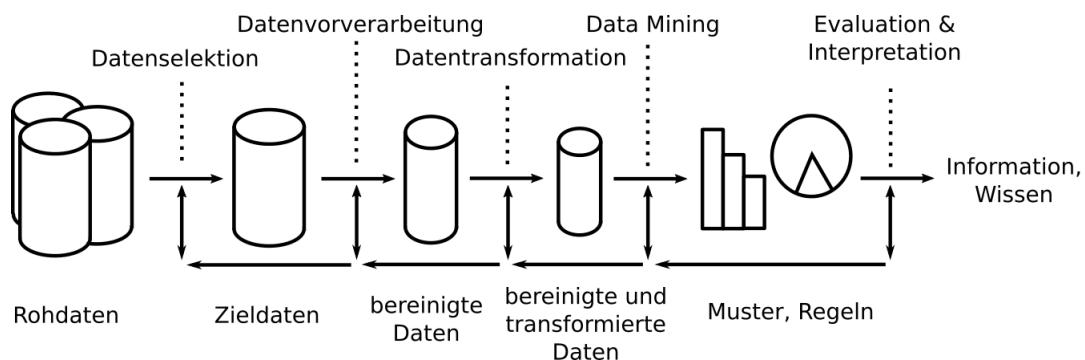


Abbildung 2.26 – Ablaufschema der Datenverarbeitung

`Auto_Script_PSE`, `Auto_Script_DISP`, `Auto_Script_Fluor` und `Auto_Script_NIST` sind vergleichsweise einfach aufgebaut: Sie lesen Daten bzgl. der Elementeigenschaften von NIST^[24,33] und den „International Tables for Crystallography Vol. C“^[23] ein und generieren einfache Linienplots bzw. im Falle von `Auto_Script_PSE` Heatmaps in Form des Periodensystems. `Auto_Script_CrysAlis` liest die .hkl- .p4p- und red.sum-Dateien aller Experimente im Ordner ein, das Skript `Auto_Script_Olex` erfasst .cif- und .lst-Dateien, außerdem führt es mit den eingelesenen .cif-Dateien eine Kommandozeilenversion der Programms `Platon`^[38] aus und liest dessen Ergebnisse in Form von .lis-Dateien anschließend ein. Ähnlich funktioniert das Skript `Auto_Script_Plato`: Dieses importiert nur die .cif-Dateien der Datensätze, erzeugt dann neue, in der Wellenlänge modifizierte .cif-Dateien, aktiviert `Platon`^[38] und liest die entstehenden .lis-Dateien wieder ein. Die eingelesenen Daten werden in sogenannten „data frames“ gespeichert, was kleinen Datentabellen entspricht. Durch die einheitliche Formatierung der Diffraktometerdaten durch `CrysAlisPro`^[37], `Olex2`^[65] und `Platon`^[38] besteht keine Notwendigkeit die Daten stark vorzuverarbeiten. Vereinzelt müssen beim Einlesevorgang mitgenommene Teildaten gelöscht werden, damit eine einheitlich zu verarbeitende Tabelle entsteht, z.B. ist in den .hkl-Dateien nach den Reflexkoordinaten ein kurzer Abschnitt mit Titel, Raumgruppe etc. nachgelagert, der für die Verarbeitung entfernt werden muss. Die eingelesenen Daten werden anschließend bereinigt und transformiert, NA-Werte („not available“) werden entfernt, Datenformate werden je nach Anwendung transformiert:

So müssen z.B. die Zahlenwerte der Wellenlängen 1.54184, 1.39222 und 0.71073 für die Verwendung in einer x-Achse eines Plots als *numeric* formatiert werden; möchte man die Wellenlängen jedoch als Untergruppen für weitere Daten verwenden und nach diesen sortieren, so müssen diese als *factor* vorliegen. In der Phase des „data mining“ werden in dieser Arbeit unterschiedliche Plots generiert, die durch graphisch aufbereitete Informationen die einfache Interpretation der Daten durch den Benutzer erlauben. Um die Skripte zu verwenden, muss die Software R installiert sein und sich das Skript sowie die jeweiligen Dateien der Rohdaten im gleichen Ordner befinden. Anschließend kann das Skript mittels Kommandozeile oder RStudio ausgeführt werden, wodurch automatisch Plots als .pdf und .png-Dateien im Ordner ausgegeben werden. Das Skript *Auto_Script_Platon* ist nicht auf den Vergleich zwischen den in dieser Arbeit untersuchten Wellenlängen beschränkt. Es wurde zur weiteren Verwendung für andere Nutzer mit einer einfachen graphischen Benutzeroberfläche ausgestattet, die über den Vergleich von $Cu-K_{\alpha}$, $-K_{\beta}$ und $Mo-K_{\alpha}$ hinaus weitere Wellenlängenkombinationen zur Auswahl bietet. Potentiell können beliebige Kombinationen programmiert werden, in der aktuellen Version des Skripts sind die Wellenlängen für $Cr-K_{\alpha}$, $Cu-K_{\alpha}$, $Cu-K_{\beta}$, $Mo-K_{\alpha}$ und $Ag-K_{\alpha}$ zu finden.

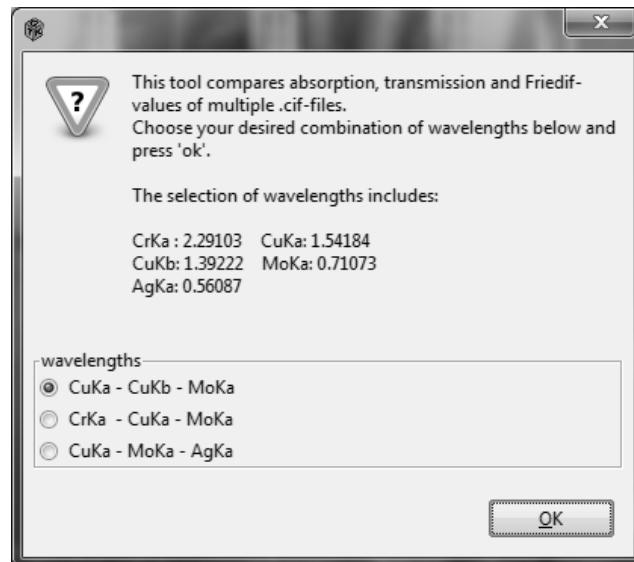


Abbildung 2.27 – graphische Benutzeroberfläche von *Auto_Script_Platon*

Definiert man in der Administrator-Kommandozeile mithilfe der Befehle ASSOC die Dateiendung .Rexec als ausführbare Datei und gibt mit FTYPE die Lage ausführenden Programmes `Rscript.exe` an, dann kann die Datei `Auto_Script_Platon.Rexec` mit einem Doppelklick aufgerufen werden¹.

```
ASSOC .Rexec = RScriptExecutable
FTYPE RScriptExecutable = c:\Program Files\R\
R-3.4.2\bin\x64\Rscript.exe %1 %*
```

In dem Ordner, in dem das Skript liegt, werden automatisch Plots als .pdf- und .png-Dateien erzeugt. Installationshinweise finden sich auf dem beigefügten Datenträger im Datenanalyseordner als Datei `readme.txt`. Durch die Verwendung eigener Programmskripte können Analysen jederzeit ohne Mehraufwand mit neuen oder veränderten Daten wiederholt und passgenaue Plots mit speziellen Energiebereichen oder ausgewählten Elementen erzeugt werden. Zusätzlich werden durch die Entwicklung der Skripte Werkzeuge geschaffen, die von anderen Benutzern für ähnliche Analysen mit z.B. unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung der Proben verwendet werden können.

¹Dieser Tipp stammt von <https://www.r-bloggers.com/making-r-files-executable-under-windows/>

2.3 Gerätetechnik

2.3.1 Einkristalldiffraktometer

In Tabelle 2.7 sind die in dieser Arbeit verwendeten Einkristalldiffraktometer aufgeführt.

Tabelle 2.7 – Spezifikationen der Einkristalldiffraktometer

	Nova (0) ¹	Nova (1) ¹	Nova (2) ¹	Nova (3) ¹	Gemini
Hersteller	ROD	ROD	ROD	ROD	ROD
Röntgenquelle	Micro Focus	Micro Focus	Micro Focus	Micro Focus	Sealed tube
Strahlung	Mo- K_{α}	Cu- K_{α} , - K_{β}	Cu- K_{α} , - K_{β}	Cu- K_{α}	Mo, Cu
Wellenlängen $\bar{\lambda}$	0.71073 Å	1.54184 Å 1.39222 Å	1.54184 Å 1.39222 Å	1.54184 Å 1.39222 Å	1.54184 Å 0.71074 Å
Kollimator	0.5 mm	0.5 mm	0.5 mm	0.5 mm	0.5 mm
Monochromator	Spiegel	Spiegel	Spiegel	Spiegel	Spiegel
Detektor	Eos S2	Titan S2	Titan S2	Atlas	Atlas S2
Aktivbereich	92 mm-Ø	165 mm-Ø	165 mm-Ø	135 mm-Ø	135 mm-Ø

¹ Alle als Nova bezeichneten Geräte sind nahezu baugleich; im Weiteren werden die Geräte nach dem obigen Schema durchnummeriert

2.3.2 Aufbau der verwendeten Einkristall-Diffraktometer

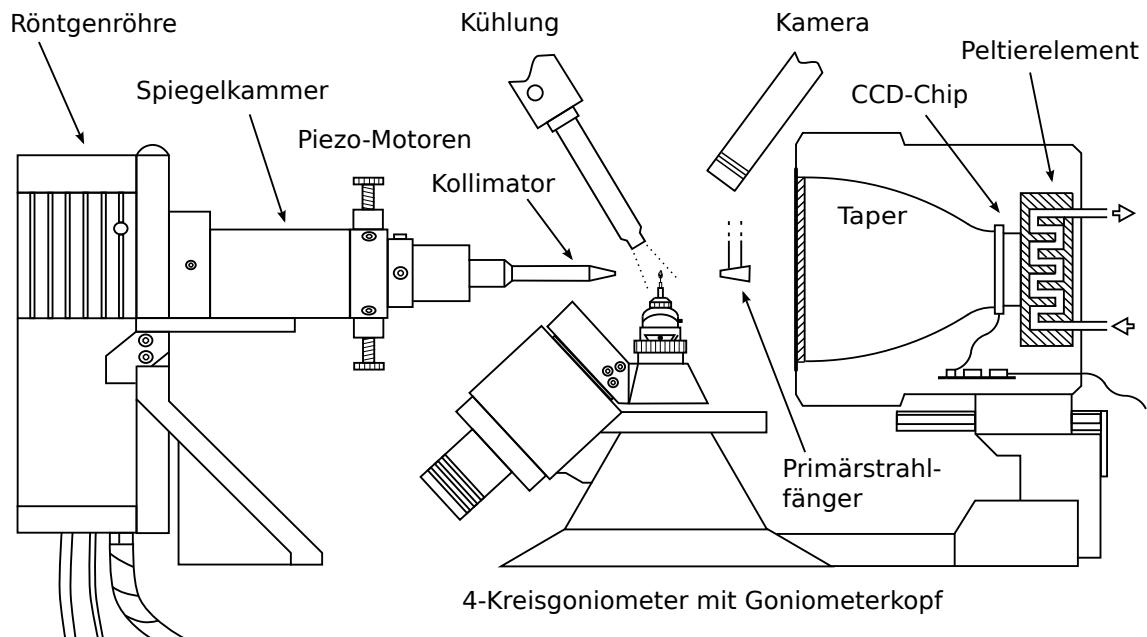


Abbildung 2.28 – Aufbau ROD Nova

Der in der Röntgenröhre produzierte Röntgenstrahl wird durch ein Berylliumfenster in die Spiegelkammer geleitet, die den Strahl bündelt und monochromatisiert. Der Strahl gelangt nun durch den Kollimator, trifft auf die Probe, die auf einem Goniometerkopf montiert ist und wird schlussendlich vom Primärstrahlfänger absorbiert. Die Spiegelkammer besteht aus der äußeren, evakuierten Ummantelung und einer inneren, beweglichen Kammer, in der sich der Spiegelträger befindet. Die innere Spiegelkammer wird von Röhrenseite durch Schrauben, probenseitig durch die Piezo-Motoren in ihrer Lage gehalten, siehe Abbildung 2.32. Haben die Röntgenstrahlen die Spiegelkammer passiert, so sorgt der Kollimator für einen parallelen Strahlungsverlauf der austretenden Strahlung, was über Totalreflexion durch niedrige Einfallsinkel und Absorption der nicht-parallelen Strahlung erreicht wird. Für alle Einkristallexperimente mit Rigaku Oxford Diffraction Nova-Diffraktometern wurde ein Kollimator mit 0.3 mm Lochdurchmesser an der Spitze verwendet. Die daraus austretenden Röntgenstrahlen treffen in der Folge auf den Kristall, der auf einem Goniometerkopf fixiert wurde (siehe Unterabschnitt 2.3.7). Mithilfe der Kamera kann nicht nur der Kristall genau im Strahlengang zentriert werden, die Aufnahmen dienen auch der späteren Erstellung eines Kristallflächenmodells zur numerischen Absorptionskorrektur^[32]. Der intensive Primärstrahl wird anschließend vom Primärstrahlfänger absorbiert und besteht zu diesem Zweck aus stark absorbierendem Material wie z.B. Blei. Treffen die Photonen aus dem gebeugten Strahlungsanteil auf den Detektor, so passieren sie zuerst die für Röntgenstrahlen durchlässige Berylliumfolie. In der darunter befindlichen Lumineszenz-Schicht aus mit Seltenerdmetall dotiertem Gadoliniumoxysulfid werden durch die einfallende Röntgenstrahlung Photonen sichtbaren Lichts generiert, die dann durch den aus Glasfaser bestehenden Taper zum CCD-Chip weitergeleitet werden^[69]. Im Chip wird für jedes Pixel die Intensität als elektrische Ladung gespeichert, muss zum Auslesen aber erst aus einem Schieberegister der Reihe nach abgefragt werden, so dass sich eine Verzögerung bei der Messung zwischen Einstrahlen und Auslesen ergibt. Der Chip muss außerdem, wie in Abbildung 2.28 zu sehen, mit einem Peltier-Element auf ca. -40 °C gekühlt werden, damit das thermisch bedingte Hintergrundrauschen minimiert wird^[1].

2.3.3 Monochromatisierung

Für Beugungsexperimente wird monochromatisierte Röntgenstrahlung einer bestimmten Wellenlänge benötigt, was sich u.a. durch den Einsatz von Metallfolien wie z.B. Ni zur Filterung von Cu-K β bewerkstelligen lässt. Durch die Filterung wird allerdings nicht nur der Anteil der unerwünschten Strahlungsanteile vermindert, auch die eigentliche Nutzstrahlung wird in der Intensität vermindert. In den in dieser Arbeit verwendeten Diffraktometern sind zur Monochromatisierung modifizierte Montel-Optiken^[70] verbaut, die aus zwei senkrecht

aufeinander stehenden, elliptisch gekrümmten Zylinderspiegeln bestehen. Diese Röntgen-Vielfachschichtspiegel basieren auf dem Prinzip des Bragg-Spiegels: Wechselweise werden zwei unterschiedliche Schichten auf ein Trägermaterial aufgedampft. Bei Röntgenspiegeln besteht eine Schicht, die „refraction layer“, typischerweise aus einem schweren Element mit hohem „Brechungsindex“ für Röntgenstrahlen, die andere, „spacer layer“ aus einem leichten Element mit niedrigem „Brechungsindex“. Eingestrahlte Röntgenphotonen, die die Bragg'sche Bedingung erfüllen, werden an der Übergangsfläche von „spacer layer“ zu „refraction layer“ gebeugt. Für Wellenlängen, die der 4-fachen Schichtdicke entsprechen, tritt konstruktive Interferenz auf, wodurch sich die Konstruktion als Spiegel für Röntgenstrahlen verhält^[71]. Dadurch wird der jeweils gewünschte Anteil der Röntgenstrahlung fokussiert und mit hoher Intensität gleichzeitig monochromatisiert^[72]. Die Variation an Materialien für die beiden Schichten und die Einstellung unterschiedlicher Schichtenabstände zwischen den Reflektionsflächen erlaubt eine optimale Anpassung der Spiegel an die jeweilige Anwendung. Zur Messung der Experimente mit $Cu-K_{\beta}$ wurde ein spezieller $Cu-K_{\beta}$ -Spiegel Astix-f 1000/260 der Firma Applied X-ray Optics (AXO), der für diese Arbeit von der Firma Rigaku Oxford Diffraction zur Verfügung gestellt wurde, in die jeweiligen Diffraktometer eingebaut. Neben dem Spiegel sorgt der Kollimator durch Absorption für eine Parallelisierung der emittierten Strahlung.

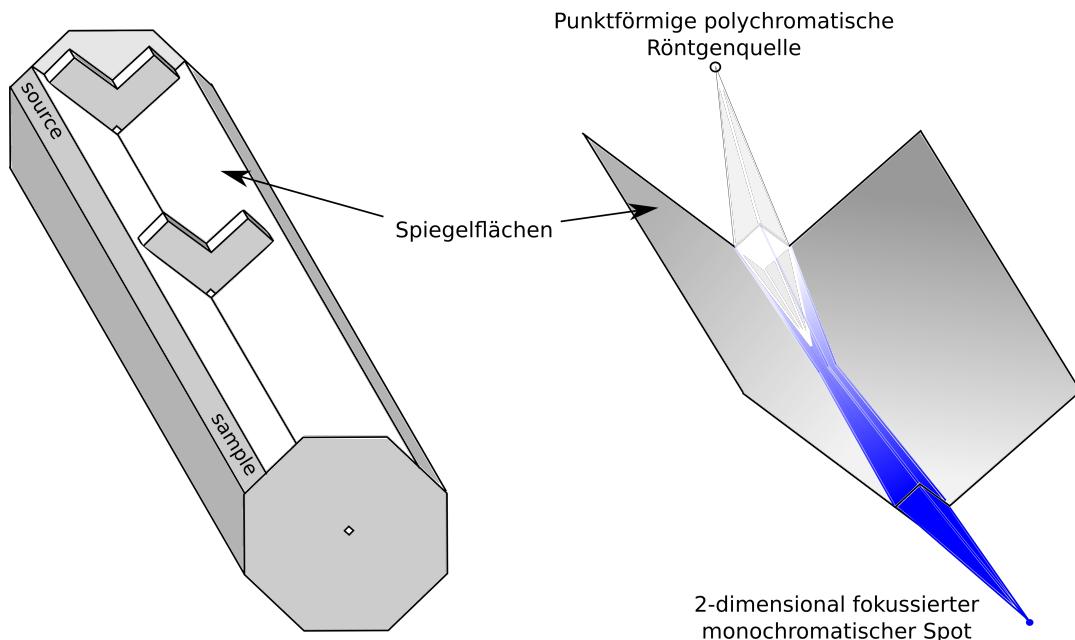


Abbildung 2.29 – Schema Astix-f 1000/260 $Cu-K_{\beta}$ -Spiegel und Strahlengang; das Strahlengangs-schema orientiert sich an der Abbildung des Strahlengangs für Astix-f auf www.axo-dresden.de

2.3.4 Detektortechnik

Die unterschiedlichen Energien der einzelnen Röntgenphotonen der drei Wellenlängen führen, wie in Abschnitt 2.1 bereits erläutert, zu unterschiedlicher Interaktion mit Materie, v.a. in Punkto Absorption und damit in Verbindung stehender Eigenschaften, wie Röntgenfluoreszenz und anomale Dispersion. Hiervon ist auch die Detektierbarkeit der Röntgenphotonen unterschiedlicher Wellenlängen betroffen, da diese z.B. mit der Fluoreszenzschicht des Detektors wechselwirken müssen, damit vom CCD-Chip detektierbares sichtbares Licht entsteht. Zur Messung von Röntgenstrahlung gibt es mehrere Detektortypen, wobei der ursprünglichste, der fotografische Film, mittlerweile aber nur noch selten gebraucht wird. Eine Weiterentwicklung stellen so genannte „image plates“ oder auch Bildplatten dar, die mehrfach belichtet und wieder gelöscht werden können^[18]. Modernere Detektoren sind u.a. mit CCD-Technik ausgestattet: Im Halbleiter eines CCD-Chips werden durch das von der Szintillationsschicht generierte optische Licht Ladungen erzeugt, diese werden über ein Schieberegister ausgelesen. Die Auslesedauer eines CCD-Chips im Vergleich zur Bildplattentechnik ist wesentlich verkürzt, beim Auslesen muss allerdings der Röntgenstrahl durch einen Shutter geblockt werden, es ist also kein kontinuierliches Messen und Auslesen der Daten möglich. Außerdem ist ein im Vergleich zu „Imaging plates“ geringerer dynamischer Bereich festzustellen und der CCD-Chip muss, um das durch Dunkelstrom und Ausleserauschen erhöhte Hintergrundrauschen zu minimieren, gekühlt werden. Die dotierte Gadoliniumoxysulfidschicht besitzt zudem eine unvollständige Konversionsrate, d.h. bei der Wechselwirkung geht ein Teil der gestreuten Röntgenphotonen verloren^[30]. Hybridpixel-Detektoren („Hybrid Pixel Array Detector“) stellen eine weitere Ausführung moderner Detektortypen dar, bei der nicht nur einzelne Photonen detektiert, sondern diese auch permanent ausgelesen werden können. Durch Energiediskriminierung der einfallenden Photonen kann störende Fluoreszenzstrahlung durch Setzen eines Energiegrenzwertes zu einem gewissen Grad vom Detektor herausgefiltert werden, was das Hintergrundrauschen neben dem Wegfallen von Dunkelstrom und Ausleserauschen verringert. Die beiden modernen Detektortypen CCD und HPAD besitzen gegenüber Röntgenstrahlung verschiedener Wellenlängen unterschiedliche Eigenschaften z.B. bzgl. der „detective quantum efficiency“ (DQE): Sie kann wie Gleichung 2.12^[73,74] definiert werden.

$$DQE = \frac{\left[\frac{\bar{S}_o}{\sigma_o} \right]^2}{\left[\frac{(\bar{S}_i)_f}{(\sigma_i)_f} \right]^2} \quad (2.12)$$

\bar{S}_i und \bar{S}_o stehen dabei für die durchschnittlichen Eingangs- und Ausgangssignale, σ_i und σ_o für die quadratischen Mittelwerte des Eingangs- und Ausgangsrauschen. Das Suffix f im

Nenner steht für eine Filterung mit der Modulationsübertragungsfunktion (MTF), welches eine Abschwächung des Ausgangssignals quantifiziert^[75].

Der DQE-Wert eines Detektors zeigt somit auf, wie das Signal/Rausch-Verhältnis eines Bildes durch den Detektionsprozess verschlechtert wird^[74,76]. Ein DQE von 1 gilt für einen idealen Detektor, reale Detektoren besitzen Werte von $DQE < 1$. Zanella et al.^[30] verglichen 1998 zwei CCD-Detektoren A und B bzgl. ihres DQE-Wertes bei einem bestimmten Eingangssignal \bar{S}_i an Photonen pro Pixel. Die Berechnungen wurden für die Energien von 5.4 keV, 8 keV und 16 keV durchgeführt, mit dem Ergebnis, dass die Effizienz der vorgestellten CCD-Detektoren in Form der DQE von 5.4 keV auf 16 keV steigt, d.h. höherenergetische Photonen wie z.B. aus Mo- K_{α} - oder Cu- K_{β} -Strahlung führten bei den CCD-Detektoren zu Daten mit höherem Signal/Rauschverhältnis im Vergleich zu Cu- K_{α} . Im Vergleich absorbiert der Hybrid-Pixel Detector Pilatus II der Firma DECTRIS, mit einem verbauten Einkristallsiliziumsensor mit 320 μm 99% der einfallenden Strahlung bei 8 keV, aber nur 40% bei 17 keV^[77], d.h. Cu- K_{α} und - K_{β} -Strahlung werden bei dieser Konfiguration ca. 50-60% effektiver detektiert. Bei dem Nachfolgemodell Pilatus3 kann durch breitere Sensordicken von 645 μm und 1000 μm oder der Verwendung anderer Sensorschichten, wie GaAs oder CdTe^[78], die Quanteneffizienz bei höheren Energien wie bei Molybdän- und Silberstrahlung deutlich gesteigert werden.

2.3.5 Installation der Cu- K_{β} -Optik

Installationsreihenfolge

Zum Wechsel des Spiegels wird zunächst der Kollimator und der Ring mit den Piezo-Motoren abgeschraubt, siehe Abbildung 2.30. Im Anschluss kann die Spiegelkammer vom Rest der Röntgenquelleneinheit über zwei senkrecht befestigte Schrauben entfernt werden. Der Spiegelträger ist vorne an der inneren Spiegelkammer mit einer kleinen Schraube gesichert, am hinteren Ende befindet sich eine Verschlusskappe, die manuell durch Drehen entfernt werden kann. Der mit zwei weiteren Schrauben am Spiegelträger befestigte Spiegel kann jetzt entfernt und der Austauschspiegel befestigt werden. Nun wird die Apparatur wieder schrittweise zusammengefügt und an der Röntgenquelle montiert.

Strahljustierung

Nach Austausch des Spiegels muss dessen Lage in der Spiegelkammer so korrigiert werden, dass der Röntgenstrahl wieder durch den Kollimator auf die Probe und danach den Primärstrahlfänger trifft.

Wechselt man von der Cu- K_{α} - auf Cu- K_{β} -Optik und umgekehrt, so ergibt sich häufig nur eine geringe Verschiebung des Austrittsstrahls, die nur zu einem verschobenen Reflexbild

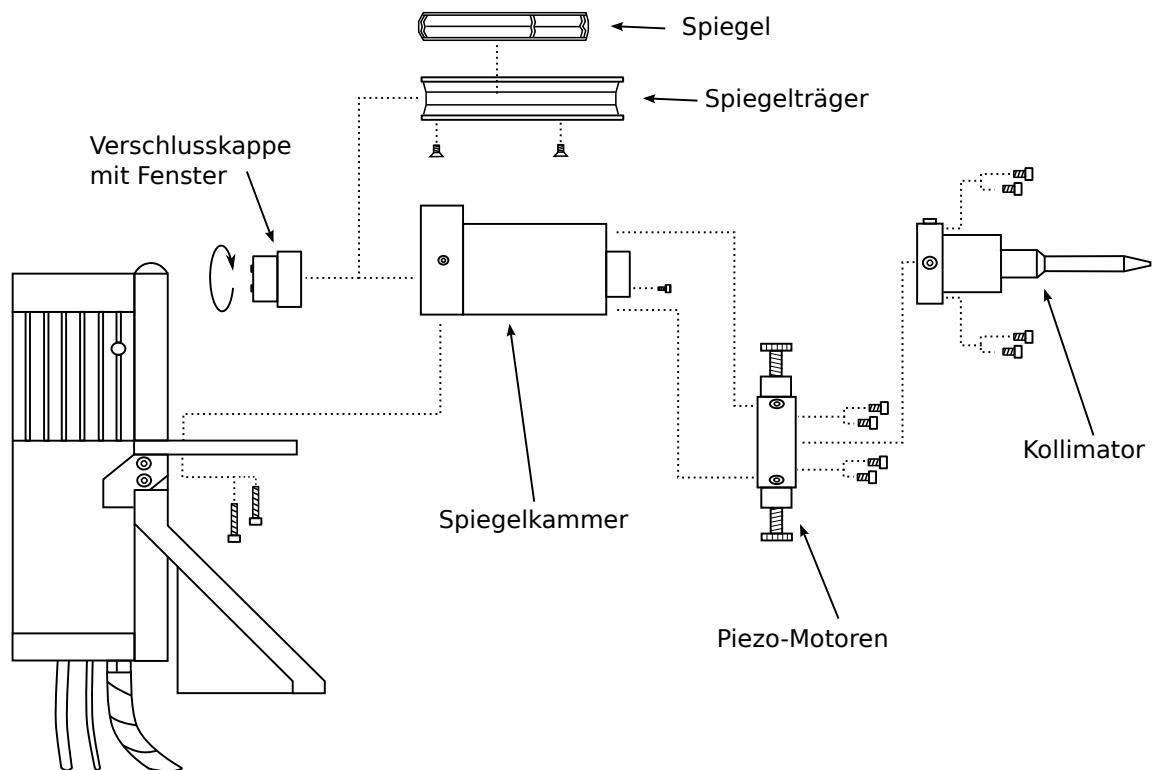


Abbildung 2.30 – Konstruktionsschema Röntgenquelleneinheit

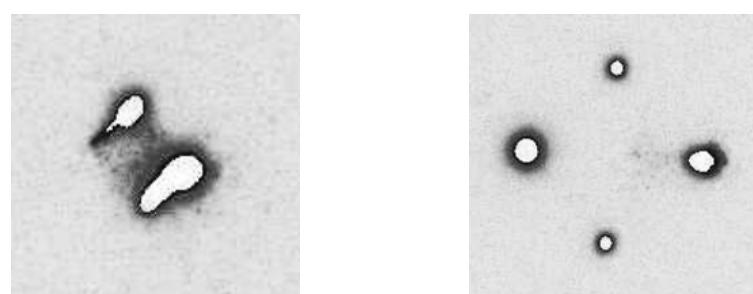


Abbildung 2.31 – Verschobenes und korrektes Reflexbild vor Kollimatorinstallation^[37]

wie in Abbildung 2.31 führt, was mit einer Anpassung über die Piezo-Motoren vorne an der Spiegelkammer behoben werden kann. Bei einem Wechsel von $Mo-K_{\alpha}$ auf $Cu-K_{\beta}$ ergibt sich neben dem Zusatzaufwand des Röhrenwechsels das Problem, dass Ein- und Austrittspunkt der Röntgenstrahlung meist stärker verschoben werden, so dass kein Signal auf dem Detektor zu erkennen ist, und somit die Lage des Spiegelträgers in der Spiegelkammer vorne und hinten neu eingestellt werden muss, siehe Abbildung 2.32. Sobald der Rohstrahl auf dem Detektor erscheint, kann das typische Muster in Abbildung 2.31 mit 4 Röntgenstrahlen eingestellt werden. Im korrekten Bild ist der Primärstrahl als heller runder Punkt mittig links zu erkennen.

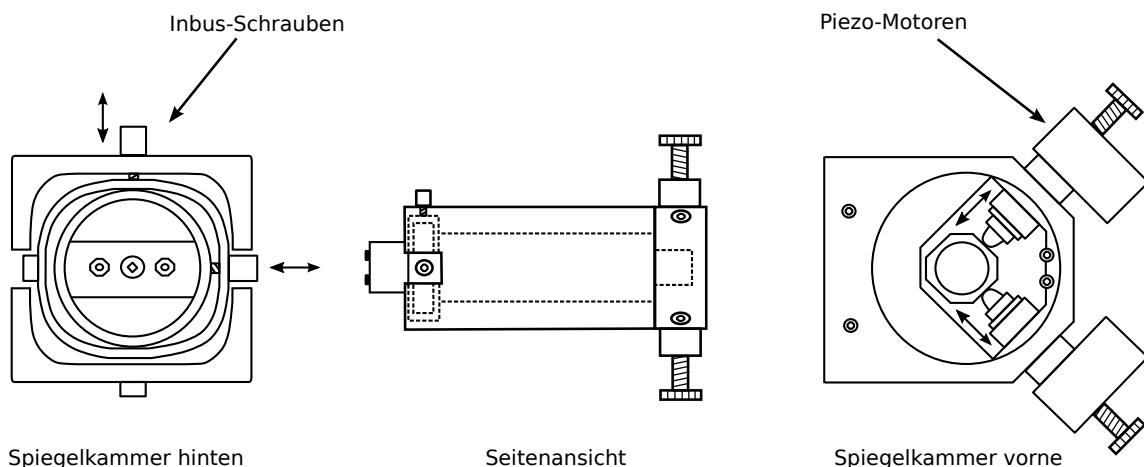


Abbildung 2.32 – Einstellungsmöglichkeiten der Spiegelkammer, Lage der inneren Spiegelkammer in der Seitenansicht gestrichelt dargestellt

Eine weitere Komplikation kann sich ergeben, wenn die Lage der Spiegelkammer zwar für ein korrektes Reflexbild sorgt, aber der Röntgenstrahl zu schräg austritt. Der im Strahlengang nachfolgende Kollimator kann zwar durch 2 Einstellungsschrauben innerhalb eines gewissen Regelbereiches an einen schrägen Austritt angepasst werden, wird dieser überschritten, so kann der Strahl den Kollimator nicht mehr vollständig passieren und wird abgeschnitten. In diesem Fall muss eine neue Lage der Spiegelkammer eingestellt und anschließend der Kollimator wieder ausgerichtet werden. Außerdem besteht die Gefahr, dass bei speziellen Einstellungen des Kollimators das Goniometer mit diesem kollidiert oder an diesem schleift, so dass die Suche einer passenden Position von Spiegelkammer und Kollimator eine größere Zeitspanne in Anspruch nehmen kann. Abschließend muss die Position der Röntgenquelleneinheit gegenüber dem Goniometer so eingestellt werden, dass der Röntgenstrahl die Probe und den Primärstrahlfänger trifft. Dies wird an der Basis der Röntgenquelleneinheit mit verschiedenen Schrauben zur Einstellung der vertikalen und horizontalen La-

ge der Röntgenquelleneinheit bewerkstelligt. Nach der Installation muss in **CrysAlisPro**^[37] die „command shell“ aufgerufen und im Menü „CCD“ unter dem Reiter „instrument model II“ die Wellenlänge angepasst werden, danach wird ein Kalibrierungsexperiment mit einem Ylid-Kristall durchgeführt und **CrysAlisPro**^[37] neugestartet.

2.3.6 Pulverdiffraktometer

Tabelle 2.8 – Spezifikationen des Pulverdiffraktometers STOE Stadi P

Stadi P	
Hersteller	STOE & Cie GmbH
Röntgenquelle	Sealed tube, Feinfokus
Wellenlängen	Mo, Cu
Monochromator	Germanium
Detektor	MYTHEN 1K
Aktivbereich	63×8 mm

Das Pulverdiffraktometer wurde für Vergleichsmessungen in Unterabschnitt 2.5.6 und für Messungen von Edukt-Festkörpern für Verbindung 1 und 2 in Unterabschnitt 3.3.1 benutzt.

2.3.7 Präparation der Kristalle

Kristalle, die für die Messung mit unterschiedlichen Wellenlängen vorbereitet wurden, wurden auf gezogene Glasfäden aufgeklebt. Hierfür wurden unterschiedliche Klebstoffe benutzt: Sekundenkleber (UHU), toluollösliches Harz (Paraloid B72) oder UV-härtender Kleber (Proformic Midget Starter-Set), je nachdem, ob sich die Kristalle einer zu messenden Verbindung in dem jeweiligen Klebstoff auflösten: Z.B. zersetzen sich CuBr₂-Kristalle in Sekundenkleber, konnten aber mit dem Kunstharz auf Glasfäden montiert werden. ZnBr₂-Kristalle lösten sich in allen zur Verfügung stehenden Klebstoffen, sie mussten daher in Mineralöl mit MiTeGen-Loops gefischt werden, konnten daher aber nicht wiederholt gemessen werden. Mehrere Kristalle, die in den durch UV-Licht aushärtenden Kleber eingehüllt waren, konnten bei der Vermessung der Kristallflächen oft nur schlecht identifiziert werden. Der verwendete Klebstoff ist bei der Beschreibung der Vergleichsexperimente jeweils vermerkt.

2.4 Vergleichbarkeit der Experimente

Im dritten Schritt der Datenanalyse des Wellenlängenvergleichs werden mehrere Messungen, die mit unterschiedlichen Wellenlängen durchgeführt wurden, verglichen. Die Aussagekraft bei Vergleichen zwischen mehreren realen Experimenten wird durch viele verschiedene systematische und zufällige Fehlerquellen begrenzt. Im Folgenden sind eine Reihe dieser Fehlerquellen aufgeführt, die die Vergleichbarkeit der Experimentaldaten einschränken, und Maßnahmen beschrieben, die diese Probleme verringern sollten.

Röntgenröhre

Eine Röntgenröhre ist ein Verschleißteil: Durch den Beschuss mit Elektronen wird das Targetmaterial der Röhre langsam abgetragen, so dass sich eine Mulde bildet. Dadurch können sich über die Lebensdauer der Röhre u.a. Richtung und Intensität der austretenden Röntgenstrahlung ändern, was einen direkten Vergleich zwischen zeitlich nicht unmittelbar aufeinander folgenden Messungen erschwert. Hat die Röhre ihre maximale Lebensdauer erreicht und fällt aus, dann muss bei der Installation der neuen Röhre eine BIAS-Einstellung vorgenommen werden. BIAS bezeichnet hier die Steuerspannung zwischen der Röhrenkathode und dem Steuergitter. Durch diese Spannung wird der Stromfluss durch die Röhre voreingestellt, wodurch der Arbeitspunkt der Röhre definiert wird. Auch hier kann sich der Arbeitspunkt mit dem Alter der Röhre ändern, daher muss die BIAS-Einstellung regelmäßig überprüft werden. Die Intensität einer Röntgenröhre verschlechtert sich nur langsam graduell, dadurch ist die Auswirkung dieser Fehlerquelle wohl eher gering. Für einzelne, kurze Messungen kann die Temperatur der Röntgenröhre die Intensitäten der Reflexe beeinflussen: Ist die Röhre erst kurz aus dem Standby hochgefahren und die Temperatur vergleichsweise niedrig, so ist auch die Intensität der abgegebenen Röntgenstrahlung niedriger im Vergleich zur Intensität bei Betriebstemperatur. Dieser Effekt konnte auch bei den Intensitätsmessungen mit der Pindiode in Abschnitt 2.5.1 beobachtet werden.

Apparative Fehlerquellen

Die Kalibrierungen der Diffraktometer wurden regelmäßig im Monatsrhythmus und bei jedem Umbau von $Cu-K_{\alpha}$ nach $Cu-K_{\beta}$ und umgekehrt am jeweiligen Gerät durchgeführt. Da bei der Kalibrierung der Geräte mehrere unterschiedliche Stellungen der Spiegelkammer mit geringen Unterschieden in der Maximalintensität möglich sind, kann dies zu Unterschieden in der Intensität des Rohstrahles von Kalibrierung zu Kalibrierung führen. Neben den Unterschieden bei neu kalibrierten Geräten kann die Verwendung der Diffraktometer durch viele verschiedene Benutzer zu deutlichen Verschlechterungen der Kalibrierung

führen: Durch kleine Stöße kann z.B. der Primärstrahlfänger etwas gegenüber dem Primärstrahl verschoben werden, so dass dieser seitlich auf Ersteren auftrifft, wodurch ein Teil des Primärstrahls am Primärstrahlfänger vorbei auf den Detektor treffen kann. Eine geringe Bewegung des Kollimators kann dazu führen, dass nicht mehr das kalibrierte Maximum des Röntgenstrahles durch die Kollimatorkappe gelangt, was die maximal erreichbare Intensität verringert. Ebenso kann auch die Röntgenquelleneinheit durch Berührungen verschoben werden, was z.B. Auswirkungen auf die Intensitäten, das Hintergrundrauschen und somit auch das Signal-Rauschverhältnis hat. Auch die Kamera ist eine Fehlerquelle, da ein Verschieben ihrer Position zu systematisch falsch zentrierten Kristallen führt, was sich bei anisotropen Kristallen besonders störend auswirken kann. Die manuelle Zentrierung selbst ist ein weiterer möglicher Grund für geringe Unterschiede bei Messungen mit gleichen Kristallindividuen, da der Benutzer den Kristall nicht vollkommen gleich zentrieren kann. Ein weiterer möglicher Störfaktor ist die Einstellung des Kühlrüssels: Ist der Rüssel etwas zu weit von dem Goniometerkopf fixiert, führt dies zu Eiswachstum auf dem Kristall. Dadurch ist es möglich, zusätzliches Hintergrundrauschen und ringförmig verteilte Reflexe der winzigen Eiskristalle in die Messdaten einzubringen, welches das Signal-Rauschverhältnis verschlechtern kann.

Kristalle

Da sich die Eigenschaften von Kristallen einer Verbindung naturgemäß von Exemplar zu Exemplar unterscheiden, wurden für Vergleichsmessungen hauptsächlich robuste Kristalle verwendet, die möglichst widerstandsfähig gegen äußere Einflüsse, wie Luft, Licht oder Temperaturänderungen sein sollten. Dadurch konnten diese Kristalle mit verschiedenen Wellenlängen gemessen werden, so dass möglichst immer der gleiche Kristall in gleichem Zustand in Cu-K α , -K β oder Mo-K α -Experimenten verglichen werden sollte. Leider sind auch robuste Kristalle nicht völlig gegen Umwelteinflüsse inert: Ein möglicher Faktor, der zur Verschlechterung der Kristallqualität führen kann, sind die Temperaturschocks beim Einbringen des Kristalls in die Kühlung des Diffraktometers und beim Herausnehmen nach durchgeführter Messung. Um dies bei den häufiger gemessenen Yliden zu vermeiden, wurden die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt; alle weiteren Kristalle wurden bei 123 K bzw. aufgrund eines Fehlers der Kühlung bei 132 K gemessen. Die Strontiumbromid-Kristalle wurden aufgrund der im Vergleich zu Mo-K α niedrigeren Absorption von Sr und Br bei Cu-K β ausgewählt, sind aber stark hygroskopisch und konnten aus diesem Grund nur unmittelbar hintereinander mit zwei unterschiedlichen Wellenlängen gemessen werden. Daher wurden bei diesen Proben jeweils nur Messungen zwischen Cu-K α , Cu-K β und Cu-K β , Mo-K α verglichen. Neben den Umwelteinflüssen Licht, Luft und Temperatur sind Strahlenschäden ein

weiterer Faktor, der die Kristallqualität potentiell beeinflussen kann. Dies ist im Bereich der Proteinkristallographie gut untersucht: Laut Burmeister^[79] sind Strahlenschäden im Bereich der Proteinkristallographie ein limitierender Faktor für MAD-Untersuchungen(„multi-wavelength anomalous dispersion“), für die mehrere Datensätze am gleichen Kristall aufgenommen werden. Diese akkumulierten Schäden zeigten sich im Verlauf durch eine Erhöhung der Mosaizität des Kristalls und einer Verringerung der Intensitäten im Bereich hoher Auflösung des Beugungsbildes^[80]. Der Effekt wird in der Datenreduktion durch unterschiedliche Skalierfaktoren aber zum Teil ausgeglichen. Warkentin^[81] konstatiert, dass für Proteinkristalle der benötigte Photonenfluss und -dosis, um eine Struktur zu bestimmen, meist so groß ist, dass diese dem Kristall schwere Strahlenschäden zuzufügt. Die primären Schäden kommen u.a. durch die Absorption der Röntgenphotonen und in Folge emittierten Elektronen zustande. Sekundäre Strahlenschäden ergeben sich durch die Diffusion von entstandenen Radikalen im Lösungsmittel und der Reaktion mit dem Kristallprotein. Durch den Diffusionsprozess ergibt sich eine starke Temperaturabhängigkeit des Ausmaßes der Strahlenschäden^[81]: Bei Raumtemperatur richtet hier die gleiche Dosis sehr viel schwerere Schäden an, als dies bei einer Kühlung mit flüssigem Stickstoff der Fall ist. Die Schäden im Kristall zeigen sich als erhöhte Unordnung im Kristall, Verlust an Intensität vor allem im Bereich hoher Auflösung, außerdem vergrößern sich die Auslenkungsparameter^[82]. Bei Seiler und Dunitz^[82] wurden Kristalle organischer Verbindungen über vier Wochen bei 96 K bestrahlt; nach einer Woche durchgehender Bestrahlung mit Mo- K_{α} -Strahlung konnten für ausgewählte Hochwinkelreflexe eines Kristalls Intensitätsverluste von bis zu 12 % festgestellt werden. Nimmt man an, dass die unterschiedlichen Wellenlängen den gleichen Schaden pro Zeit in den jeweiligen Kristallen verursachen und der Schaden linear mit der Zeit auftritt, bedeutet dies in einer Überschlagsrechnung für Hochwinkelreflexe des in dieser Arbeit gemessenen Ylid-Kristalles: Es wurden 4 Messungen mit Cu- K_{α} + 4 Messungen mit Cu- K_{β} + 1 Messung mit Mo- K_{α} zu jeweils ca. 1,5 h durchgeführt. Setzt man die Dauer der Experimente ins Verhältnis, ergibt sich $\frac{1.5h}{168h} = 0.0089$, d.h. der Intensitätsverlust pro Experiment beträgt: $0.0089 \cdot 12\% = 0.1\%$ und damit der Gesamtintensitätsverlust nach 9 Experimenten: $0.1\% \cdot 9 = 0.9\%$. D.h. im Rahmen dieser Schätzung sollte der Effekt von Strahlenschäden auf die Datenqualität selbst nach 9 Experimenten gering ausfallen. Eine weitere Fehlermöglichkeit ergibt sich durch die Kristallbefestigung: Sind die Kristalle nicht fest auf dem Glasfaden fixiert, oder wackelt der mit Wachs befestigte Glasfaden selbst, so bewegt sich der Kristall beliebig in und aus dem Strahlengang und erzeugt so zufällige Schwankungen im Messergebnis.

Temperatur

Wie bei den Kristallen schon angeführt ist die Temperatur ein Faktor bei der Vergleichbarkeit der Experimente. Die meisten Experimente wurden bei 123 K durchgeführt, da niedrige Temperaturen Vorteile bei Diffraktionsexperimenten bieten, wie z.B. die Reduktion der Thermalbewegung von Atomen im Kristallgitter oder die Verringerung von Fehlordnungseffekten^[83]. Allerdings wurden die Ylid-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt, um nicht durch ständige Temperaturschocks die Qualität des Kristalls zu verschlechtern. Aufgrund von Problemen mit der Kühlseinheit konnten manche Experimente nicht bei 123 K gemessen werden, die Messtemperaturen finden sich jeweils in den kristallographischen Angaben bei den Vergleichsmessungen.

Gerätekonfiguration

Wie in Unterabschnitt 2.3.1 notiert, sind die verwendeten SuperNova Diffraktometer im Wesentlichen baugleich, ein Unterschied besteht jedoch in der Detektor-Bestückung: Das Diffraktometer Nova (0), das mit Mo-K α -Strahlung betrieben wird, ist mit einem EOS Detektor ausgestattet, der einen aktiven Bereich von 64×64 mm mit einer Diagonale von 92 mm besitzt. Die Messungen mit Cu-K α und Cu-K β wurden mit Nova (1) und Nova (2) durchgeführt, die beide mit einem TitanS2 Detektor ausgestattet sind. Dieser Detektor einer neueren Generation besitzt einen größeren Durchmesser von 165 mm und einige weitere Verbesserungen wie z.B. verbessertes Szintillatormaterial „Super Plus“ und verringertes Hintergrundrauschen. Für Vergleichsmessungen wurde ein Umbau auf Nova (0) von Mo-K α auf Cu-K β versucht, dies scheiterte aber an der Kalibrierung des Strahls. Daher beinhalten die Vergleiche zwischen Datensets von Cu-K α und -K β und Mo-K α einen gravierenden, systematischen Fehler durch die Detektorunterschiede.

Software

Die Entwicklung automatisierter Datenverarbeitung mit benutzerfreundlichen Softwarepaketen ist wohl unbestritten ein Grund für die Relevanz der Röntgenstrukturanalyse: Komplexe Rohdaten werden von **CrysAlisPro**^[37] automatisch nach berechneten Strategien gemessen, einer Datenintegration und -reduktion unterworfen und als fertig aufbereitete Daten Programme wie **Olex2**^[65] zur Verfügung gestellt, die aufgrund übersichtlicher Benutzeroberflächen auch unerfahrenen Benutzern eine Auswertung der Datensätze ermöglichen. Durch die automatisierte Verarbeitung werden dem Benutzer viele Probleme wie z.B. Art und Weise der Integration der Reflexe oder Lorentz- und Polarisationskorrektur abgenommen. Bei einem Flächendetektor werden die messbaren Reflexpunkte durch mehrere Einflüsse verzerrt, z.B. durch die Divergenz des einfallenden zylindrischen Strahles, der durch

Polarisation elliptisch verformt wird^[32]. Ein weiterer, vor allem Cu-K_α betreffender Faktor ist die Aufspaltung von Cu-K_α in $\text{K}_{\alpha 1}$ und $\text{K}_{\alpha 2}$, was zu einer nicht trivial zu berechnenden Veränderung der Reflexform führt: $\text{K}_{\alpha 1}$ und $\text{K}_{\alpha 2}$ spannen zwei unterschiedlich große Ewaldkugeln mit gemeinsamem Ursprung auf, dadurch hängt die Form des Reflexes davon ab, an welcher Stelle die Reflexe die Ewaldkugeln schneiden^[32]. Bei höheren Beugungswinkel ist daher bei Cu-K_α im Gegensatz zu Cu-K_β , wie in Abbildung 2.33 dargestellt eine Aufspaltung der Reflexe zu erkennen.

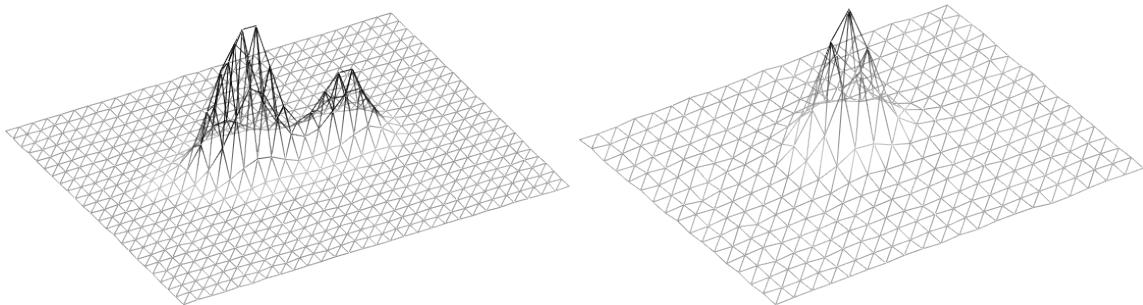


Abbildung 2.33 – Reflexprofil bei Cu-K_α (links) und Cu-K_β (rechts) bei ca. 0.8 \AA

Für Cu-K_α -Strahlung wird daher meist eine gewichtet gemittelte Wellenlänge für die kristallographischen Berechnungen verwendet, die Gewichtung erfolgt proportional zu den Beiträgen zur Gesamtintensität^[32]. Um diesen und die vorhergenannten Fehler zu korrigieren, werden die Reflexe bei der Messung durch kleine Winkel bei Omega-Scans in Scheiben zerlegt und ein 3-dimensionales Reflexmodell erzeugt, mithilfe dessen anschließend die integrierte Intensität durch die 3-dimensionalen Daten berechnet werden kann^[32]. Bei Cu-K_β gibt es keine weitere Aufspaltung, wodurch sich prinzipiell Vorteile bei der Messung mit dieser Wellenlänge ergeben. Die automatische Korrektur durch die Software könnte allerdings den durch die Aufspaltung eingebrachten Fehler vollständig eliminieren.

Messstrategien

Da die eingesetzten Wellenlängen unterschiedliche maximale Auflösungsbereiche mit gleichzeitig unterschiedlichen Intensitäten aufweisen, ergeben sich unterschiedliche Messstrategien, die je nach Ausrichtung unterschiedliche Schwächen in der Vergleichbarkeit der Experimente bedingen: Vergleicht man Experimente mit gleicher Gesamtdauer, so weisen Wellenlängen mit höherer Intensität, wie Cu-K_α , gegenüber weniger intensiven Röntgenstrahlen bessere Gütefaktoren, vor allem R-Werte auf. Bei der Messung mit Mo-K_α kann durch das komprimierte Beugungsbild der komplette Winkelbereich von 2θ auf dem Detektor abgebildet werden, wodurch sich die Anzahl an benötigten Einzelframes und somit die Ge-

samtdauer verringert, während bei Cu- K_{α} und - K_{β} zwei unterschiedliche Winkelbereiche mit Überlappung gemessen werden müssen, was deren Messung wiederum verlangsamt. Ein Experimentator mit unbegrenzter Messzeit hingegen könnte Experimente mit annähernd gleichen Signal-Rauschverhältnissen vergleichen, wobei dann unterschiedliche Auflösungsbereiche der unterschiedlichen Wellenlängen verglichen werden: Dadurch werden bei kürzeren Wellenlängen mehr schwache Hochwinkelreflexe miteinbezogen, so dass bei insgesamt gleichem Signal-Rauschverhältnis andere Reflexe wesentlich intensiver erscheinen müssen, um die schwachen Reflexe auszugleichen. Beschränkt man die Messung auf den gleichen Auflösungsbereich, so erhält man vergleichbare Werte für I/σ oder R-Werte, die allerdings in der Messpraxis nicht sinnvoll sind, da sie den eigentlichen Vorteil des potentiell größeren Auflösungsbereichs ausklammern. Da vermutlich gerade die erhöhte Auflösung in Verbindung mit verringriger Intensität bei gleicher Experimentdauer für den realen Anwender das Hauptinteresse an dem Wellenlängenvergleich darstellen, wurden die Experimente für Cu- K_{α} und Cu- K_{β} mit gleicher Strategie ausgeführt, bei der sich eine ähnliche Gesamtdauer ergab. Dabei wurde darauf geachtet, dass das Verhältnis I/σ bis in den Bereich maximaler Auflösung mindestens einen zweistelligen Wert aufweist und die Reflexe ca. 5-fach redundant gemessen wurden. Um dies bei Mo- K_{α} annähernd zu erreichen, mussten die Experimente länger gemessen werden, so dass sich für Mo- K_{α} und Cu- K_{β} ein vergleichbarer mittlerer I/σ -Wert einstellte. Die Redundanz konnte hierbei für die Experimente nur allgemein auf einen ausreichend hohen Wert von jeweils mindestens 5 festgelegt werden; aufgrund der unterschiedlichen Überlappungsbereiche der 2 Detektor- θ -Positionen bei Cu- K_{α} und - K_{β} und der Verwendung eines anderen Detektors bei Mo- K_{α} ergeben sich dennoch unterschiedliche Redundanzen in verschiedenen Auflösungsbereichen.

2.4.1 Diskussion

Ergebnis der Vergleichsexperimente sind verschiedene Datensätze, die mit ähnlichen Strategien gemessen wurden, aber durch die aufgeführten Einflüsse unterschiedlich zusammengesetzte Fehlerpakete enthalten. In diesen Paketen sind zum einen störende systematische und zufällige Fehler enthalten, wie die unterschiedliche Detektorausstattung bei Mo- K_{α} , die Abschwächung der Intensitäten durch unterschiedliche Röhrenzustände, Dekalibrierungen, unterschiedliche Zentrierungen des Kristalls, eine potentiell unterschiedliche Verarbeitung der Datensätze durch die automatisierte Software und einige spezifische „Fehler“, die aus bestimmten Eigenschaften der Wellenlängen resultieren, wie z.B. die Auswirkungen erhöhter Absorption oder anomaler Dispersion auf den Datensatz, die im Fokus des Wellenlängenvergleichs stehen. In der Auswertung kann der Datensatz nur als Gesamtpaket betrachtet werden, d.h. eine Messung verhält sich wie eine Art „black box“: Da die Vorgänge im

Inneren der „black box“ aufgrund einer komplexen Fehlerzusammensetzung und deren automatischen Minimierung durch die verarbeitende Software nicht im Detail überprüfbar sind, werden jeweils „input“ und „output“ bestimmt. Als „input“ dienen Experimentalbedingungen, ausgewählte Kristalle, Methoden der Absorptionskorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung etc., als „output“ werden etablierte Gütefaktoren^[84] der Messung, Strukturlösung und -verfeinerung verwendet. Um möglichst gut vergleichbare Daten zu erhalten, musste daher der „input“ möglichst gleich gehalten werden. Um ein grobe Abschätzung der zufälligen Fehler zwischen identischen Experimenten zu bekommen, wurden mehrere, möglichst identisch gehaltene Experimente mit einem Ylid-Kristall durchgeführt, die in Abschnitt 2.5.4 analysiert werden und für eine grobe Abschätzung der Schwankungsbreiten von Gütefaktoren zwischen Experimenten herangezogen werden.

2.5 Vergleichsmessungen

2.5.1 Wellenlängeneigenschaften

Maximale Auflösung

Die maximale Auflösung der Wellenlängen Cu-K_α , Cu-K_β und Mo-K_α lässt sich aus der umgeformten Bragg-Gleichung in Gleichung 2.13 berechnen. Sie gilt bei senrektem Einfall der Strahlung ($\sin \theta = 1$).

$$d = \frac{\lambda}{2} \quad (2.13)$$

Nach Stenkamp und Wensen^[85] führt die Anwendung der Rayleigh-Streuungstheorie auf eine dreidimensionale Amplitudenfunktion zu der maximalen erreichbaren Auflösung einer Wellenlänge nach Gleichung 2.14. Die theoretischen Auflösungsgrenzen für die verwendeten Wellenlängen sind in Tabelle 2.9 zu finden.

$$L_{res}(\min) = 0.917 \cdot d_{min} = 0.459 \cdot \lambda \quad (2.14)$$

Tabelle 2.9 – Maximale Auflösung bei unterschiedlichen Wellenlängen

	Cu-K_α	Cu-K_β	Mo-K_α
Wellenlänge in Å ^[18]	1.54187	1.39222	0.71073
Auflösungsgrenze in Å	0.707	0.639	0.326

Die Werte für die maximalen Auflösungen wurden nach der 3. Nachkommastelle abgeschnitten

Ob die maximale Auflösung erreicht werden kann, hängt vor allem auch vom zu messenden Kristall ab; reale Kristalle beugen nur äußerst selten bis zum maximalen Beugungslimit, zudem nimmt die Intensität der Reflexe mit zunehmender Auflösung stark ab. Grundsätzlich aber erlaubt eine höhere maximale Auflösung es dem Experimentator, mehr unabhängige Reflexe im Hochwinkelbereich zu messen. Da das Auflösungsvermögen eines Datensatzes von der Anzahl der unabhängigen Reflexe in Relation zu der Parameterzahl abhängt^[32], erhöht sich mit dem Daten-zu-Parameter-Verhältnis auch das Auflösungsvermögen des Datensatzes. Nach Karplus et al.^[86] verbessern auch schwache Hochwinkeldaten die Verfeinerung eines Datensatzes. In den durchgeführten Vergleichsmessungen lagen aufgrund der apparativen Einschränkungen und der Messstrategien die maximalen Auflösungen für Cu-K_α bei 0.80 Å, für Cu-K_β bei 0.72-0.73 Å und für Mo-K_α bei 0.62-0.68 Å.

Maximale Anzahl an Reflexen

Dadurch, dass nur eine begrenzte Anzahl an reziproken Gittervektoren d^* mit Längen von $\frac{2}{\lambda}$ die Ewaldkugel schneiden kann, ist die maximale Reflexzahl in einem Experiment begrenzt. Der Radius der Ewaldkugel ist indirekt proportional zur Wellenlänge λ , wie in Abbildung 2.34 zu sehen ist^[87].

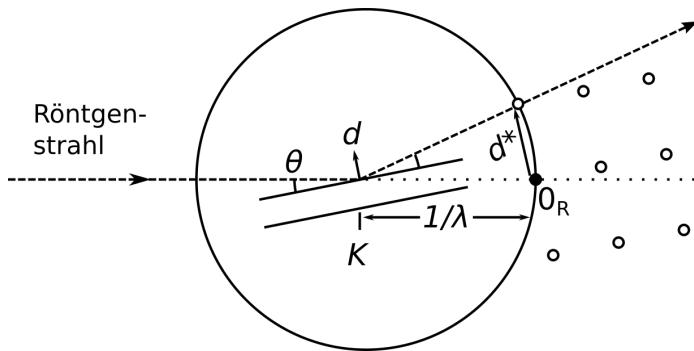


Abbildung 2.34 – Ewald-Konstruktion

Das Verhältnis der maximalen Zahl unabhängiger Reflexe bei verschiedenen Wellenlängen kann mithilfe von Gleichung 2.15 bestimmt werden^[32]. Danach sind bei einer Messung mit Cu- K_{β} im Vergleich zu Cu- K_{α} maximal ca. 36 % mehr Reflexe zu erwarten. Bei einer Messung mit Molybdänstrahlung sollte maximal sogar das bis zu 10.2-Fache an Reflexen zu erhalten sein.

$$\left(\frac{\lambda(CuK_{\alpha})}{\lambda(CuK_{\beta})} \right)^3 = \left(\frac{1.54184}{1.39222} \right)^3 = 1.358 \quad (2.15)$$

Dieser Vorteil kürzerer Wellenlängen wird durch den Nachteil generell geringerer Reflexintensitäten erkauft, gerade die zusätzlich zu messenden Reflexe im Hochwinkelbereich zeigen besonders schwache Intensitäten. Ein weiteres mögliches Problem bei kürzeren Wellenlängen, welches bei einem Reflexbild mit vielen eng zusammenliegenden Reflexen, wie z.B. bei der Messung eines Makromolekül-Kristalls, auftreten kann, ist, dass Reflexe aufgrund des komprimierten Reflexbildes überlappen und dadurch möglicherweise nicht mehr aufzulösen sind.

Intensitätsunterschiede

In der Literatur lassen sich einige Quellen für die Intensitätsverhältnisse Cu- K_{α} /Cu- K_{β} und Cu- K_{α} /Mo- K_{α} finden, unterscheidbar in theoretisch berechnete und experimentell gemessene Werte: Theoretische Berechnungen wurden von Scofield, Jankowsky und Manson

durchgeführt; Die Werte von Hönkimaki, Spielberg, Williams, McCrary, Berenyi, Perujo, Slivinsky, Coelho, Salem, Heinrich, Rao, Küçükönder und Hölzer beruhen auf experimentellen Daten. Deren Versuchsaufbauten zeichnen sich durch eine große Diversität aus: Williams benutzte für seine Messungen z.B. eine Ionisationskammer, Rao ein Fluoreszenzspektrometer, Hölzer ein Einkristalldiffraktometer. Neben den unterschiedlichen Geräten wurden unterschiedliche Anregungsarten verwendet: Berenyi experimentierte z.B. mit Elektronen bei 300-600 keV, Coelho und Küçükönder verwendeten z.B. eine Americiumquelle zur Anregung von Röntgenstrahlung.

Das Intensitätsverhältnis $\text{Cu-K}_\alpha/\text{Mo-K}_\alpha$ ist jeweils bei Hönkimaki^[88], Spielberg^[89] und Rissanen^[90] angegeben und in Tabelle 2.10 verzeichnet: Die Werte schwanken innerhalb eines Bereiches von 3.616 bis 22.172, was sich wohl auf die unterschiedlichen Versuchsaufbauten der Messungen zurückführen lässt. Bei Honkimäki et al.^[88] wurden die integrierten Intensitäten von Reflexen bei Pulverdiffraktionsexperimenten verwendet, Spielberg^[89] bestrahlte unterschiedliche Metallfolien mit Röntgenstrahlung, so dass die generierte Röntgenfluoreszenzstrahlung gemessen werden konnte. Der für diese Arbeit wohl relevanteste Vergleichswert für $\text{Cu-K}_\alpha/\text{Mo-K}_\alpha$ ist aufgrund der verwendeten Apparatur bei Rissanen^[90] gegeben: Dieser Wert kommt durch einen direkten Vergleich der Intensität bei Messungen mit Cu-K_α - und Mo-K_α -Strahlung auf einer SuperNova mit „micro focus“-Röhre zustande und ähnelt daher dem Versuchsaufbau in dieser Arbeit. Der Wertebereich des Intensitätsverhältnisses für $\text{Cu-K}_\alpha/\text{Cu-K}_\beta$ in Tabelle 2.11 weist einen im Vergleich relativ engen Bereich von 6.930 – 8.389 auf.

Tabelle 2.10 – Literaturwerte für das Intensitätsverhältnis $\text{Mo-K}_\alpha/\text{Cu-K}_\alpha$

Autor	$\text{Mo-K}_\alpha/\text{Cu-K}_\alpha$	$\text{Cu-K}_\alpha/\text{Mo-K}_\alpha$
Spielberg ^[89]	0.2033	4.918
Hönkimäki ^[88]	0.2156-0.2765	3.616-4.638
Rissanen ^[90]	0.0451	22.172

Rohintensität des Röntgenstrahls

Mit Rohintensitäten werden in diesem Falle die Intensitäten bezeichnet, die durch eine im Röntgenstrahl angebrachte Pin-Diode gemessen werden konnten. Hierbei handelt es sich um ein von Rigaku Oxford Diffraction zur Verfügung gestelltes Gerät, Xenocs XPD100 („x-ray pin diode detector system“) mit dem bei normalen Betriebsbedingungen (50 kV, 0.8 mA Super Nova, 50 kV, 40 mA Gemini MoK α , 40 kV, 40 mA Gemini CuK α) der austretende Röntgenstrahl gemessen wurde. Hierfür wurde die Diode des Geräts auf einem Goniome-

Tabelle 2.11 – Literaturwerte für das Intensitätsverhältnis Cu-K_β/Cu-K_α und Cu-K_α/Cu-K_β

Autor	K _β /K _α	K _α /K _β	Autor	K _β /K _α	K _α /K _β
Williams ^[91]	0.1332	7.507	Scofield ^[92]	0.1379	7.251
McCravy ^[93]	0.1328-0.1439	6.949-7.530	Salem ^[94]	0.134	7.462
Berenyi ^[95]	0.1360-0.1443	6.930-7.352	Manson ^[96]	0.1208	8.278
Jankowski ^[97]	0.1332-0.1377	7.262-7.507	Heinrich ^[98]	0.1217-0.1237	8.084-8.216
Slivinski ^[99]	0.1377-0.1398	7.153-7.262	Rao ^[100]	0.130-0.142	7.042-7.692
Coelho ^[101]	0.133	7.518	Küçükönder ^[102]	0.1192-0.1230	8.130-8.389
Perujo ^[103]	0.1363-0.1383	7.230-7.336	Hölzer ^[22]	0.141	7.092

terkopf fixiert und mit dem Primärstrahl beschossen. Die Werte entsprechen der Spannung V_{out} bei Verstärkungsfaktor 100 und sind in Tabelle 2.12 tabelliert.

Tabelle 2.12 – Intensitäten der Primärstrahlen bei einem Verstärkungsfaktor von 100

Gerät Wellenlänge	Nova(0)		Nova(1)		Nova(2)		Nova(3)		Gemini	
	MoK _α	CuK _β	CuK _α	MoK _α						
Messung 2016			6.32			37.1	33.0		10.07	
Messung 2017	0.52			32.6	6.9	41.6	32.9		6.22	0.68

Die zwei Messungen wurden mit der Photodiode 2016 und 2017 durchgeführt. Die Geräte, die zu dem Zeitpunkt der Messung verfügbar waren, wurden gemessen: Da zum Zeitpunkt der ersten Messung die mit einer Molybdän-Röhre bestückte Nova(0) aufgrund eines Problems mit der Wasserkühlung repariert wurde, konnte erst bei der zweiten Messung ein Wert erhalten werden. Interessanterweise zeigt sich zwischen den Rohintensitäten von Mo-K_α bei Nova(0) und Gemini nur ein geringer Unterschied, während sich die Werte für Cu-K_α deutlich unterscheiden.

Durchschnittswerte und Verhältnisse wurden bei den SuperNova-Geräten nur für Nova(1) und Nova(2) direkt verglichen, da in Nova(3) eine unterschiedliche Röntgenoptik und ein anderer Detektor verbaut ist. Beim Vergleich der Primärintensitäten erscheint Cu-K_α 5.61-fach intensiver als Cu-K_β und 71.34-fach stärker als Mo-K_α. Aufgrund der geringeren Werte für Cu-K_α verringert sich dieses Verhältnis bei Gemini auf nur 11.97.

Tabelle 2.13 – Durchschnitts- und Verhältniswerte der Primärstrahlen bei einem Verstärkungsfaktor von 100

	Nova(2), Nova(3)			Gemini	
	CuK _α	CuK _β	MoK _α	CuK _α	MoK _α
Durchschnittswerte	37.1	6.61	0.52	8.14	0.68
Verhältniswerte	CuK _α /CuK _β	CuK _β /MoK _α	CuK _α /MoK _α	CuK _α /MoK _α	CuK _α /MoK _α
	5.61	12.71	71.34	11.97	

Die Durchschnittswerte wurden entweder aus den Werten von Nova(2) und Nova(3) oder den Gemini-Werten berechnet, für MoK_α wurde jeweils der eine erhaltene Messwert zur Berechnung der Verhältniswerte verwendet; die Verhältniswerte sind nach 2 Dezimalstellen abschnitten

2.5.2 Gütfaktoren des Messdatensatzes

Bei dem Vergleich der Gütfaktoren der Rohdaten, der Strukturlösung und -verfeinerung wurde sich in dieser Arbeit an Schulz et al.^[84] orientiert, die anhand mehrerer Messungen eine „microfocus“-Röntgenquelle mit einer „sealed tube“ verglichen; die jeweiligen Messungen wurden mit beiden Quellen auf dem gleichen Gerät mit der gleichen Wellenlänge durchgeführt und anschließend anhand bestimmter Gütfaktoren in Relation gesetzt. Um nun den Einfluss der Wellenlängen in dieser Arbeit zu testen, werden zunächst die Reflexintensitäten der Experimente verglichen. Diese können durch Verarbeitung der Messdaten mithilfe der Software **CrysAlisPro**^[37] erhalten werden: Vereinfacht dargestellt wird die Intensität des Reflexes hkl über alle Aufnahmen, in denen der Reflex zu finden ist, aufaddiert und die Rauschintensität subtrahiert, so dass sich die Gesamtintensität ergibt. Zusätzlich wird die Standardabweichung σ der einzelnen Reflexe bestimmt. Mit diesen Daten wird in der anschließenden Datenreduktion eine Polarisations- und Lorentzkorrektur durchgeführt, so dass eine .hkl-Datei im Normalfall die Werte für h , k , l , die eigentlichen Intensitäten F_o^2 und Standardabweichung $\sigma(F_o^2)$ der Reflexe enthält^[32]. Nach der kinematischen Streutheorie gilt Gleichung 2.16, d.h. die Intensität I eines Reflexes im engeren Sinn ist dem Quadrat des beobachteten Strukturfaktors F_o proportional.

$$I_{hkl} \sim F_{hkl}^2 \quad (2.16)$$

Zur Analyse der Intensitäten verschiedener Experimente werden die arithmetischen Mittelwerte der Reflexintensitäten verglichen. Um den Einfluss des Rauschens auf die Auswertung zu minimieren, wurden im Skript **Auto_Script_CrysAlis** sehr schwache Reflexe mit einem Signal-Rauschverhältnis $I/\sigma < 3$ aus den Daten entfernt. Da die arithmetischen Mittelwerte möglicherweise stark mit einzelnen Ausreißern schwanken^[6] und bei einer schießen Verteilung der Daten, wie hier bei den Reflexintensitäten, Ausreißer nicht einfach getrimmt

werden können, werden als zusätzliche Lagemaße die Median-Werte der Intensitäten und von I/σ angegeben, welche robust gegenüber Ausreißern sind. Die Werte sind in den erzeugten Plots jeweils auf den niedrigsten Wert der Messungen normiert, so dass sie direkt verglichen werden können. Zur Analyse des Verlaufs der Intensitäten und I/σ bzgl. der Auflösung d werden die Daten der Reflexintensitäten und I/σ in je 50 Quantile unterteilt, für die jeweils der Mittelwert berechnet wird. Diese Werte sind als Punkte bzw. Ringe im Plot dargestellt. Durch diese Quantildaten wird im Anschluss eine Regressionskurve gelegt, die durch ein generalisiertes additives Modell (GAM) erstellt wurde. Die Werte der x-Achse sind in den Verlaufsplots der Intensitäten und I/σ logarithmisch zur Basis 2 dargestellt. Die Analyse der Reflexintensitätsverteilung erfolgt durch einen Violinenplot mit integriertem Boxplot: Die durch den Boxplot erzeugte Box veranschaulicht die Spreizung der Intensitäten von 50 % der Reflexe, sie ist durch das obere und untere Quartil begrenzt, der integrierte Strich entspricht dem Median. Zusätzlich befindet sich um den Boxplot ein Violinenplot, der die Intensitätsverteilung der Reflexe auf beide Seiten gespiegelt nochmals detaillierter darstellt; die y-Achse dieser kombinierten Box-Violinen-Plots ist dekadisch logarithmisch formatiert, wodurch die meist ausgeprägt rechtsschiefen Verteilungen der Reflexintensitäten meist annähernd als normalverteilt dargestellt werden.

$$R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \bar{F}_o^2|}{\sum |F_o^2|} \quad (2.17)$$

$$\sigma_{int}(F_o^2) = \sqrt{\sum [F_o^2 - \bar{F}_o^2]/n} \quad (2.18)$$

$$R_{sigma} = \frac{\sum [\sigma_{int}(F_o^2)]}{\sum [F_o^2]} \quad (2.19)$$

Weiterhin sind R_{int} - und R_{sigma} -Werte in den Plots aufgeführt; der interne R-Wert zeigt die mittlere relative Abweichung der Einzelintensitäten aller äquivalenten Reflexe vom Mittelwert \bar{F}_o^2 an^[37], daher kann mit diesem z.B. überprüft werden, ob die zugeordnete Lauegruppe auch tatsächlich richtig ist. Hier wird der R_{int} als weiterer Faktor zur Überprüfung des Signal-Rauschverhältnisses der Wellenlängen benutzt. Um den R_{int} zu berechnen, werden nur Reflexe verarbeitet, für die mehr als ein Symmetrieäquivalent gemittelt wurde, die anderen Reflexe werden nicht berücksichtigt. R_{sigma} berechnet sich aus der Standardabweichung σ_{int} , so dass auch die Redundanz der Reflexe n mit in die Berechnung eingeht. Beide Werte für R_{int} und R_{sigma} sollten für einen guten Datensatz möglichst niedrig sein.

2.5.3 Gütefaktoren der Strukturlösung und -verfeinerung

Die Strukturlösung aller Verbindungen wurde standardmäßig mit **ShelXT**^[104] durchgeführt, die Verfeinerung mit **ShelXL**^[105]. Die resultierenden unterschiedlichen Gütefaktoren wurden vom Skript **Auto_Script_Olex** eingelesen und aufbereitet. Zu den Gütefaktoren der Strukturlösung und -verfeinerung gehören die bekannten Standardgütefaktoren R_1 und wR_2 ^[1].

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (2.20)$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}} \quad (2.21)$$

Diese R-Werte weisen beim Vergleich der Datenqualität unterschiedlicher Experimente zwei Schwachpunkte auf: Zum einen ist der direkte Vergleich von R-Werten nur aussagekräftig bei Experimenten mit gleicher Auflösung^[86], da sich das Daten-Parameter-Verhältnis bei unterschiedlicher Auflösung verändert. So kann z.B. der R-Wert durch Anlegen vieler Parameter bei gleichbleibender Reflexzahl künstlich niedrig gehalten werden. Zum anderen weisen die R-Werte nach Karplus et al.^[86], zumindest im Bereich makromolekularer Kristalle, Schwächen in der Anzeige tatsächlicher Datenqualität auf. Um Daten nicht unnötigerweise bei zu niedrigen Auflösungen abzuschneiden, werden dort alternative R-Werte, wie z.B. R_{free} verwendet, der aus einer kleinen Untergruppe von Reflexen berechnet wird, die nicht zum fitting des berechneten Modelles verwendet wurden, um zu zeigen, wie gut das Modell diese Reflexe vorhersagt bzw. ob das Modell überverfeinert ist. Um den R_{free} -Wert bei Olex zu bestimmen, muss bei den „Refinement Settings Extra“ nrf = -1 als **ShelXL**^[105]-Befehl eingegeben werden, dann wird das R_{free} -Reflexset verwendet. Bei den in dieser Arbeit getesteten Verbindungen unterscheidet sich der R_{free} -Wert nicht vom R_1 -Wert. Ein weiterer Datenqualitätsmarker stellt „Pearsons correlation coefficient“ CC und der daraus berechnete CC* dar^[86], der auch in **ShelXD** integriert wurde^[106]. Leider lassen sich noch keine Gütefaktoren zu diesem neuen Konzept extrahieren. Daher wurden beim Vergleich der R-Werte für die Cu-K β - und Mo-K α -Experimente jeweils die R-Werte bei voller gemessener Auflösung und abgeschnitten bei 0.80 Å angegeben, die Experimente mit abgeschnittenem Datensatz sind mit dem Zusatz „cut“ versehen. Der Verlauf des R1-Wertes mit d wird durch **ShelXL**^[105] berechnet und in der .lst-Datei gespeichert; er ist jeweils für die vollständigen Datensätze in einem zusätzlichen Plot dargestellt.

Ein für den Vergleich von Experimenten unterschiedlicher Auflösungen besser geeigneter Gütefaktor ist der „goodness of fit“, oder auch Goof-Wert S, da dieser die Anzahl der Reflexe n und die Anzahl der verfeinerten Parameter p enthält. Er ist im Gegensatz zu

den R-Werten nicht so stark vom I/σ einer Messung abhängig, wird aber stärker von dem (automatisch) angelegten Gewichtungsschema beeinflusst.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}} \quad (2.22)$$

Als weitere Gütefaktoren sind die verbleibende Elektronendichte $\Delta\rho$, die Standardabweichung mehrerer Atomabstände und des Äquivalentradius der Auslenkungsparameter, im Weiteren Ueq-Wert genannt, und die Gütefaktoren zur Bestimmung der absoluten Struktur angeführt. Die Standardabweichung wird vom Skript aus Gründen der Übersichtlichkeit standardmäßig für vier Abstände dargestellt, die in der .cif-Datei der Reihe nach zu finden sind. Bindungen zu Wasserstoffatomen werden herausgefiltert, da diese meist reitend auf dem gebundenen Atom verfeinert sind. Der Fehlerwert des Äquivalentradius wird zur Analyse der Auslenkungsparameter verwendet, da es schwierig ist, bei anisotroper Verfeinerung jeweils sechs unterschiedliche Werte für verschiedene Atome übersichtlich darzustellen. Ueq wird automatisch aus den Parametern U_{ij} des Auslenkungsellipsoids zurückgerechnet^[32]. Im Skript werden vier Atome bzgl. ihrer Ueq-Werte bei verschiedenen Wellenlängen verglichen; Wasserstoffatome werden aus der Datentabelle aussortiert, da sie isotrop verfeinert sind. Durch das einheitliche Benennungsschema können automatisch Plots erstellt werden, die die interatomaren Abstände und die Ueq-Werte derselben Atome darstellen und einen direkten Vergleich erlauben.

Die Gütefaktoren zur Bestimmung der absoluten Struktur stellen Flack- $z(u)$, Hooft- $y(u)$, und deren Fehlerwerte. Zusätzlich ist der Friedif-Wert angegeben, der mit den beiden vorherigen Werten korrelieren sollte. Der klassische Flack-Parameter^[107] ist in Gleichung 2.23 als Skalierungsfaktor x gegeben, der das Verhältnis zweier Inversionszwillinge in einem betrachteten Kristall beschreibt, d.h. einer der Zwillinge besitzt die absolute Struktur des Verfeinerungsmodells, der andere ist invertiert. Hierfür werden die geringen Unterschiede in den Intensitäten des Friedel-Paars hkl und $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$, die Bijvoet-Differenzen, genutzt. Dieser klassische Flack-Parameter wurde und wird typischerweise zur Bestimmung der absoluten Struktur herangezogen. Dessen Werte werden aber u.a. von Escudero-Adan et al.^[108] und Parsons et al.^[109] als zu pessimistisch angesehen, da durch systematische und zufällige Fehler in den Reflexintensitäten ein Überschätzen der mithilfe von „least squares“ berechneten Unsicherheiten (u) von x auftreten soll.

$$I_{model}(h) = (1 - x)|F_{single}(hkl)|^2 + x|F_{single}(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2 \quad (2.23)$$

Die Standardunsicherheit u muss bei der Auswertung des Flack-Wertes x miteinbezogen werden, da der Wert von u und die Differenzierbarkeit zwischen den Inversionszwillingen

gen reziprok in Zusammenhang stehen^[63]. Diese Unterscheidungskraft wird von Flack für Werte von $u < 0.04$ als stark und für Werte von $u < 0.1$ für enantiomerenreine Proben als ausreichend definiert. Zur validen Bestimmung der absoluten Struktur wird neben einer starken Inversions-Unterscheidungskraft auch ein Wert nahe 0 für x benötigt; dabei sollte für x die Beziehung $|x| < 2u$ gelten. Die Friedif-Grenzwerte von 80 und 200 beruhen auf diesen Definitionen bzgl. des klassischen Flack-Wertes^[60]. Das Interesse daran, die Genauigkeit des klassischen Flack-Parameters zu verbessern, führte zur Entwicklung einer „post-refinement“ Methode durch Hooft^[110,111], die auf Bayesscher Statistik beruht. Der Hauptunterschied von Bayesscher und klassischer Statistik, die meist von relativen Häufigkeiten ausgeht, ist die Angabe oder Annahme einer a-priori Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses vor der Durchführung eines Experiments bzw. der Erhebung von Daten. Durch Einbeziehung von Experimentaldaten kann aus der a priori eine a-posteriori Wahrscheinlichkeit für das Ereignis berechnet werden^[112]. Eine Analyse von Parsons et al.^[109] ergab, dass durch Hoofts Methode eine höhere Präzision im Vergleich zum konventionellen Flack-Wert erreicht werden kann und dass das Fehlen der Korrelation des Hooft-Parameters y mit anderen Parametern der Verfeinerung in „post-refinement“ Methoden nicht signifikant ist. In dieser Analyse wurde auch der „Parsons quotient value“^[109] oder auch z vorgestellt, der, wie in Gleichung 2.24 zu sehen ist, auf Quotienten Q der Friedelpaare basiert und eine höhere Präzision bei der Bestimmung des Flack-Wertes verspricht. Dieser Wert wird von **ShelXL**^[105] seit der Version 2012 als Flack-Wert ausgegeben.

$$Q_{obs}(h) = \frac{I_{obs}(h) - I_{obs}(\bar{h})}{I_{obs}(h) + I_{obs}(\bar{h})} = \frac{D_{obs}(h)}{2A_{obs}(h)} \quad (2.24)$$

Werden die Daten für den Flack-Parameter eingelesen, so findet sich in den .lst-Dateien daher sowohl der klassische Flack-Wert für den „classical fit“ auf alle Intensitäten, als auch der Wert für die Quotienten-Methode nach Parson. In den .cif-Dateien ist vermerkt, welcher Typus des Flack-Wertes angegeben ist. Ist der klassische Wert besser, so ist dieser unter `_refine_ls_abs_structure_Flack` im cif vermerkt, unterscheidet sich aber von dem Wert, der in der graphischen Oberfläche von **OLEX2**^[65] angegeben wird. Ist der Wert nach Parsons angegeben, dann sind die Werte identisch. Wird bei **OLEX2**^[65] „olex2.refine“ zur Verfeinerung verwendet, so wird bei **OLEX2**^[65] der klassische Flack-Wert berechnet und angegeben. In dieser Arbeit wird bei den Vergleichsmessungen standardmäßig der von **ShelXL**^[105] ausgebogene „Parsons“-Flack z ausgewertet.

2.5.4 Testkristalle

Die Messstrategien wurden grundsätzlich so geplant, dass für jede Wellenlänge ein Datensatz mit „complete redundant data“ gemessen wurde. Die Messungen von Cu- K_{α} und - K_{β} wur-

den in der Strategieplanung so identisch wie möglich gestaltet. Die auf Nova(0) mit einem anderen Detektor gemessenen Mo- K_{α} -Experimente wurden an die Cu- K_{β} -Messungen angelehnt, so dass diese ein ähnliches Signal-Rauschverhältnis aufwiesen; die Höhe des Signal-Rauschverhältnisses von Cu- K_{α} konnte bei Cu- K_{β} oder Mo- K_{α} selbst durch starkes Anheben von Belichtungszeit und/oder Gesamtdauer nicht erreicht werden. Die Gütefaktoren der jeweiligen Experimente sind immer im direkten Vergleich von Cu- K_{α} , - K_{β} und Mo- K_{α} dargestellt, wobei, wie in Abschnitt 2.4 bereits erwähnt, die Vergleichbarkeit von Cu- K_{α} , - K_{β} mit Mo- K_{α} vor allem durch den unterschiedlichen Detektor eingeschränkt ist.

Die Rohdaten der jeweiligen Messungen wurden mit **CrysAlisPro**^[37] einer kompletten automatischen Datenverarbeitung unterzogen, die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mit manueller Bestimmung der Kristallflächen, alle anderen Einstellungen entsprachen den Standardeinstellungen. Die Auswertung der Messdaten erfolgte durch die Skripte **Auto_Script_CrysAlis**, **Auto_Script_Olex** und **Auto_Script_Platon_Hooft**, wobei für jeden Kristall fünf Datensätze ausgewertet wurden: Cu- K_{α} , Cu- K_{β} , Cu- K_{β} _cut, Mo- K_{α} , Mo- K_{α} _cut. Die mit „_cut“ bezeichneten Experimente wurden mittels eines Filters im Programm **CrysAlisPro**^[37] bei der Auflösungsgrenze von 0.80 Å abgeschnitten. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte in **Olex2**^[65] mit **ShelXT**^[104] und **ShelXL**^[105], eine Extinktionskorrektur wurde nur bei den Datensätzen von Bleiacetat verwendet.

Ylid

Ylide der Summenformel $C_{11}H_{10}O_2S$ werden als Standardkristalle zur Kalibrierung von Einkristalldiffraktometern verwendet. Sie sind als stabile, kugelförmige Kristalle daher gut für Vergleichsmessungen geeignet.

Messstrategie und Datenverarbeitung

Der verwendete Ylid-Kristall sollte nicht wie die anderen Kristalle nur drei Messungen mit unterschiedlichen Wellenlängen unterzogen werden, sondern sollte durch mehrere identische Experimente auch grob den Schwankungsbereich von Gütefaktoren bei wiederholten Messungen anzeigen. Um nicht Gefahr zu laufen, durch häufige Temperaturschocks die Kristallqualität zu verschlechtern, wurden die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Vorteile höherer Auflösung kommen daher bei diesen Experimenten durch das Verwischen der Elektronendichte durch die höhere Thermalbewegung potentiell nicht so stark heraus, wie dies bei kalt gemessenen Experimenten bei 123 K der Fall ist^[83]. Um die Messungen möglichst identisch zu gestalten, wurden die auf Glasfäden aufgeklebten Kristalle jeweils auf einem Goniometerkopf fixiert und auch auf diesem gelagert. Für $Cu-K_{\alpha}$ und $-K_{\beta}$ -Messungen wurde jeweils die identische Messtrategie verwendet, für $Mo-K_{\alpha}$ wurde eine Messung ähnlicher Gesamtdauer durchgeführt. Die Redundanz wurde durch die Messstrategie auf minimal 5 festgelegt. Es wurden je drei Messungen für $Cu-K_{\alpha}$ und $-K_{\beta}$ auf Nova(1) durchgeführt, je eine Messung $Cu-K_{\alpha}$ und $-K_{\beta}$ auf Nova(2) und eine Messung $Mo-K_{\alpha}$ auf Nova(0).

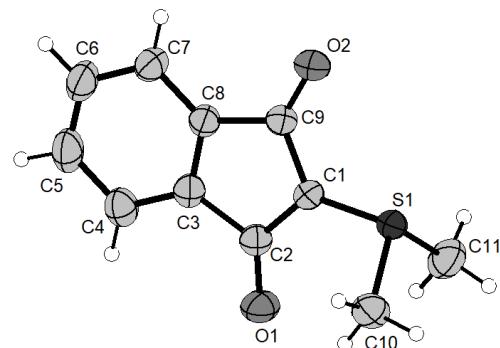
Tabelle 2.14 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten der Ylide

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{11}H_{10}O_2S$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	206.25
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Elementarzelle	$a = 5.95860(10) \text{ \AA}$ $b = 9.03220(10) \text{ \AA}$ $c = 18.3830(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	989.36(2)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	4, 1.385
Kristallfarbe	gelb	Temperatur [K]	293(2)
Messgerät	ROD Super Nova(0-2)	Betriebsparameter [kV]/[mA]	50/0.8
Kristallgröße	$0.195 \times 0.186 \times 0.160$		

Angaben zur Elementarzelle, Volumen und Dichte wurden vom $Cu-K_{\alpha}$ -Experiment übernommen

Tabelle 2.15 – Überblick über Details der Messstrategie bei dem Ylid-Kristall

Details zur Datensammlung		$Cu-K_{\alpha}$	$Cu-K_{\beta}$	$Mo-K_{\alpha}$
Maximale Auflösung Å		0.80	0.72	0.67
Belichtungszeiten in s (min,max)		1,4	1,4	20
Gesamtdauer in h:min		1.33	1.29	1.36

**Abbildung 2.35** – Benennungsschema Ylide

Die Benennung der Atome der Verbindung erfolgte nach dem Schema in Abbildung 2.35, die Wasserstoffatome an C4-C7 und C10-C11 sind auf geometrische Positionen fixiert.

Auswertung der Messergebnisse

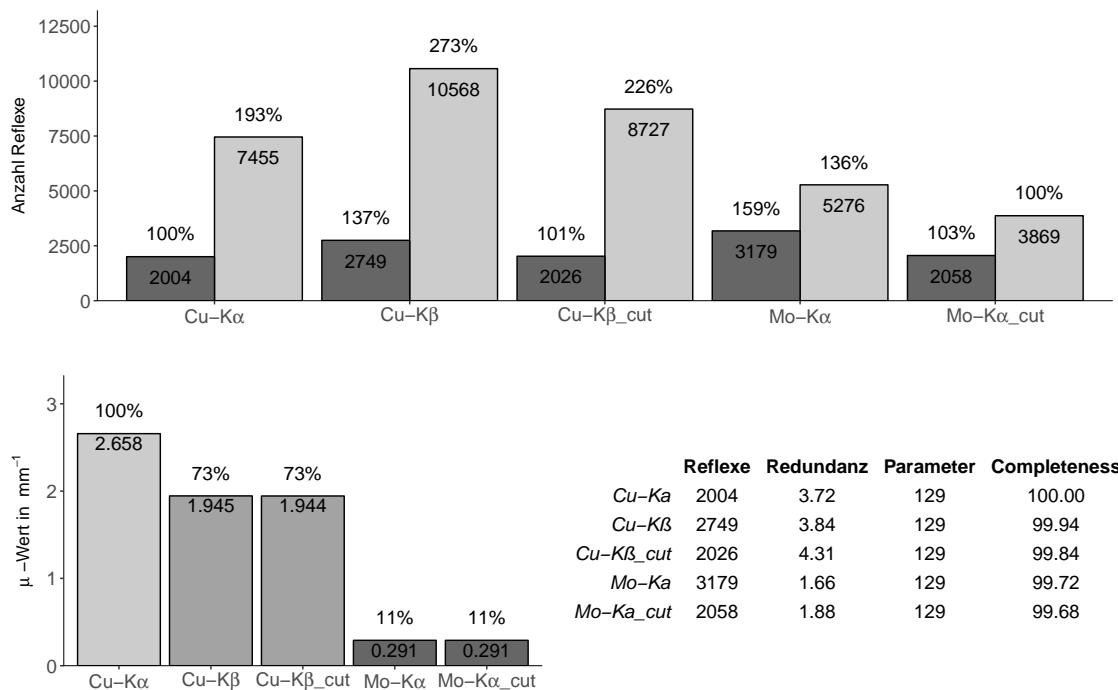
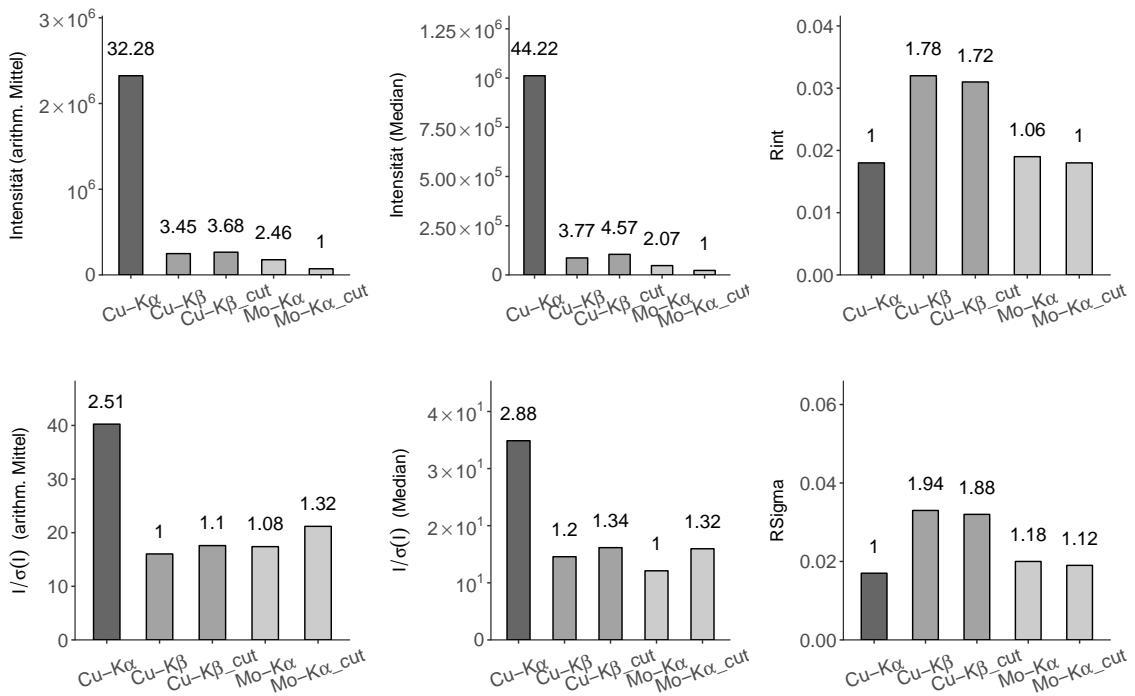


Abbildung 2.36 – Ylid: Zahl unabhängige/gemessene Reflexe, μ -Wert, Daten-Parameter-Verhältnis, Completeness

Die Messungen von Cu-K β und Mo-K α liefern 37 % bzw. 59 % mehr unabhängige Reflexe, wobei die Messung für Mo-K α durch die abweichende Messstrategie insgesamt deutlich weniger gemessene Reflexe aufweist. Normiert man den μ -Wert bei Cu-K α auf 100 %, so sinkt dieser bei Cu-K β auf 73 % und 11 % bei Mo-K α . Das Abschneiden der Mo-K α und Cu-K β -Experimente führt zu einer Annäherung der Daten-Parameter-Verhältnisse an Cu-K α , welche in der Tabelle in Abbildung 2.36 notiert sind.

Betrachtet man die Intensitäten der vollständigen Experimente, so beträgt das arithmetische Mittel der Intensität von Cu-K α das 9.35-Fache, für den Median das 11.72-Fache der Intensität von Cu-K β . Das Verhältnis Mo-K α zu Cu-K α beträgt 13.12 bzw. 21.36. Der Grund für die unterschiedlichen Verhältnisse zwischen arithmetischem Mittel und Median liegt in der Verteilung der Reflexintensitäten, die in Abbildung 2.39 abgebildet sind: Während die Verteilung bei Cu-K α bei dekadisch logarithmischer Darstellung einer Normalverteilung äh-

Abbildung 2.37 – Ylid: Intensität, I/σ , Rint, RSigma

nelt, sind die Verteilungen bei $Cu-K_{\beta}$ und $Mo-K_{\alpha}$ noch immer rechtsschief. Schneidet man die Datensätze bei 0.80 \AA ab, so erhöhen sich der Mittelwert und Median bei $Cu-K_{\beta}$ leicht, bei $Mo-K_{\alpha}$ sinkt der Wert jeweils auf unter die Hälfte. Trotz der hohen Intensitätsunterschiede zeigen sich die Unterschiede in I/σ moderat: $Cu-K_{\alpha}$ weist einen durchschnittlich 2.51-fachen (bzw. 2.4 für den Median) I/σ -Wert im Vergleich zu $Cu-K_{\beta}$ auf, das Verhältnis zwischen $Cu-K_{\alpha}$ und $Mo-K_{\alpha}$ liegt mit 1.99 (bzw. 2.88) auf vergleichbarem Niveau. Durch das Abschneiden der tendenziell schwächeren Hochwinkelreflexe erhöhen sich die Werte jeweils leicht, wobei die I/σ -Werte von $Mo-K_{\alpha}$ bis ca. $1-1.2 \text{ \AA}$ über den Werten von $Cu-K_{\beta}$ liegen und im Bereich höherer Auflösung abfallen. Die Werte für Rint und RSigma liegen bei $Cu-K_{\alpha}$ und $Mo-K_{\alpha}$ in etwa gleichauf, nur $Cu-K_{\beta}$ weist hier deutlich schwächere Werte auf.

Die R-Werte der mit Kupferstrahlung gemessenen Experimente liegen nahe zusammen; das abgeschnittene $Cu-K_{\beta}$ -Experiment weist hier die besten Werte auf, beide $Mo-K_{\alpha}$ -Experimente liegen etwas über den Kupferwerten. In Abbildung 2.41 ist zu sehen, dass der R1-Wert für $Mo-K_{\alpha}$ ab 1.0 \AA stark zunimmt, während der Wert für $Cu-K_{\alpha}$ und $Cu-K_{\beta}$ bis 0.8 \AA in etwa gleich verläuft und für $Cu-K_{\beta}$ erst ab ca. 0.76 \AA stärker zunimmt. Der Goof-Wert zeigt sich für $Cu-K_{\alpha}$ im Vergleich höher, $Cu-K_{\beta}$ und $Mo-K_{\alpha}$ liegen deutlich dar-

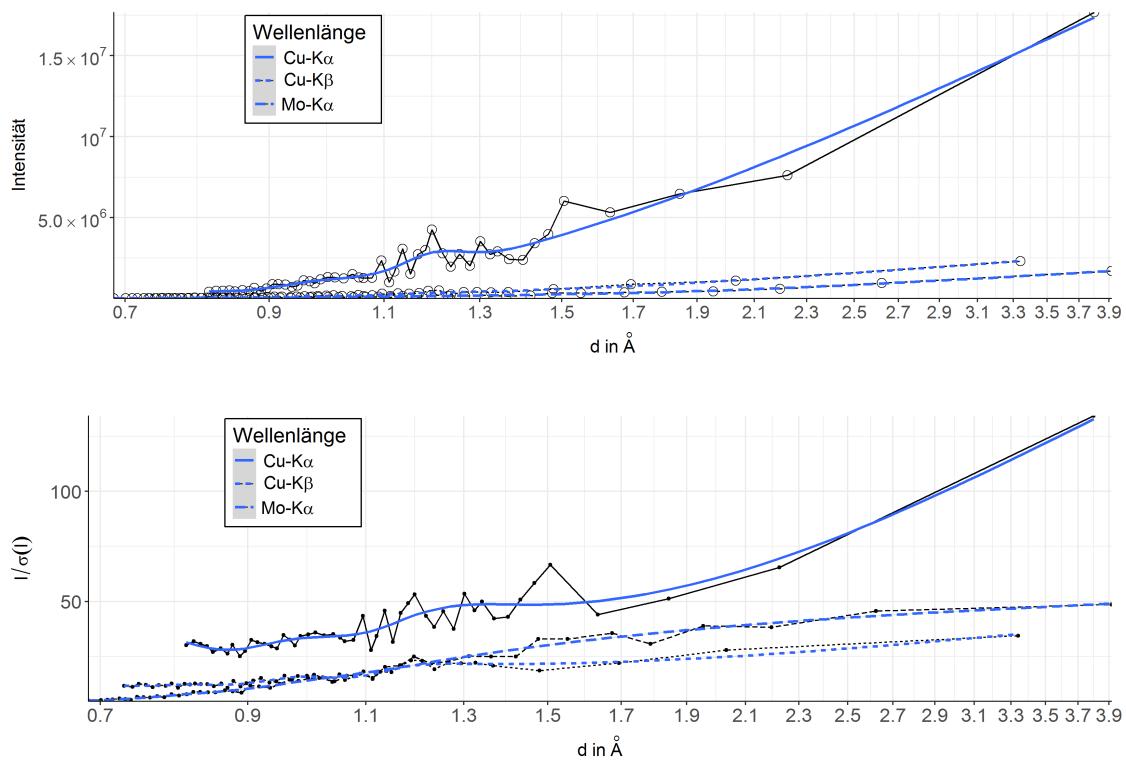


Abbildung 2.38 – Ylid: Verlauf der Intensitäten bzw. I/σ bzgl. der Auflösung d

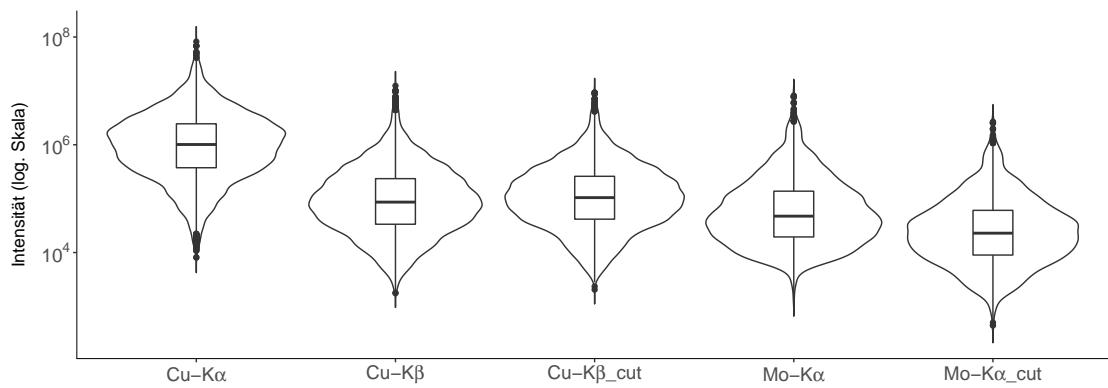


Abbildung 2.39 – Ylid: Verteilung der Reflexintensitäten, y-Achse ist logarithmisch dargestellt

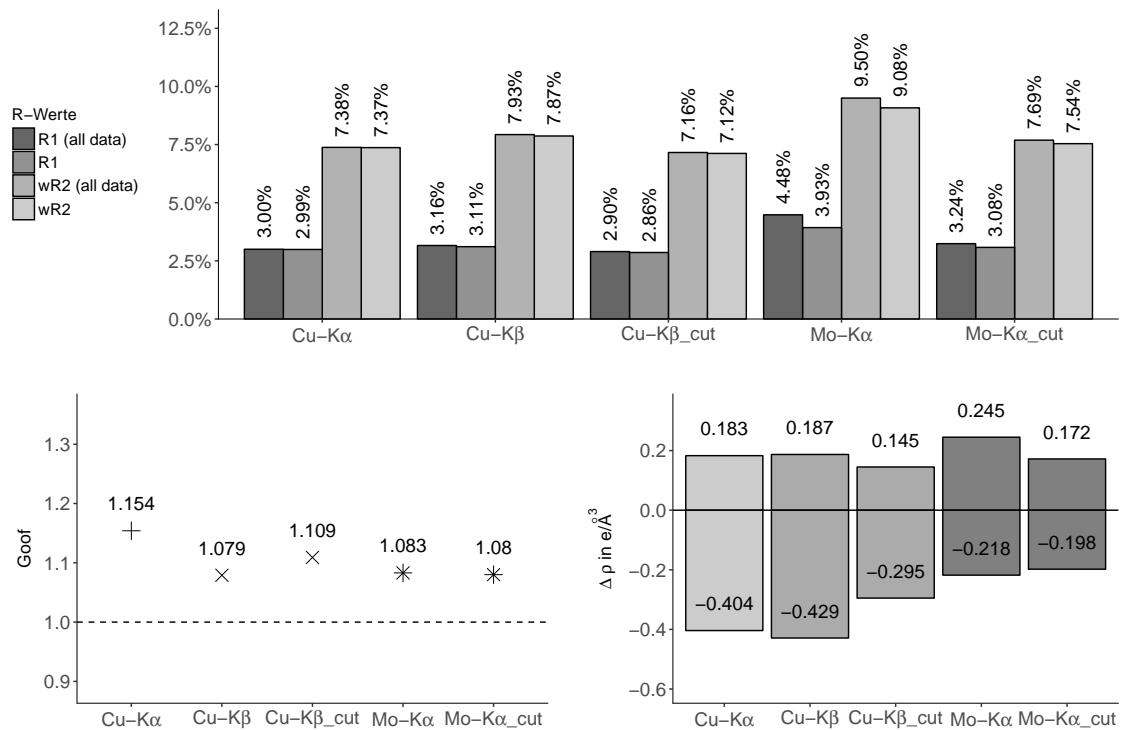
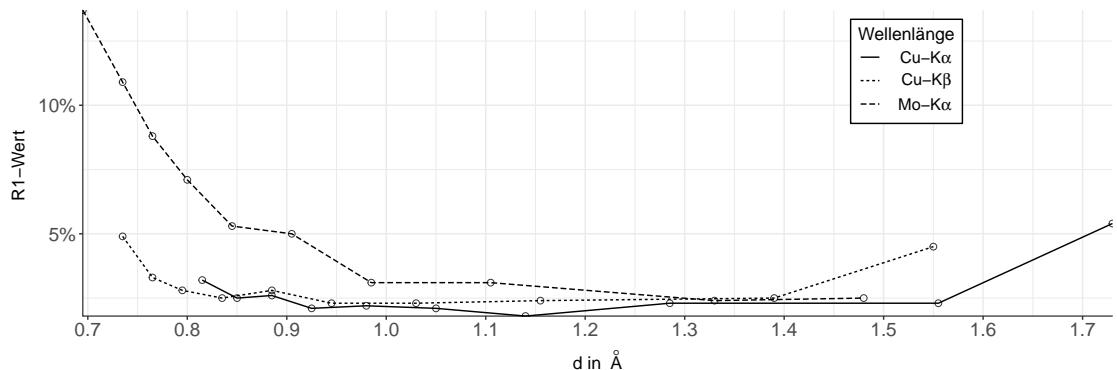
Abbildung 2.40 – Ylid: R-Werte, Goof, $\Delta \rho_{max/min}$ 

Abbildung 2.41 – Ylid: Darstellung des R1-Wertes für unterschiedliche Auflösungsbereiche

unter. Die Restelektronendichte für die vollständigen Experimente zeigt höhere Werte, die sich durch Abschneiden deutlich verbessern.

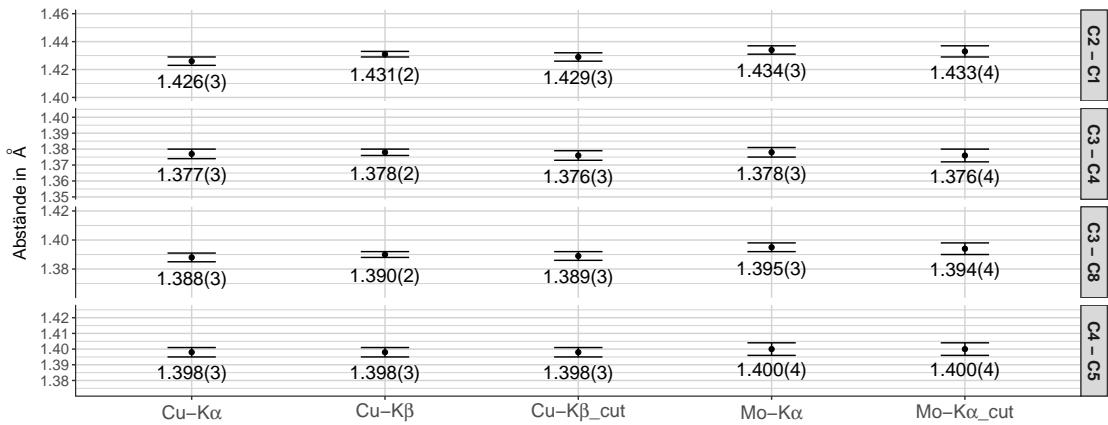


Abbildung 2.42 – Ylid: Ausgewählte interatomare Abstände

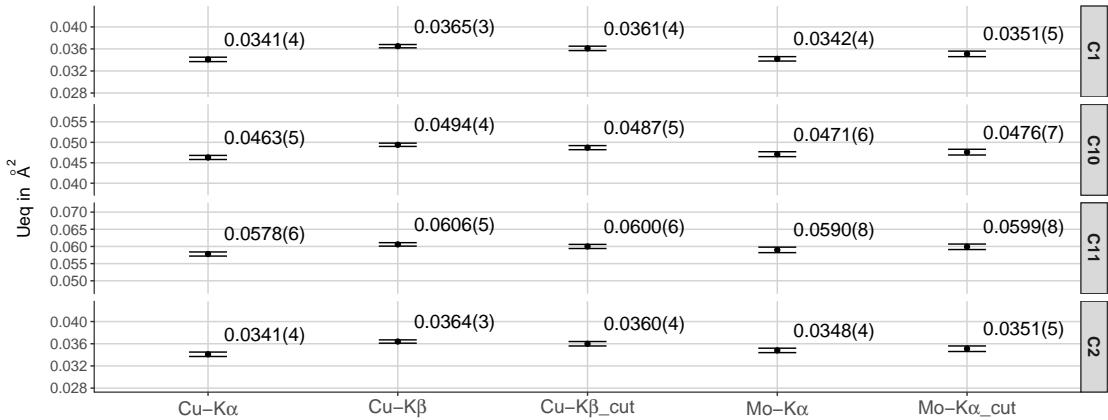


Abbildung 2.43 – Ylid: Ueq-Werte für ausgewählte Atome

Durch eine höhere Auflösung sollte es in Experimenten möglich sein, genauer zwischen den Maxima der Elektronendichtefunktion unterscheiden zu können und somit Ausdehnung und Lage der Atome genauer zu bestimmen. Da sich, wie in Abbildung 2.38 zu sehen ist, mit höherer Auflösung auch die Intensität und das I/σ der messbaren Reflexe vermindert, wird der positive Effekt höherer Auflösung verringert. Um die reellen Auswirkungen von höherer Auflösung zu testen, werden zum einen die Fehler interatomarer Abstände, zum anderen die Fehler von Ueq-Werten miteinander verglichen.

Die in Abbildung 2.42 dargestellten Fehler der interatomaren Abstände erscheinen für Cu-K β im Vergleich zu Cu-K α um ca. 0.001 Å verringert, die Fehler von Mo-K α im Vergleich

zu $Cu-K_{\alpha}$ unterscheiden sich kaum. Verringert man durch Abschneiden der Experimente die maximale Auflösung, so gleichen sich die Fehlerwerte von $Cu-K_{\beta}$ an $Cu-K_{\alpha}$ an; $Mo-K_{\alpha}$ liefert um ca. 0.001 \AA schlechtere Werte. Ein ähnlicher Trend lässt sich für die Ueq-Werte beobachten: $Cu-K_{\beta}$ liefert wieder jeweils um ca. 0.001 \AA^2 bessere Werte, wird das Experiment abgeschnitten, so gleichen sich die Fehlerwerte an. Die Fehlerwerte für $Mo-K_{\alpha}$ liegen schon bei dem vollständigen Experiment über denen von $Cu-K_{\alpha}$, ein Abschneiden verschlechtert diese zusätzlich.

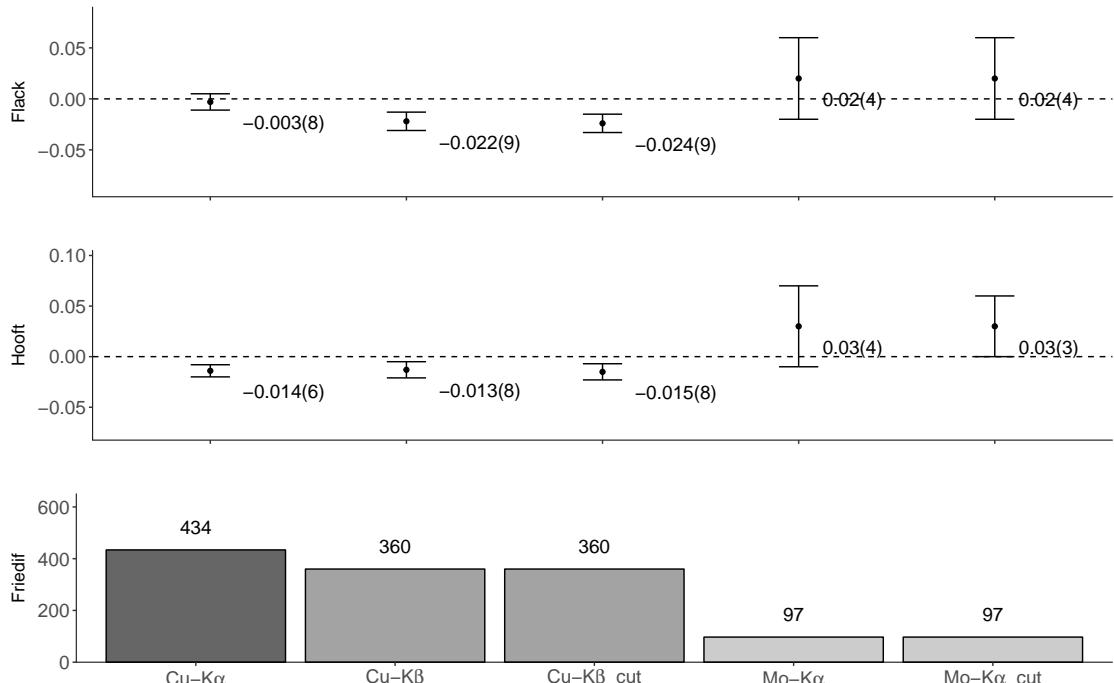


Abbildung 2.44 – Ylid: Flack, Hooft und Friedif-Werte

Die Gütefaktoren der absoluten Strukturbestimmung bestätigen die Voraussage durch den Friedifwert: Das $Cu-K_{\alpha}$ -Experiment liefert den besten Flack-Wert mit geringstem Fehler, die $Cu-K_{\beta}$ -Experimente liegen nah am Wert von $Cu-K_{\alpha}$, das Abschneiden des „_cut“-Experimentes hat dabei kaum Auswirkungen. $Mo-K_{\alpha}$ weist deutlich höhere Fehlerwerte auf. Ähnliches lässt sich beim Hooft-Wert feststellen: Die Werte für $Cu-K_{\alpha}$ und $-K_{\beta}$ liegen in etwa gleichauf, wobei der Fehler bei $Cu-K_{\alpha}$ etwas geringer ausfällt. Auch hier liefert $Mo-K_{\alpha}$ schlechtere Werte.

Ylide Streuung der Messergebnisse

Um eine grobe Schätzung der Schwankungsbreite von Gütefaktoren zwischen den Messungen mit Cu-K α , -K β und Mo-K α zu erhalten, wurde der Ylid-Kristall mehrfach bei identischer Strategie gemessen. Da die Anzahl der Stichproben mit 3 bzw. 4 pro Wellenlänge nur gering ist, werden die beobachtbaren Unterschiede der Gütefaktoren mit der Spannweite als einfachem Streumaß dargestellt. Diese ergibt sich als Differenz zwischen Maximal- und Minimalwerten. Die jeweiligen Spannweiten der Gütefaktoren können bei der Auswertung mit den auftretenden Unterschieden bei Messungen mit unterschiedlichen Wellenlängen verglichen werden, so dass eine grobe Abschätzung über die Größenordnung der Unterschiede möglich wird.

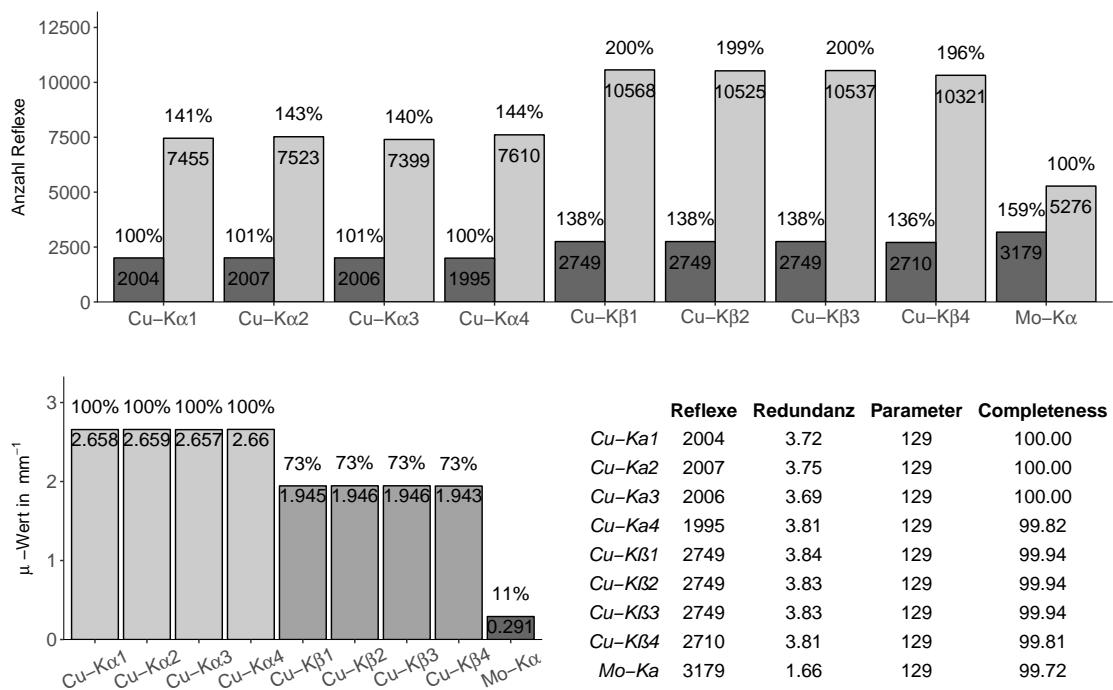


Abbildung 2.45 – Ylid: Zahl unabhängige/gemessene Reflexe, μ -Wert, Daten-Parameter-Verhältnis, Completeness

Trotz des beschriebenen, möglichst identischen Messablaufes können leichte Unterschiede in den Reflexzahlen in Abbildung 2.45 gefunden werden. Die Experimente 1-3, die auf Nova(1) gemessen wurden, zeigen nur eine geringe Abweichung von 3 unabhängige Reflexen bei Cu-K α und keine Abweichungen bei Cu-K β . Die auf Nova(2) gemessenen Experimente Cu-K α 4 und -K β 4 weisen mit 9 bzw. 39 Reflexen deutlichere Unterschiede auf. Wie zu

erwarten, bleiben die μ -Werte im Rahmen der Messgenauigkeit für die jeweilige Wellenlänge gleich.

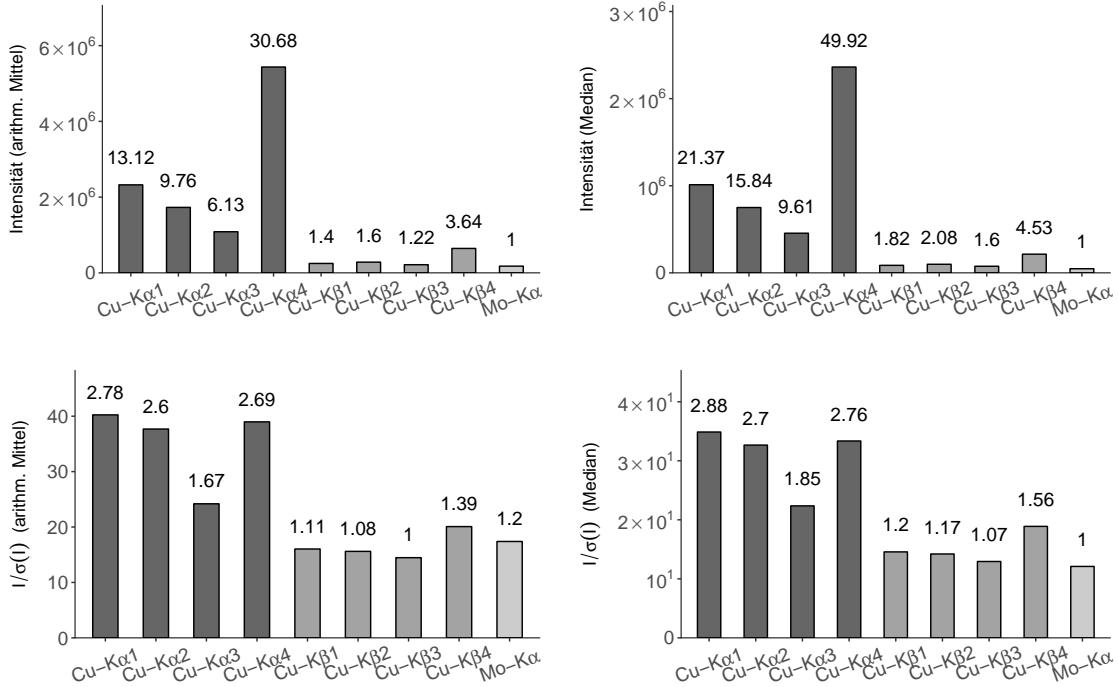


Abbildung 2.46 – Ylid: Intensität, I/σ

Auch in den mittleren Intensitäten sind deutliche Unterschiede festzustellen: Die auf Nova(1) durchgeführten Messungen 1 und 3 unterscheiden sich trotz gleichen Diffraktometers, gleichen Kristalls und gleicher Messstrategie um einen Faktor 2.14 (Median 2.22) voneinander. Zwischen den $Cu-K_{\alpha}$ und $-K_{\beta}$ -Messungen 1-3 auf Nova(1) und der jeweiligen Messung 4 auf Nova(2) sind noch höhere Intensitätsunterschiede auszumachen: Die $Cu-K_{\alpha}$ -Messung auf Nova(2) zeigt einen 2.33–5.00-fach höheren mittleren Intensitätswert (bzw. 2.33–5.19-fachen Wert für den Median) im Vergleich zur stärksten Messung auf Nova(1). Die I/σ -Werte liegen für $Cu-K_{\alpha}$ für die Experimente 1,2 und 4 trotz größerer Unterschiede in den Intensitäten mit 2.6–2,78 (2.7–2.88) auf ähnlichem Niveau; Messung 3 zeigt sowohl bei Intensität als auch bei I/σ deutlich verringerte Werte, was wohl auf einen oder mehrere in Abschnitt 2.4 beschriebene Fehler, wie z.B. ein Verschieben der Kamera, zurückzuführen sind. Auch bei den $Cu-K_{\beta}$ -Messungen liegt der Intensitätswert von Messung 4 mit dem 2.27–2.98-Fachen (2.17–2.83) über den Werten der Messungen 1-3, der I/σ -Wert ist im Vergleich zu der $Cu-K_{\alpha}$ -Messung auf Nova(2) leicht erhöht.

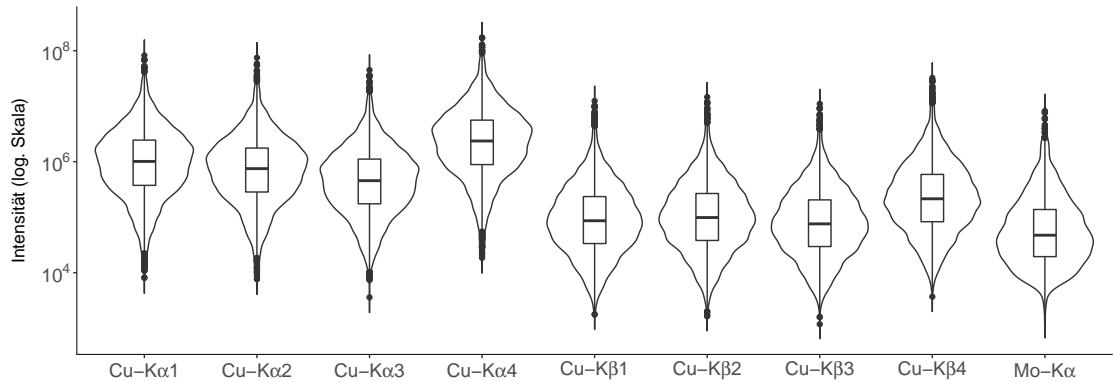


Abbildung 2.47 – Ylid: Verteilung der Reflexintensitäten

Trotz der unterschiedlichen Intensitäten erscheint die jeweilige Verteilung der Reflexintensitäten für Cu-K_α und Cu-K_β in Abbildung 2.47 in der Form nicht wesentlich verändert, sondern nur in der Intensität verschoben.

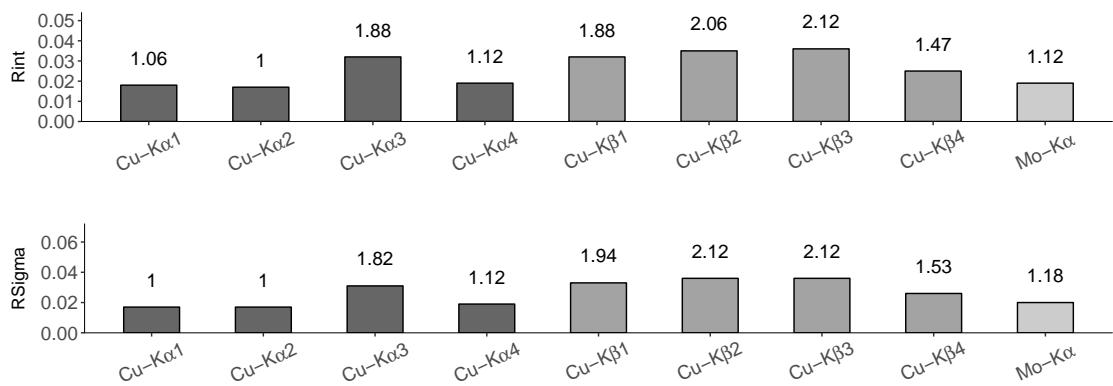


Abbildung 2.48 – Ylid: Rint, Rsigma

Rint- und Rsigma-Werte sind wie Intensität und I/σ für Messung $\text{Cu-K}_\alpha 3$ verschlechtert, die Werte der anderen Cu-K_α -Messungen liegen bei 1–1.12 eng zusammen. Auch die Cu-K_β -Werte liegen mit 1.88–2.12 nah zusammen, die Ausnahme bildet hier wieder Messung 4 mit einem verbesserten Rint- und Rsigma-Wert.

Die Spannweite der aus der Strukturlösung und -verfeinerung erhaltenen R1-Werte für alle Reflexe liegt bei Betrachtung der gemessenen Cu-K_α -Experimente bei 0.68 Prozentpunkten, bei Cu-K_β liegt diese bei nur 0.32; diese und die maximalen Spannweiten der restlichen R-Werte sind in Tabelle 2.16 zusammengefasst. Die Goof-Werte zeigen eine Breite von 0.083

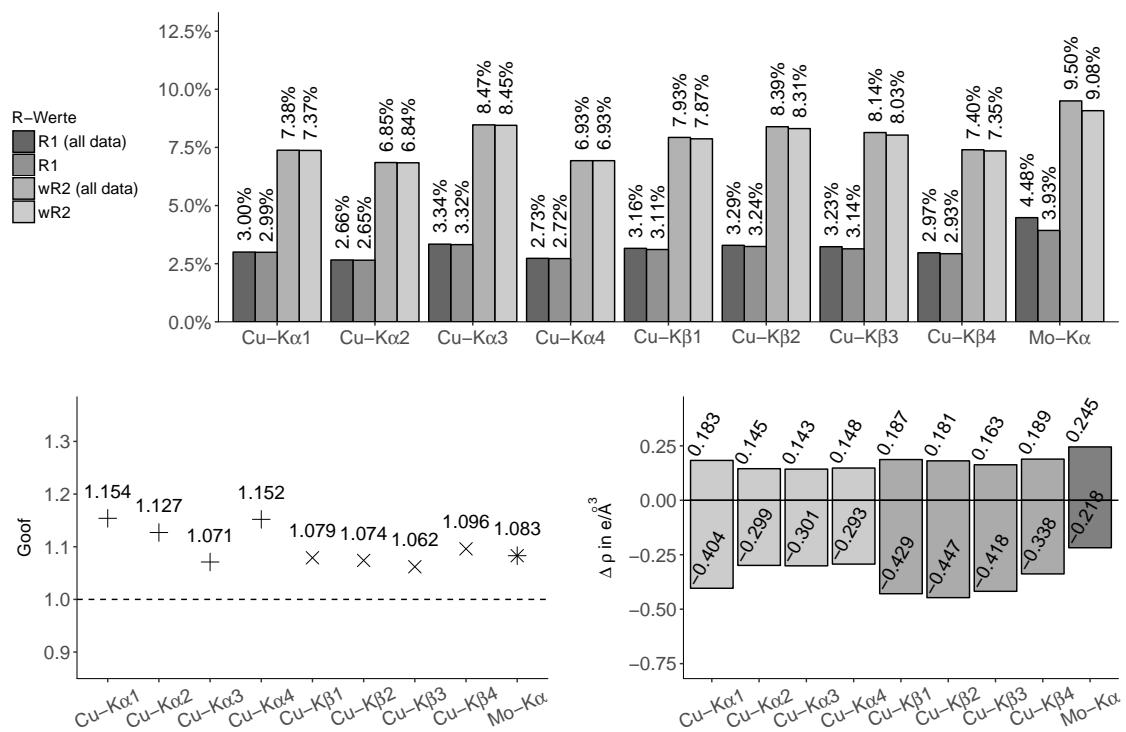


Abbildung 2.49 – Ylid: R-Werte, Goof, $\Delta\rho_{max/min}$

bei Cu-K α und 0.034 bei Cu-K β , die Restelektronendichte schwankt in einem Bereich von 0.143 e/ \AA^3 für Cu-K α und 0.101 e/ \AA^3 für Cu-K β .

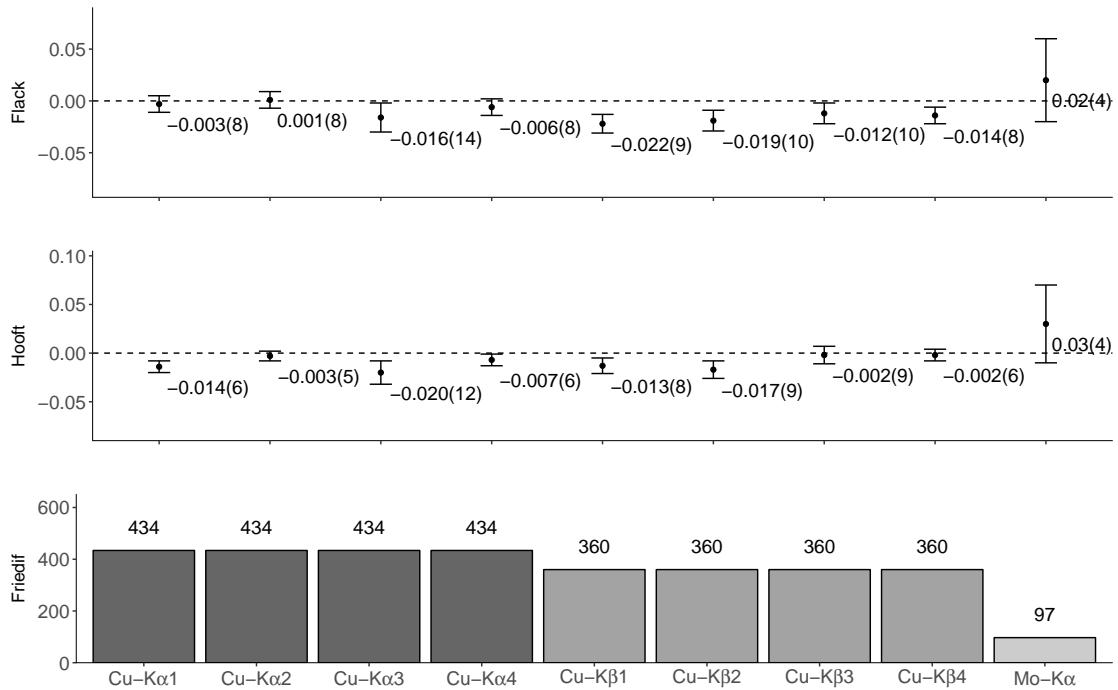


Abbildung 2.50 – Ylid: Flack, Hooft und Friedif-Werte

Die Flack-Werte von Cu-K α weisen Unterschiede von 0.015 für den eigentlichen Flack-Wert z und 0.006 für den Flack-Fehler u_z auf, wobei die Messungen 1,2 und 4 wieder sehr ähnliche Werte aufweisen. Die Unterschiede im Hooft-Wert y belaufen sich auf 0.017, im Hooft-Fehler auf 0.007. Cu-K β -Werte schwanken bei dem Flack-Wert im Bereich von 0.01, beim Flackfehler um 0.002, bei dem Hooft-Wert um 0.015 und beim Hooftfehler um 0.003. Neben den schon erwähnten Spannweiten der Gütefaktoren finden sich in Tabelle 2.16 zusätzlich die Spannweiten zwischen den gemittelten Fehlern der interatomaren Abstände u_a und der Ueq-Werte u_{ueq} für die jeweilige Wellenlänge aus Abbildung 2.51 und Abbildung 2.52.

Es lässt sich feststellen, dass die Gütefaktoren bei Cu-K α -Messungen stärker schwanken, als dies bei Cu-K β der Fall ist. Die allgemein geringeren Schwankungen der Messergebnisse bei den Cu-K β -Gütefaktoren lassen sich wohl darauf zurückführen, dass Cu-K β -Strahlung nur von einigen, wenigen Benutzern getestet wurde, Cu-K α hingegen wurde standardmäßig von allen Benutzern im normalen Messbetrieb verwendet. Somit war die Gefahr bei Cu-K α höher, dass z.B. durch Dekalibrierung des Geräts Unterschiede in den Vergleichsmessungen hervorgerufen werden. Die jeweils auf Nova(2) gemessenen Experimente 4 zeigen im

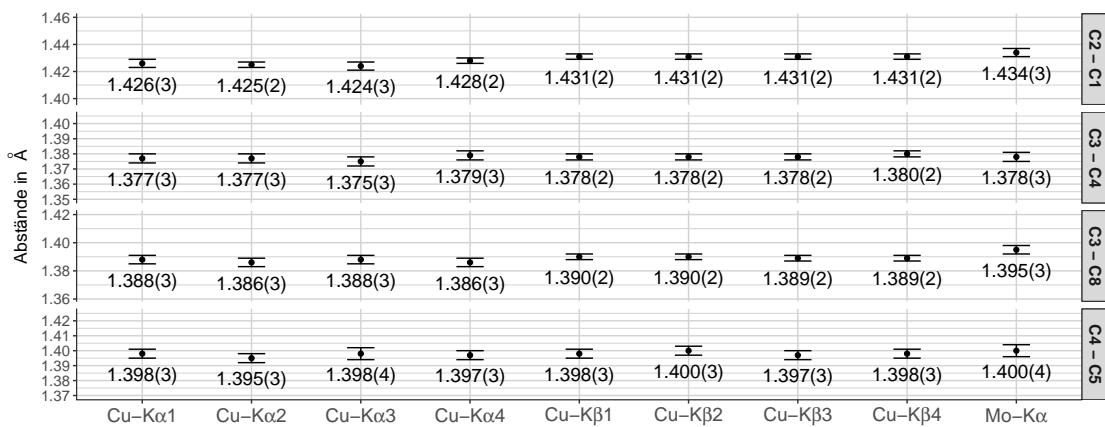


Abbildung 2.51 – Ylid: Ausgewählte interatomare Abstände

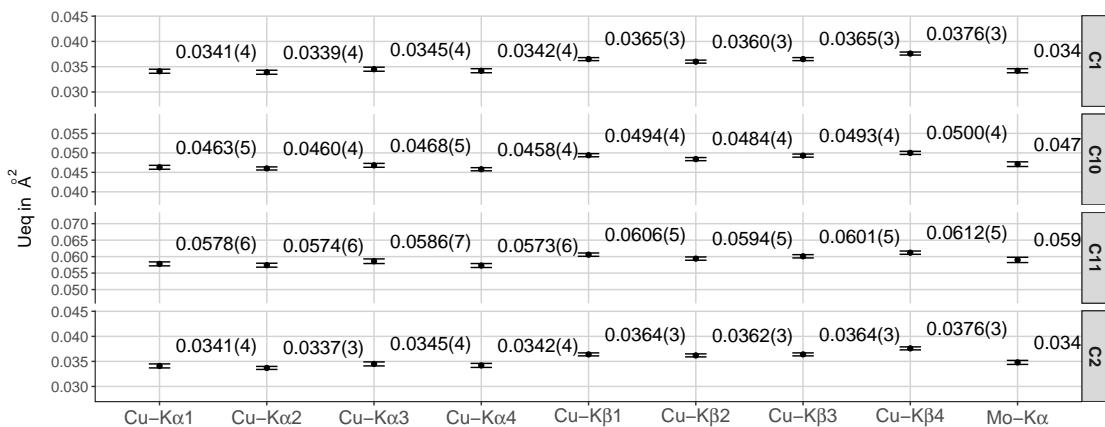


Abbildung 2.52 – Ylid: Ueq-Werte für ausgewählte Atome

Tabelle 2.16 – Maximale Differenz der Gütefaktoren bei identischen Ylid-Messungen

R1 all	R1	wR2 all	wR2	Goof	$\Delta\rho$
0.68	0.67	1.62	1.61	0.083	0.146
Flack z	u_z	Hooft y	u_y	Δu_a in Å	Δu_{ueq} in Å²
0.015	0.006	0.017	0.007	0.0025	0.000075

Die R-Differenzwerte sind als Prozentpunkte angegeben

Vergleich mit den auf Nova(1) gemessenen Experimenten 1-3 nur bei den Intensitäten auffällige Unterschiede, die restlichen Gütefaktoren zeigen innerhalb der Experimente 1-3 vor allem bei Cu-K α deutlichere Abweichungen, wobei Cu-K β_4 im Vergleich zu den restlichen Cu-K β -Messungen leicht verbesserte Faktoren aufweist.

Saccharose

Messstrategie und Datenverarbeitung

Geeignete Saccharose-Kristalle konnten aus Feinzucker-Packungen, die für die Service Bund GmbH & Co KG hergestellt wurden, gewonnen werden. Diese wurden mit Sekundenkleber auf Glasfäden fixiert, die wiederum mit Wachs auf Pins befestigt wurden. Zwischen den Messungen wurden die Pins in einer Plexiglasbox verstaut. Ein Kristall wurde jeweils auf Nova(0) und Nova(1) gemessen, die Messungen mit Cu- K_{α} und - K_{β} wurden als „complete redundant data“ mit gleicher Belichtungsdauer und einer Minimalredundanz von 5 durchgeführt, so dass sich für Cu- K_{β} eine kürzere Gesamtdauer von jeweils ca. 3.5 h im Vergleich zu Cu- K_{α} mit ca. 4 h ergab. Die Mo- K_{α} -Messung wurde mit etwas höherer Belichtungszeit durchgeführt, die Gesamtdauer liegt hier bei ca. 5.5 h. Die Messungen wurden aufgrund eines technischen Problems bei der ersten Messung immer bei ca. 132 K statt bei 123 K, der Standardtemperatur bei gekühlten Experimenten, durchgeführt.

Tabelle 2.17 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von Saccharose

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	342.29
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	P2 ₁ (Nr. 4)
Elementarzelle	$a = 7.72290(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 8.67060(10)$ Å	$\beta = 102.9720(10)^\circ$	
	$c = 10.82380(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen [Å ³]	706.289(14)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	2, 1.610
Kristallfarbe	transparent	Temperatur [K]	136(5)
Messgerät	ROD Super Nova(0-2)	Betriebsparameter [kV]/[mA]	50/0.8
Kristallgröße	0.452×0.270×0.169		

Angaben zur Elementarzelle, Volumen und Dichte wurden vom Cu- K_{α} -Experiment übernommen

Tabelle 2.18 – Überblick über Details der Messstrategie bei dem Saccharose-Kristall

Details zur Datensammlung			
	Cu- K_{α}	Cu- K_{β}	Mo- K_{α}
Maximale Auflösung Å	0.80	0.72	0.68
Belichtungszeiten in s (min,max)	1,4	1,4	1,6
Gesamtdauer in h:min	3.47	3.32	5.22

Die Benennung der Atome erfolgte nach dem Schema in Abbildung 2.53, die Wasserstoffatome an Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen sind auf geometrische Positionen fixiert.

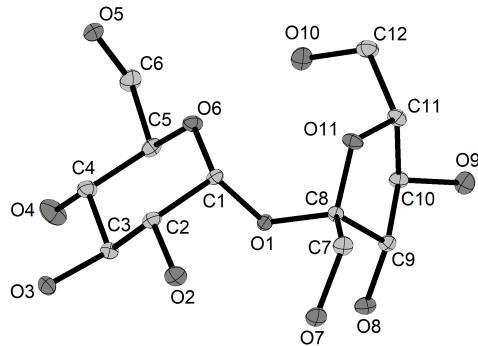


Abbildung 2.53 – Benennungsschema Saccharose; Wasserstoffatome nicht dargestellt

Auswertung der Messergebnisse

Durch das Abschneiden der Experimente bei 0.80 \AA konnte bei $\text{Cu-K}_\beta\text{-cut}$ und $\text{Mo-K}_\alpha\text{-cut}$ das Daten-Parameterverhältnis an Cu-K_α angenähert werden. Der μ -Wert fällt wie zu erwarten für die rein organische Verbindung von Cu-K_α über Cu-K_β nach Mo-K_α stark ab. Die Anzahl der unabhängigen Reflexe steigt hingegen erwartungsgemäß um 34.9 % bzw. 53.2 % an.

Die mittleren Intensitäten der Experimente unterscheiden sich stark: Betrachtet man nur die vollständigen Experimente, so übertrifft Cu-K_α Cu-K_β um das 5.95-fache (bzw. 6.83-fache für den Median); Mo-K_α ist 18.15-fach (22.36-fach) schwächer als Cu-K_α . Diese Unterschiede schrumpfen bei der Betrachtung von I/σ stark zusammen: Das mittlere I/σ von Cu-K_α entspricht nur noch dem 1.92-Fachen (1.86-Fachen) von Cu-K_β bzw. dem 2.04-Fachen (2.55-Fachen) von Mo-K_α . Werden die Experimente bei 0.80 \AA abgeschnitten, so steigen die Intensitätswerte für Cu-K_β um über das Doppelte an, für Mo-K_α ergibt sich nur ein leichter Anstieg. Dies lässt sich mit dem stetigen Abfall der Reflexintensitäten bei höheren Auflösungen erklären, der in Abbildung 2.56 zu sehen ist. Die Reflexintensitäten bei Cu-K_α und $-\text{K}_\beta$ sind in den niedrigen Auflösungsbereichen so hoch, dass ein Abschneiden der schwachen Reflexe zu einer stärkeren Veränderung der Mittelwerte/Mediane führt, als dies bei den generell schwächeren Mo-K_α -Reflexintensitäten der Fall ist. Die Veränderung in

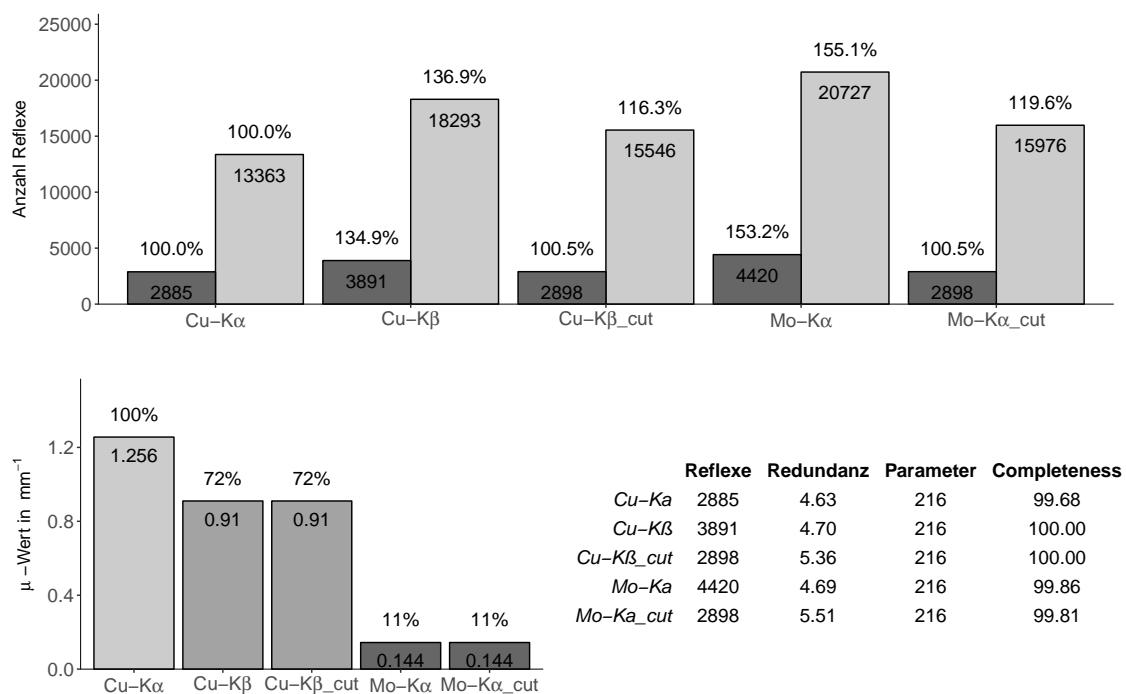


Abbildung 2.54 – Saccharose: Zahl unabhängige/gemessene Reflexe, μ -Wert, Daten-Parameter-Verhältnis, Completeness

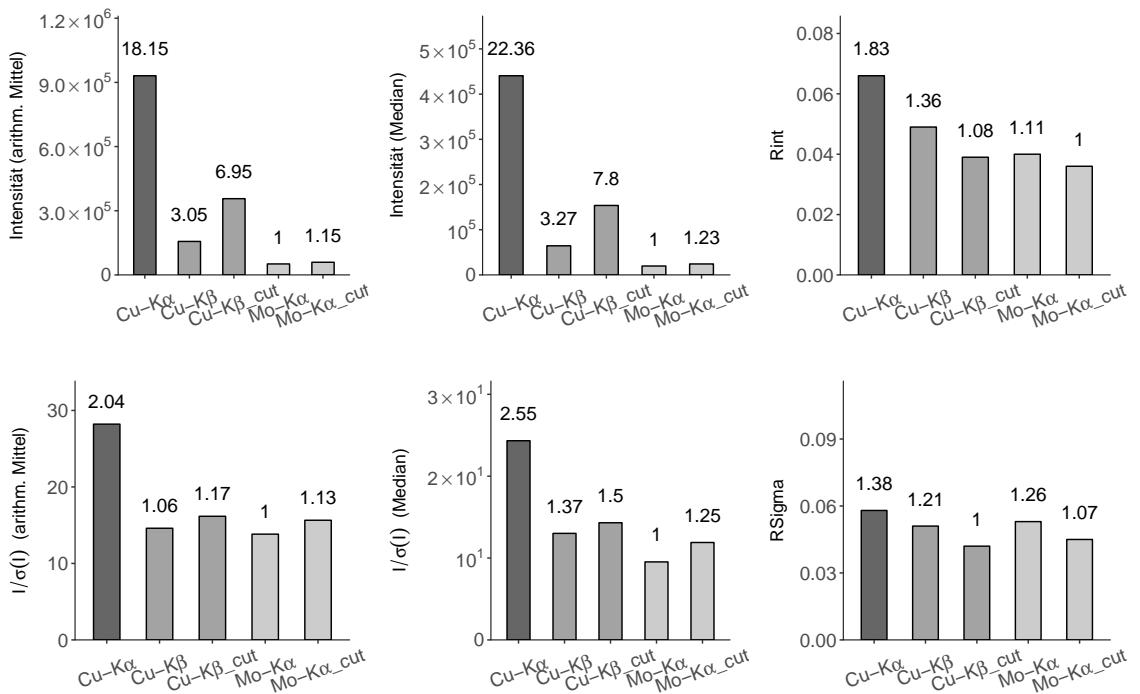


Abbildung 2.55 – Saccharose: Intensität, I/σ , Rint, RSigma

der Intensitätsverteilung der Reflexe lässt sich auch in Abbildung 2.57 verfolgen: Durch das Abschneiden wird der Anteil der schwachen Reflexe, die den unteren Teil der Violinenform bilden, verringert, in der Folge wandert die Box und der Median nach oben. Das Abschneiden schwächer Reflexe verbessert außerdem sowohl Rint- als auch RSigma-Werte, welche trotz niedrigerer I/σ -Werte bei Cu-K β und Mo-K α unter denen von Cu-K α liegen. Betrachtet man den Verlauf von I/σ für die drei vollständigen Experimente, so lässt sich erkennen, dass die Werte von Mo-K α bis ca. 1.1–1.3 Å über den Werten von Cu-K β liegen, im Bereich höherer Auflösung kann Cu-K β höhere Werte vorweisen. Das I/σ von Cu-K α liegt dabei bis zur Auflösungsgrenze von 0.80 Å über den beiden anderen Wellenlängen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Quantilpunkte für die I/σ -Abbildung nicht dargestellt.

Nach der Strukturlösung und -verfeinerung lassen sich die erhaltenen R-Werte vergleichen: Bei gleicher maximaler Auflösung können mit den Daten des abgeschnittenen und vollständigen Cu-K β -Experimentes die besten Werte für R1 und wR2 erhalten werden, es folgen die beiden Mo-K α -Experimente, dann Cu-K α . Dies lässt sich auch an dem Verlauf des R1-Wertes bzgl. der Auflösung erkennen: Mo-K α besitzt bis ca. 1.1–1.2 Å die besten Werte, danach verschlechtern diese sich zunehmend. Ab ca. 1.1 Å weist Cu-K β die besten R1-Werte auf. Der Goof-Wert liegt für Cu-K α und -K β etwa gleichauf, Mo-K α weist einen etwas schwächeren Wert auf; durch Abschneiden der Daten verschlechtert sich der Wert.

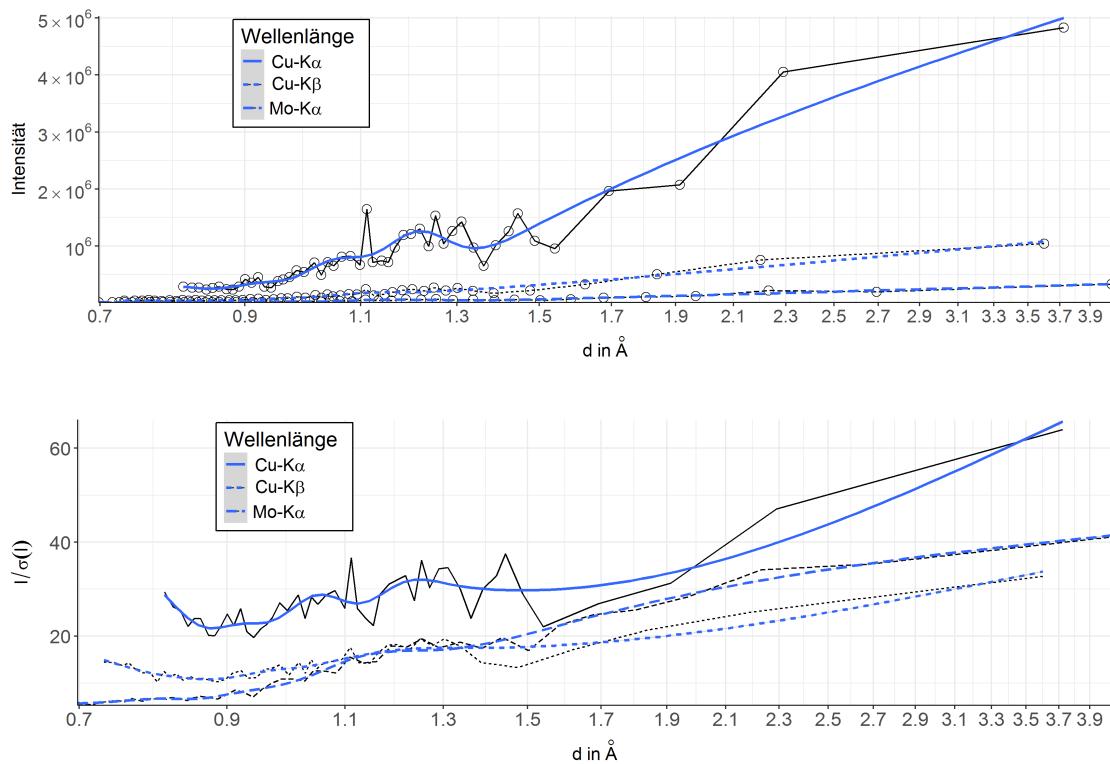


Abbildung 2.56 – Saccharose: Verlauf der Intensitäten bzw. I/σ bzgl. der Auflösung d

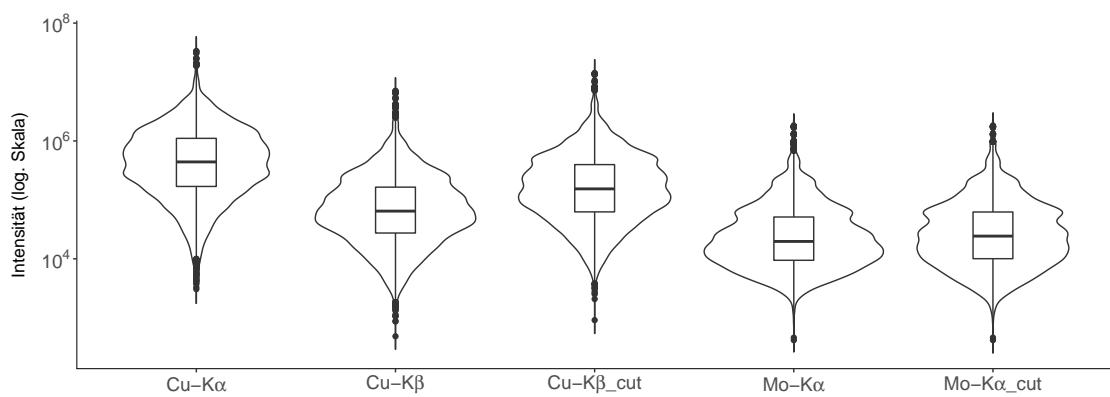


Abbildung 2.57 – Saccharose: Verteilung der Reflexintensitäten, y-Achse ist logarithmisch dargestellt

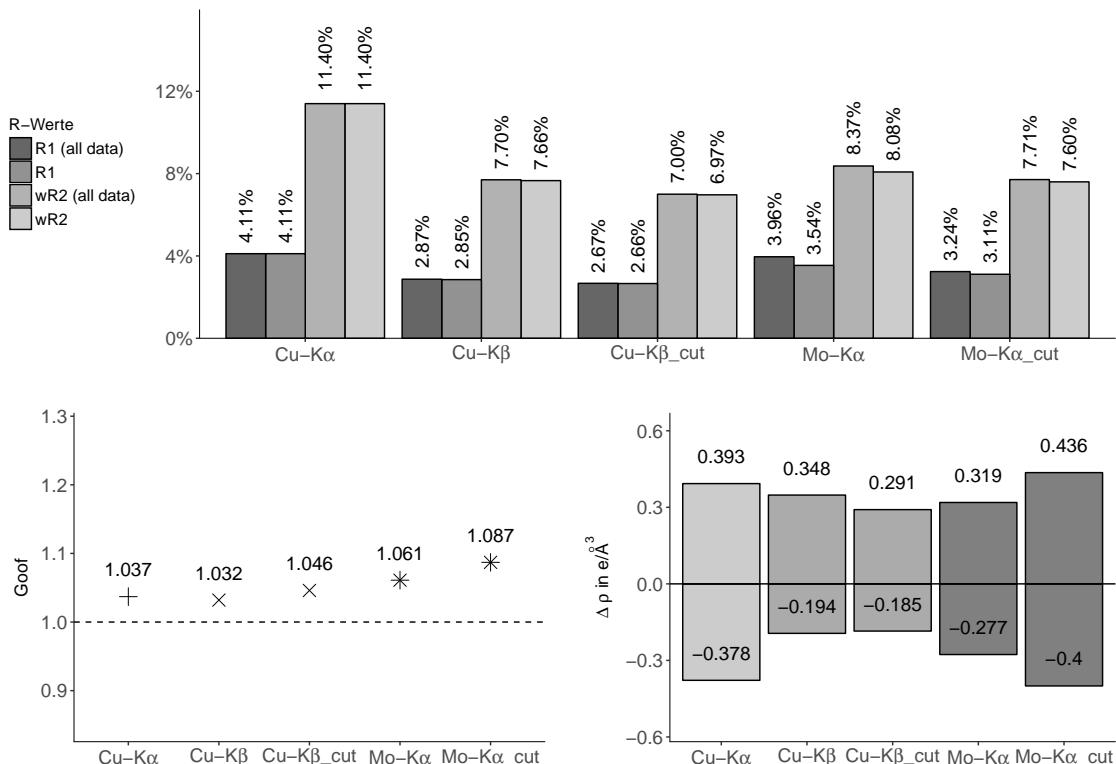


Abbildung 2.58 – Saccharose: R-Werte, Goof, $\Delta\rho_{max/min}$

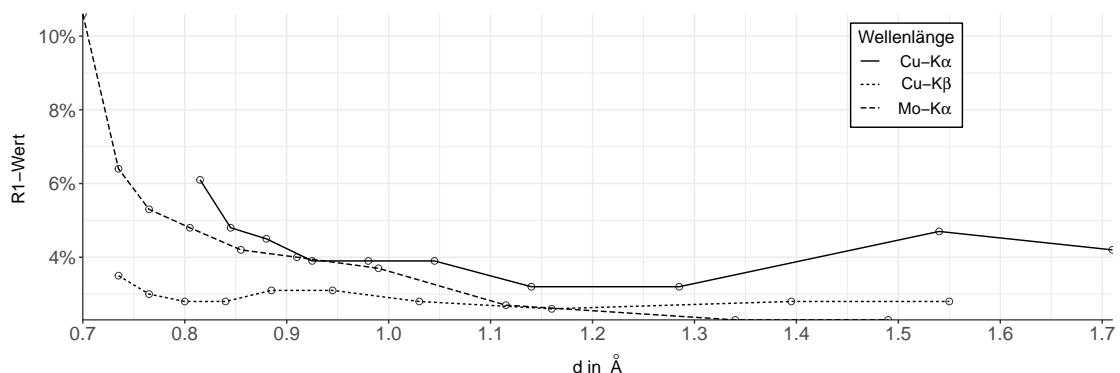


Abbildung 2.59 – Saccharose: Darstellung des R1-Wertes für unterschiedliche Auflösungsbereiche

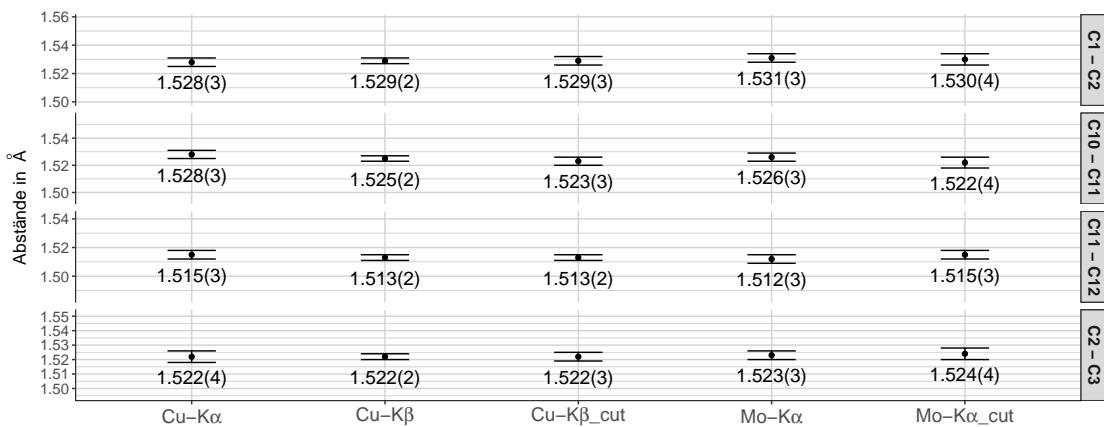
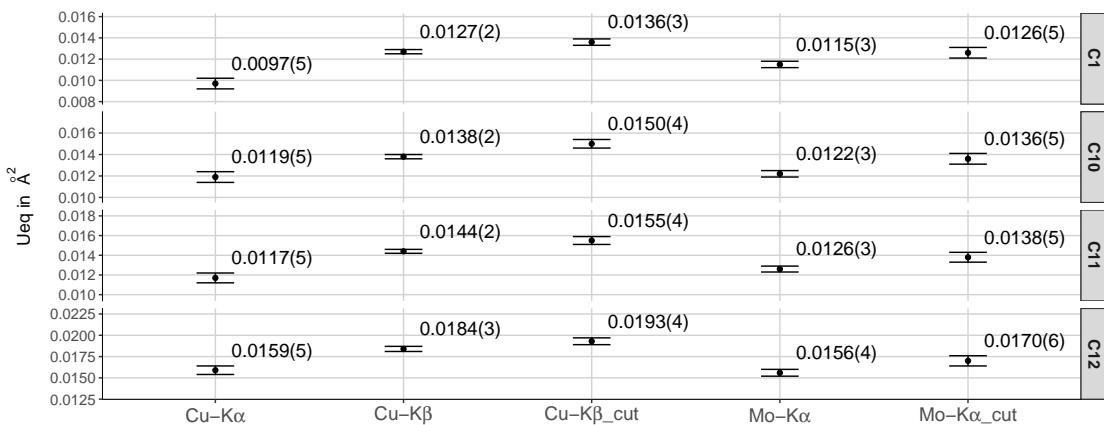


Abbildung 2.60 – Saccharose: Ausgewählte interatomare Abstände

Vergleicht man die Werte der interatomaren Abstände und U_{eq} der abgeschnittenen Experimente mit denen von Cu-K_α , so lässt sich jeweils nur bei Cu-K_β eine leichte Verbesserung feststellen. Bei voller Auflösung lässt sich zwischen Cu-K_α und -K_β ein Unterschied in den Abständen von ca. 0.001 Å feststellen, ein etwas deutlicherer Unterschied mit ca. 0.003 Å ist in den U_{eq} -Werten zu finden. Die Werte des abgeschnittenen Mo-K_α -Datensatzes entsprechen in etwa den Cu-K_α -Werten, bei voller Auflösung ist nur bei den U_{eq} -Werten eine Verbesserung der Fehler um ca. 0.002 Å festzustellen.

Abbildung 2.61 – Saccharose: U_{eq} -Werte für ausgewählte Atome

Die Gütefaktoren Flack-, Hooft- und deren Fehlerwerte sind beim vollständigen Cu-K_β -Experiment deutlich gegenüber Cu-K_α verbessert, sogar nach dem Abschneiden betragen die Fehlerwerte nur die Hälfte, wobei sich der eigentliche Flack und Hooft-Wert geringfügig verschlechtern. Scheinbar wirkt sich hier die zusätzliche Auflösung nicht auf die Fehlerwerte,

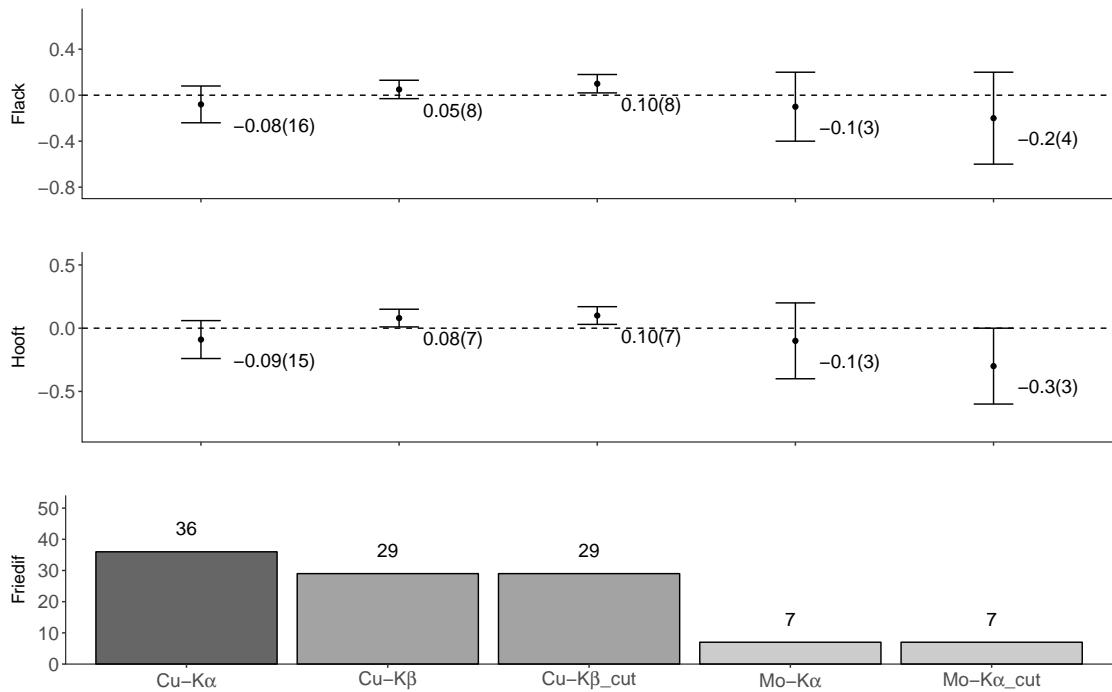


Abbildung 2.62 – Saccharose: Flack, Hooft und Friedif-Werte

sondern nur auf Flack und Hooft-Wert aus. Mo-K α liefert mit -0.1 jeweils den gleichen Flack- bzw. Hooft-Wert bei gleichzeitig stark verschlechtertem Fehlerwert von 0.3. Auch hier verschlechtern sich bei Abschneiden des Experimentes vor allem die eigentlichen Werte der Gütefaktoren, nur der Flackfehler verschlechtert sich in diesem Fall ebenfalls um 0.1.

Kaliumhydrogentartrat

Messstrategie und Datenverarbeitung

Der verwendete Kaliumhydrogentartrat-Kristall wurde von Alfa Aesar in 98+ % Reinheit bezogen und selektiert. Anschließend wurde dieser wie die anderen Testkristalle mit Sekundenkleber auf einen mit Glasfäden versehenen Pin fixiert, der zwischen den Messungen in einer Plexiglasbox verstaut wurde. Die auf Nova(2) durchgeführten Cu-K_α und Cu-K_β -Messungen wurden wieder als „complete redundant data“ mit gleicher Minimalredundanz von 5 und gleicher Gesamtdauer durchgeführt. Die Experimentaldauer der auf Nova(0) vorgenommenen Mo-K_α -Messungen ist im Vergleich aufgrund der etwas höheren Belichtungszeit etwas erhöht, die Kristalldaten wurden bei 123 K erfasst.

Tabelle 2.19 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von Kaliumhydrogentartrat

Kristallografische Daten			
Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6$	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	188.18
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	$\text{P}2_1\text{2}_1\text{2}_1$ (Nr. 19)
Elementarzelle	$a = 7.59770(10) \text{ \AA}$ $b = 7.74390(10) \text{ \AA}$ $c = 10.57820(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	622.377(13)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	4, 2.008
Kristallfarbe	transparent	Temperatur [K]	122.99(10)
Messgerät	ROD Super Nova(0-2)	Betriebsparameter [kV]/[mA]	50/0.8
Kristallgröße	$0.284 \times 0.165 \times 0.095$		

Angaben zur Elementarzelle, Volumen und Dichte wurden vom Cu-K_α -Experiment übernommen

Tabelle 2.20 – Überblick über Details der Messstrategie bei dem Saccharose-Kristall

Details zur Datensammlung			
	Cu-K_α	Cu-K_β	Mo-K_α
Maximale Auflösung \AA	0.80	0.73	0.67
Belichtungszeiten in s (min,max)	1,2	2	1,4
Gesamtdauer in h:min	1.23	1.23	1.54

Die Benennung der Atome erfolgte nach dem Schema in Abbildung 2.63, die Wasserstoffatome an C2 und C3 sind auf geometrische Positionen fixiert, die an die Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

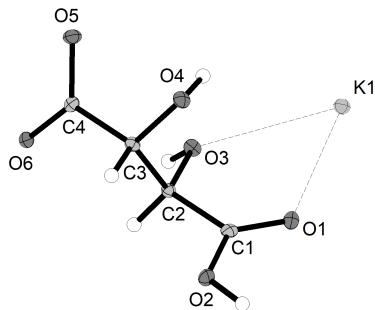


Abbildung 2.63 – Benennungsschema Kaliumhydrogentartrat

Auswertung der Messergebnisse

Auch bei Kaliumhydrogentartrat lässt sich eine Erhöhung der Reflexzahlen feststellen: Im Vergleich zu Cu-K α finden sich 37.1 % mehr unabhängige Reflexe bei Cu-K β , für Mo-K α sind es sogar 72.7 %. Das Abschneiden der Experimente führte wieder zu einer Angleichung der Reflexzahlen, wobei Cu-K β und Mo-K α trotzdem 3.2 % bzw. 3.9 % mehr Reflexe aufweisen. Die prozentualen Verhältnisse der μ -Werte gleichen den Saccharose-Verhältnissen, wobei die numerischen Werte um das ca. 6-Fache höher liegen.

Die Mittelwert- und Medianintensitäten der vollständigen Experimente betragen für Cu-K α das 12.69-Fache (12.58-Fache für den Median) von Cu-K β und das 85.32-Fache (84.71-Fache) von Mo-K α . Die abgeschnittenen Cu-K β - und Mo-K α -Experimente weisen etwas höhere Intensitätswerte auf. Trotz der hohen Intensitätsunterschiede differieren Mittelwerte und Mediane von I/σ nur um den Faktor 2.42 bzw. 2.56 für Cu-K α im Vergleich mit Cu-K β , im Vergleich mit Mo-K α ergeben sich die Werte 3.79 bzw. 4.48. Im Verlauf in Abbildung 2.66 betrachtet zeigt sich für die Intensität beim Cu-K α -Experiment im Bereich von 2.3–2.4 Å ein Quantil mit enorm hohen mittlerem Intensitätswert, wodurch sich ein deutliches Maximum im Kurvenverlauf ergibt, das bei den beiden anderen Wellenlängen nicht so deutlich ausgeprägt ist. Die I/σ -Werte von Cu-K α liegen im ganzen Verlauf deutlich über den beiden anderen Wellenlängen, Cu-K β zeigt im ganzen Verlauf höhere Werte als Mo-K α , die auch bei einer Auflösung über 0.9 Å nicht weiter abnehmen, sondern wie auch bei Saccharose leicht steigen. In Abbildung 2.67 lässt sich erkennen, dass die Reflexverteilung vor allem bei dem vollständigen Mo-K α -Experiment trotz logarithmischer Skala deutlich rechtsschief

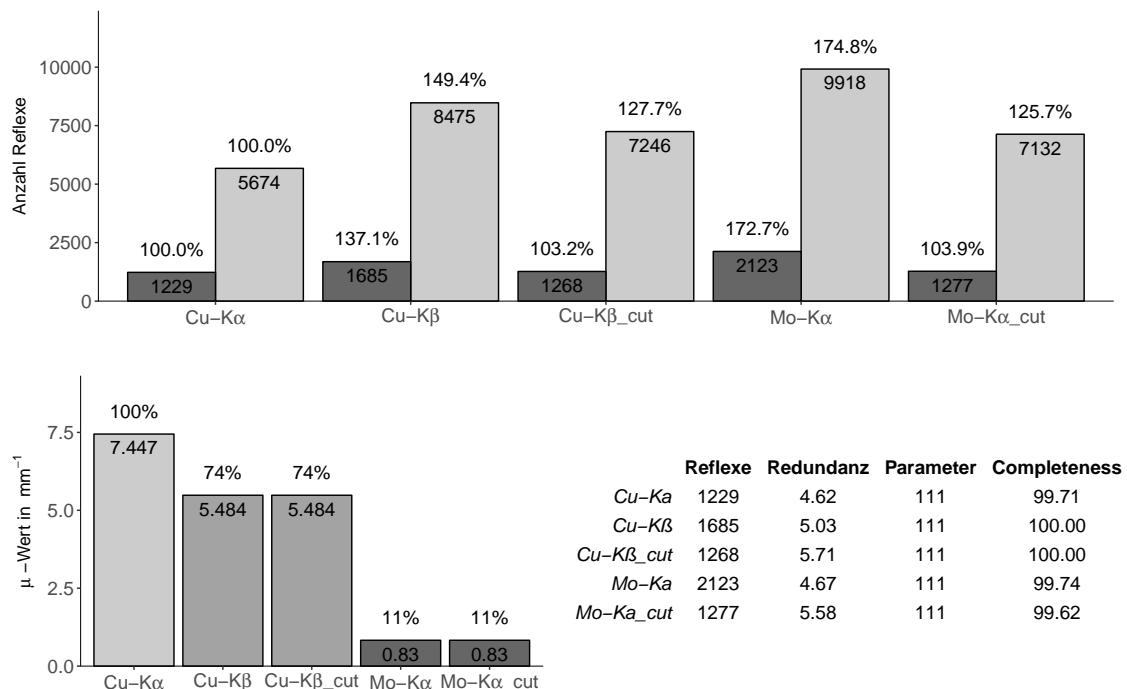


Abbildung 2.64 – Kaliumhydrogentartrat: Zahl unabhängige/gemessene Reflexe, μ -Wert, Daten-Parameter-Verhältnis, Completeness

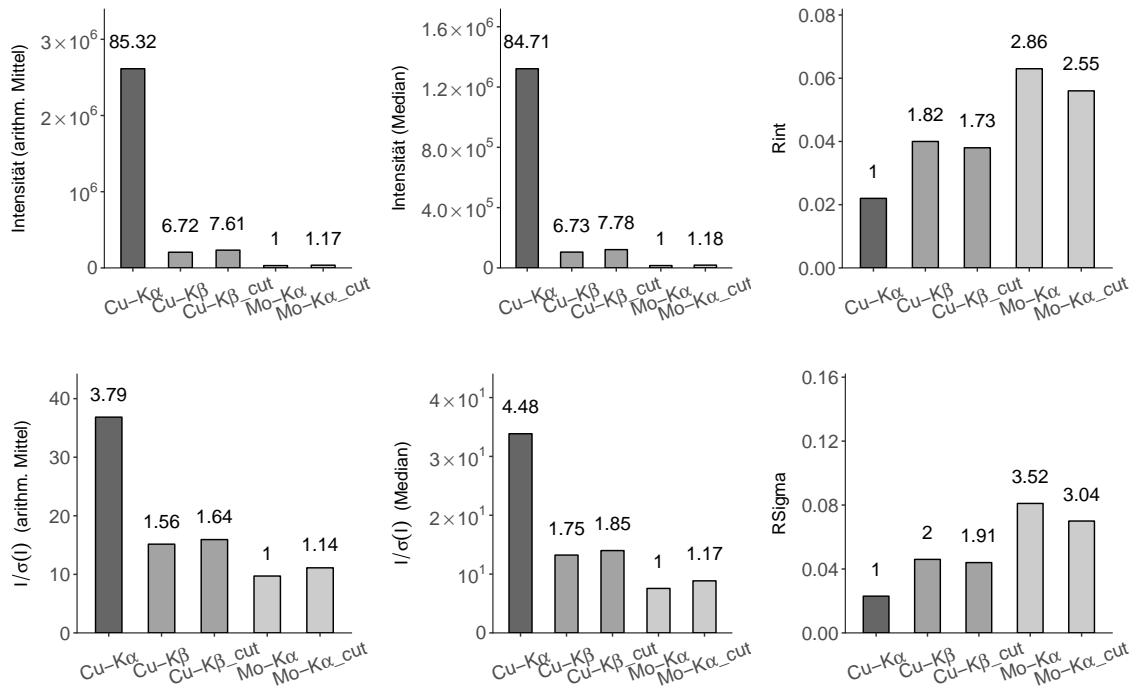


Abbildung 2.65 – Kaliumhydrogentartrat: Intensität, I/σ , Rint, RSigma

ausgeprägt ist. Rint und RSigma verschlechtern sich von Cu-K α über Cu-K β nach Mo-K α , selbst nach dem Abschneiden bleiben die Werte im Vergleich deutlich schlechter.

Im Vergleich der R-Werte präsentieren sich Cu-K α und Cu-K β _cut als ebenbürtig: Zwar liegt R1 für Cu-K α leicht unter Cu-K β , für wR2 verhält sich dieses umgekehrt. Trotz des im Vergleich niedrigen I/σ -Wertes halten sich die Werte für Mo-K α recht nah an den Werten der Kupferexperimente. Im Verlauf der Auflösung liegen die R1-Werte für Mo-K α ab ca. 1.3 Å moderat über den Kupferwerten, erst ab ca. 0.77 Å steigen sie stark an. Durch das Abschneiden der Experimente reduzieren sich die Restelektronendichten für Cu-K β und Mo-K α unter den Cu-K α -Wert, bei den Goof-Werten fällt eine leichte Verschlechterung bei dem vollständigen Cu-K β -Experiment ins Auge.

Für die interatomaren Abstände lassen sich trotz höherer Auflösung keine Verbesserung der Fehlerwerte bei Cu-K β im Vergleich zu Cu-K α feststellen, Mo-K α weist sogar etwas schlechtere Werte auf. Das Abschneiden der Experimente hat nur geringe Auswirkungen auf die Fehlerwerte. Die Ueq-Werte zeigen sich bei Cu-K β geringfügig gegenüber Cu-K α verbessert, die Werte für Mo-K α entsprechen den Cu-K α -Werten. Wie erwartet verschlechtern sich die Fehlerwerte bei Abschneiden der Experimente.

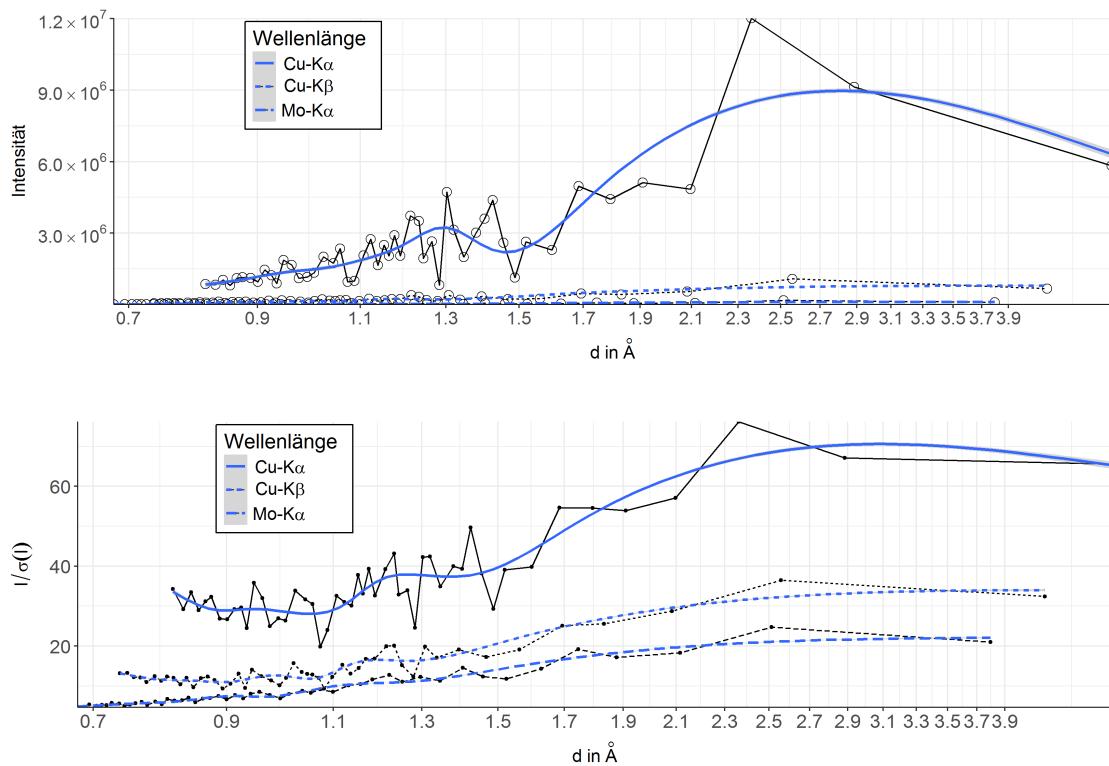


Abbildung 2.66 – Kaliumhydrogentartrat: Verlauf der Intensitäten bzw. I/σ bzgl. der Auflösung d

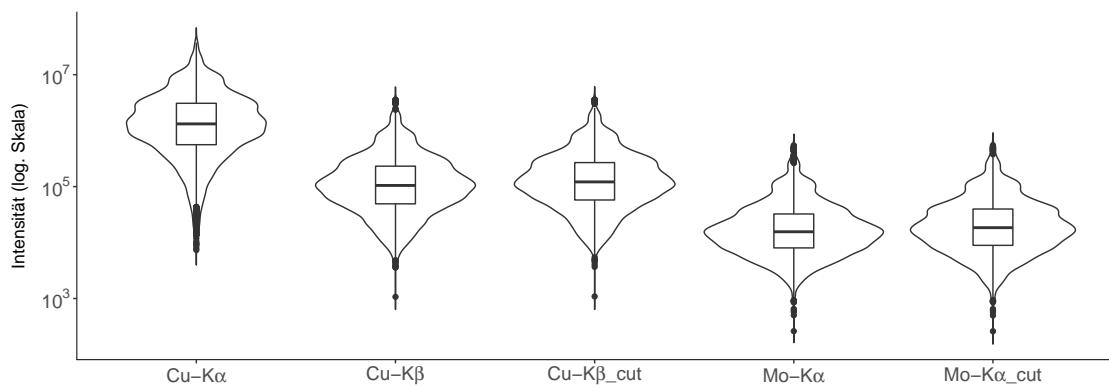


Abbildung 2.67 – Kaliumhydrogentartrat: Verteilung der Reflexintensitäten, y-Achse ist logarithmisch dargestellt

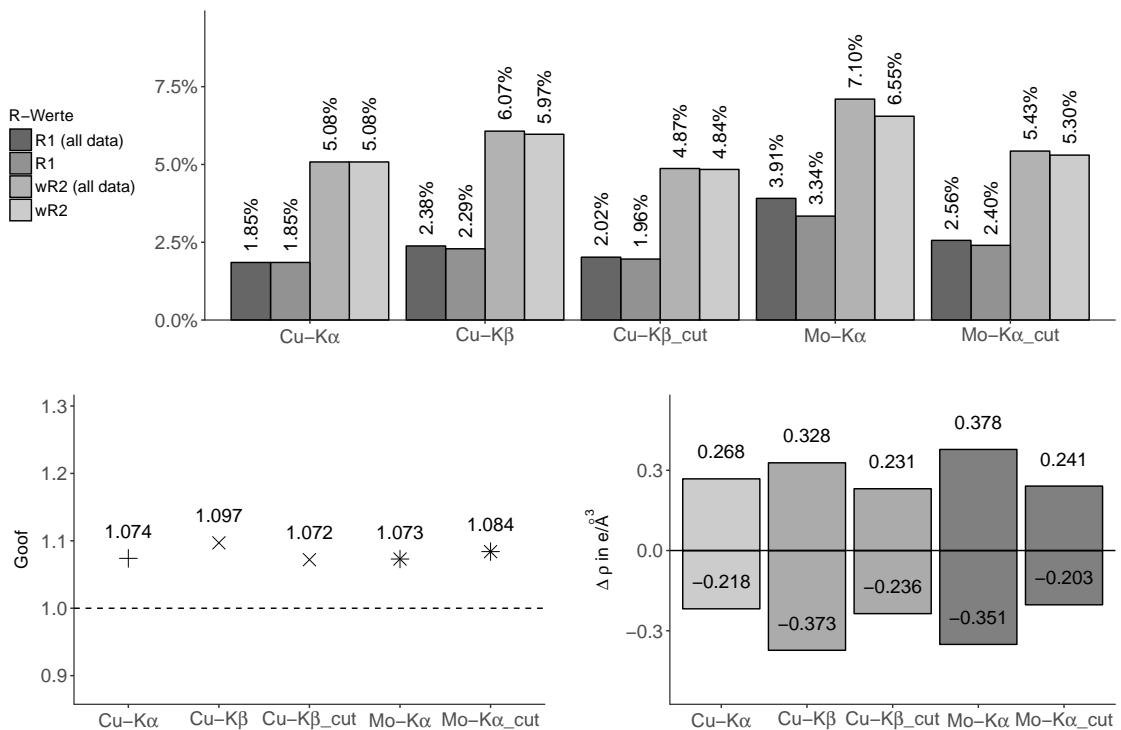


Abbildung 2.68 – Kaliumhydrogentartrat: R-Werte, Goof, $\Delta\rho_{max/min}$

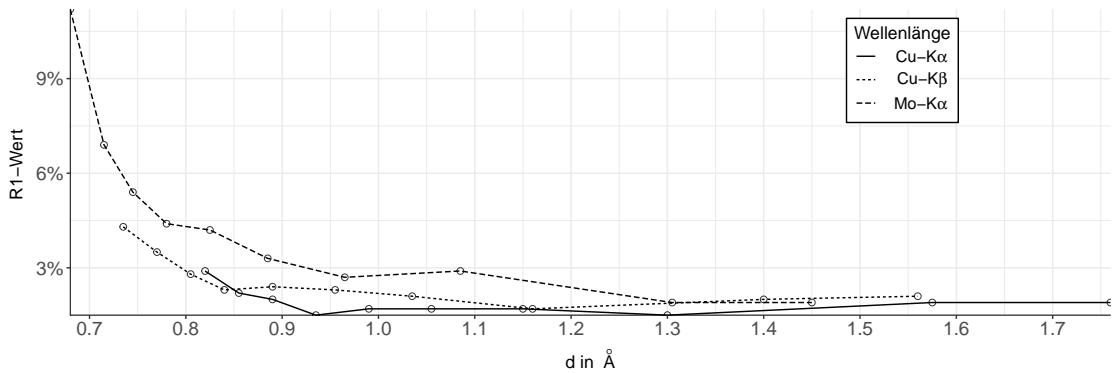


Abbildung 2.69 – Kaliumhydrogentartrat: Darstellung des R1-Wertes für unterschiedliche Auflösungsbereiche

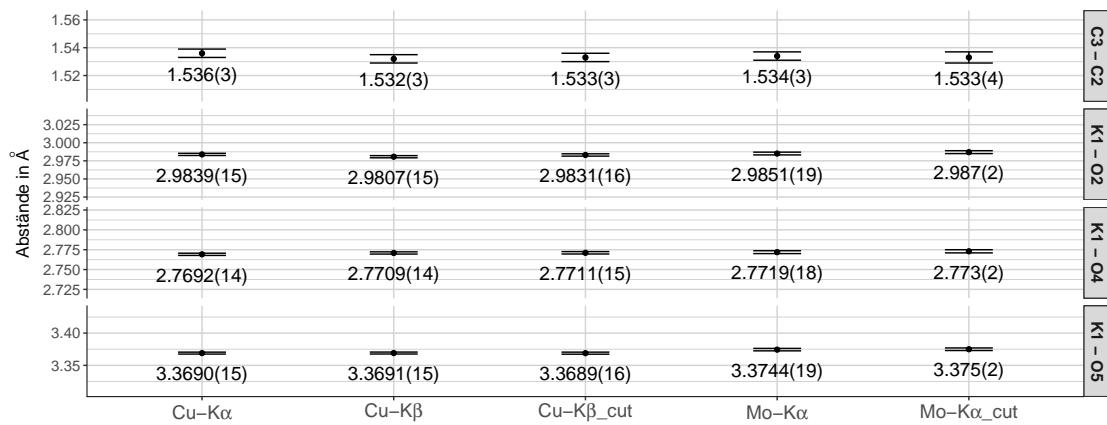


Abbildung 2.70 – Kaliumhydrogentartrat: Ausgewählte interatomare Abstände

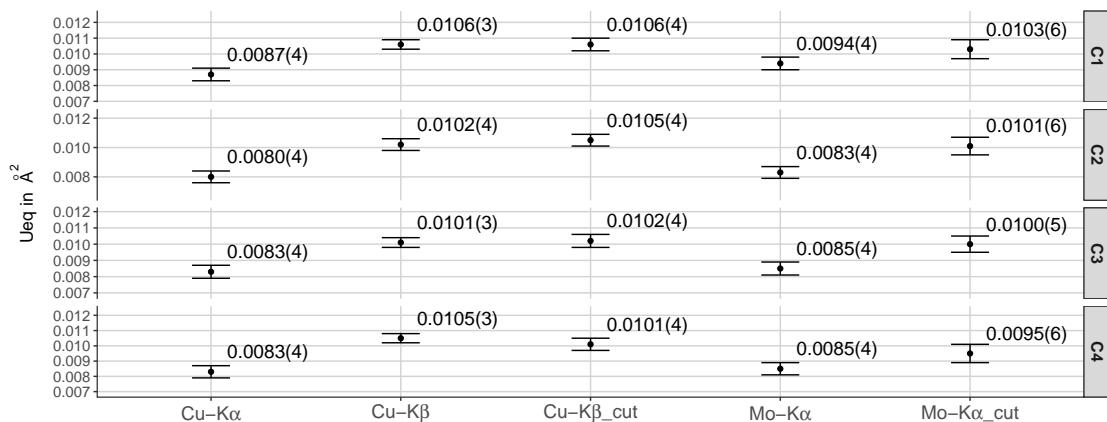


Abbildung 2.71 – Kaliumhydrogentartrat: Ueq-Werte für ausgewählte Atome

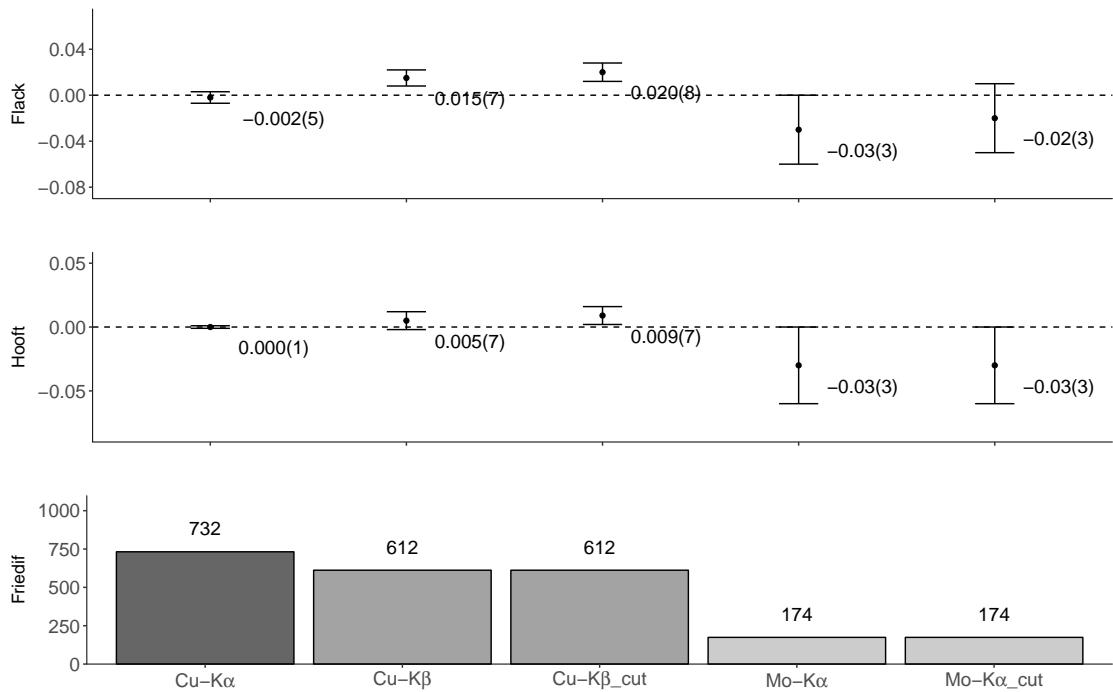


Abbildung 2.72 – Kaliumhydrogentartrat: Flack, Hooft und Friedif-Werte

Flack-, Hooft- und Friedif-Werte verschlechtern sich in der Reihenfolge $Cu-K\alpha$, $-K\beta$ und $Mo-K\alpha$. Das Abschneiden der Experimente hat wieder kaum einen Einfluss auf die Fehlerwerte von Flack und Hooft, die eigentlichen Werte verschlechtern sich jedoch für $Cu-K\beta$, für $Mo-K\alpha$ hingegen verbessert sich der Flack-Wert.

Strontiumbromid Hexahydrat, $\text{SrBr}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$

Mithilfe der in Abschnitt 2.1 gewonnenen Informationen konnte gezielt Strontiumbromid Hexahydrat als Testkristall ausgewählt werden, welcher in Punkto Absorption für Cu- K_{β} geringere Werte als für Cu- K_{α} oder Mo- K_{α} aufweisen sollte.

Messstrategie und Datenverarbeitung

Strontiumbromid Hexahydrat wurde in 99 % Reinheit in kristalliner Form von Alfa Aesar bezogen und selektiert. Die stark hygrokopischen Kristalle wurden in Sekundenkleber eingeschlossen und auf mit Glasfäden versehenen Pins fixiert. Teilweise war eine Degeneration der transparenten Kristalle während der Messung zu erkennen, die mit einer trüb-weißen Färbung einherging. Selbst bei vollständiger Umhüllung zeigten die Kristalle bereits nach einem Tag Lagerung einen deutlichen Verlust in Reflexintensitäten und Gütefaktoren, an länger gelagerten Kristallen konnten auch Wassertropfen auf der Sekundenkleberhülle beobachtet werden. Daher wurden die Messungen für Cu- K_{α} und Mo- K_{α} auf Nova(0) und Nova(1) direkt hintereinander durchgeführt. Für den Vergleich von Cu- K_{α} und - K_{β} wurde ein anderer Kristall verwendet, der nach dem Umbau von Nova(2) zunächst mit Cu- K_{β} , dann nach dem Rückbau mit Cu- K_{α} gemessen wurde. Die Messungen wurden analog zu den Messungen der anderen Kristalle mit jeweils ausreichendem I/σ -Verhältnis und einer Minimalredundanz von 5 durchgeführt, Belichtungsdauer und Gesamtdauer unterscheiden sich bei den Vergleichsmessungen von Cu- K_{α} und - K_{β} und Cu- K_{β} und Mo- K_{α} jedoch etwas stärker als bei den anderen Kristallen, siehe Tabelle 2.22. Die Experimentalzeit der Mo- K_{α} -Messungen ist im Vergleich aufgrund der etwas höheren Belichtungszeit wieder etwas erhöht, der Kristall wurde während der Messung auf 123 K gekühlt.

Die Benennung der Atome erfolgte nach dem Schema in Abbildung 2.73, die Wasserstoffatome an O1 sind auf geometrische Positionen fixiert, das andere in der asymmetrischen Einheit vorhandene Wasserstoffatom ist frei verfeinert.

Auswertung der Messergebnisse Cu- K_{α} –Cu- K_{β}

Bei den hochsymmetrischen Strontiumbromidkristallen treten relativ geringe Zahlen für unabhängige und alle Reflexe auf. Cu- K_{β} übertrifft hier Cu- K_{α} um 40.4 %, insgesamt wurden 48 % mehr Reflexe gemessen. Die Absorption bei für Cu- K_{β} liegt bei 76 % der Absorption von Cu- K_{α} . In absoluten Zahlen betrachtet liegen die μ -Werte mit über 10 mm^{-1} im Bereich hoher Absorption.

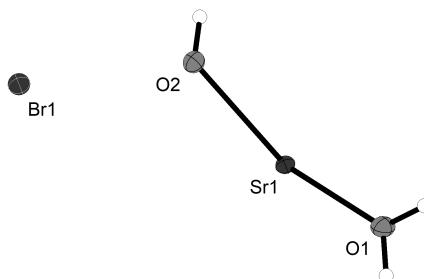
Tabelle 2.21 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von Strontiumbromid

Kristallografische Daten			
Summenformel	Br ₂ H ₁₂ O ₆ Sr	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	355.54
Kristallsystem	trigonal	Raumgruppe	P321 (Nr. 150)
Elementarzelle	$a = 8.1930(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 8.1930(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 4.13140(10)$ Å	$\gamma = 120^\circ$	
Volumen [Å ³]	240.167(13)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	1, 2.458
Kristallfarbe	transparent	Temperatur [K]	122.96(11)
Messgerät	ROD Super Nova(0-2)	Betriebsparameter [kV]/[mA]	50/0.8
Kristallgröße	(1) 0.300×0.198×0.177 (2) 0.372×0.329×0.230		

Angaben zur Elementarzelle, Volumen und Dichte wurden vom Cu-K_α-Experiment übernommen

Tabelle 2.22 – Überblick über Details der Messstrategie bei dem Strontiumbromid-Kristall

Details zur Datensammlung				
	Kristall	Cu-K _α	Cu-K _β	Mo-K _α
Maximale Auflösung Å	(1)	0.80	0.72	
	(2)		0.72	0.62
Belichtungszeiten in s (min,max)	(1)	1	1	
	(2)		1	1,5
Gesamtdauer in h:min	(1)	1.43	1.12	
	(2)		1.17	1.46

**Abbildung 2.73** – Benennungsschema der asymmetrischen Einheit von Strontiumbromid

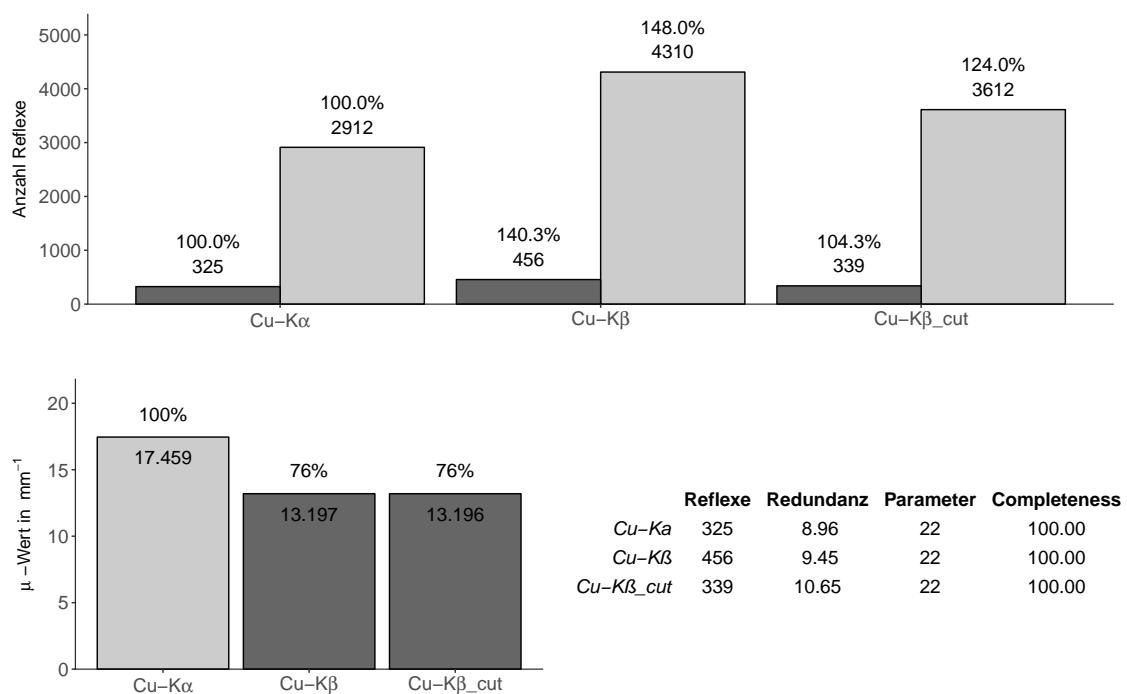


Abbildung 2.74 – Strontiumbromid(1): Zahl unabhängige/gemessene Reflexe, μ -Wert, Daten-Parameter-Verhältnis, Completeness

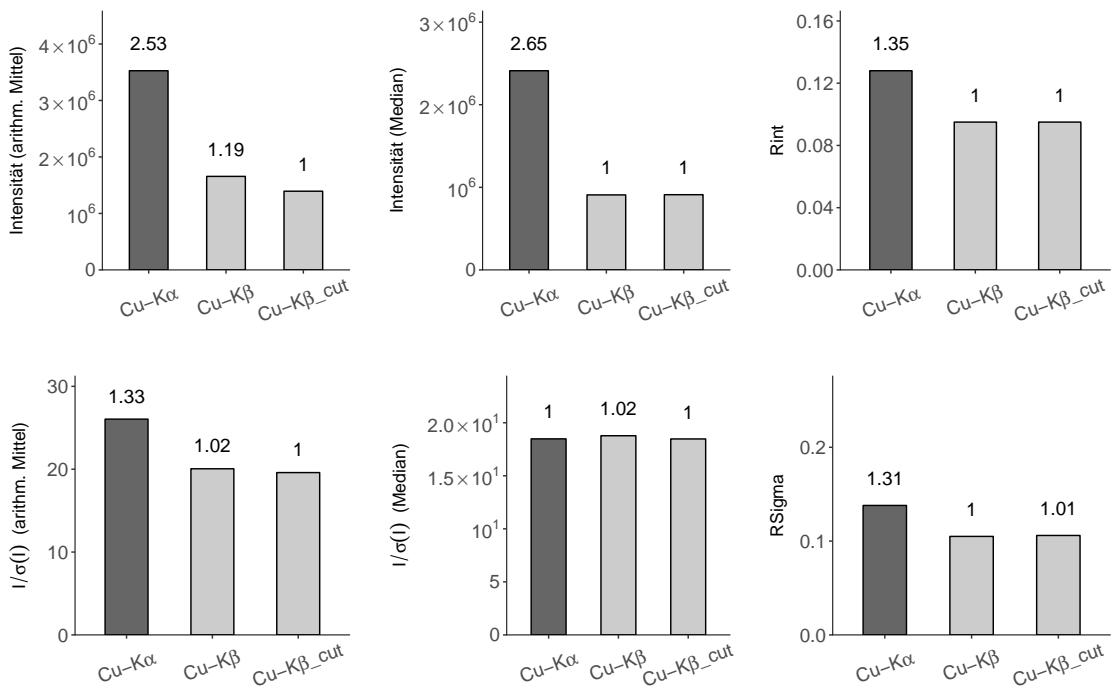


Abbildung 2.75 – Strontiumbromid(1): Intensität, I/σ , Rint, RSigma

Die Intensitätsverhältnisse Cu-K α /Cu-K β liegen für das arithm. Mittel bei verhältnismäßig niedrigen Werten von 2.12, für den Median bei 2.65. Die Verhältnisse bzgl. I/σ liegen bei Verwendung des arithmetischen Mittels bei 1.30 bzw. 0.98, d.h. der Median des Cu-K β -Experimentes liegt sogar über dem des Cu-K α -Experimentes. Besonders auffällig ist im Verlauf von I/σ in Abbildung 2.76, dass das Signal-Rauschverhältnis für Reflexe unterhalb von ca. 1.7 Å einen höheren Wert für Cu-K β als für Cu-K α annimmt; erst für Reflexe bei höherer Auflösung übertrifft Cu-K α wieder Cu-K β . Rint und RSigma-Werte erscheinen für Cu-K β im Vergleich leicht verbessert. Die Verteilung der Reflexintensitäten zeigt in Abbildung 2.77 für alle 3 Messungen eine linksschiefe Verteilung mit hoher Anzahl an Reflexen hoher Intensität.

Die R-Werte der Strontiumbromid-Messungen bei Cu-K α und Cu-K β liegen in einem engen Bereich zusammen, ein Abschneiden des Cu-K β -Experimentes führt aufgrund der hohen I/σ -Werte der Reflexe unter 0.80 Å zu einer leichten Verschlechterung bei den R-Werten. Betrachtet man den Verlauf des R1-Wertes, so erscheint R1 von Cu-K β vor allem im Bereich über 1 Å gegenüber Cu-K α verschlechtert. Die Restelektronendichte der beiden vollständigen Experimente erscheint annähernd gleich und verringert sich bei Cu-K β mit Abschneiden des Datensatzes.

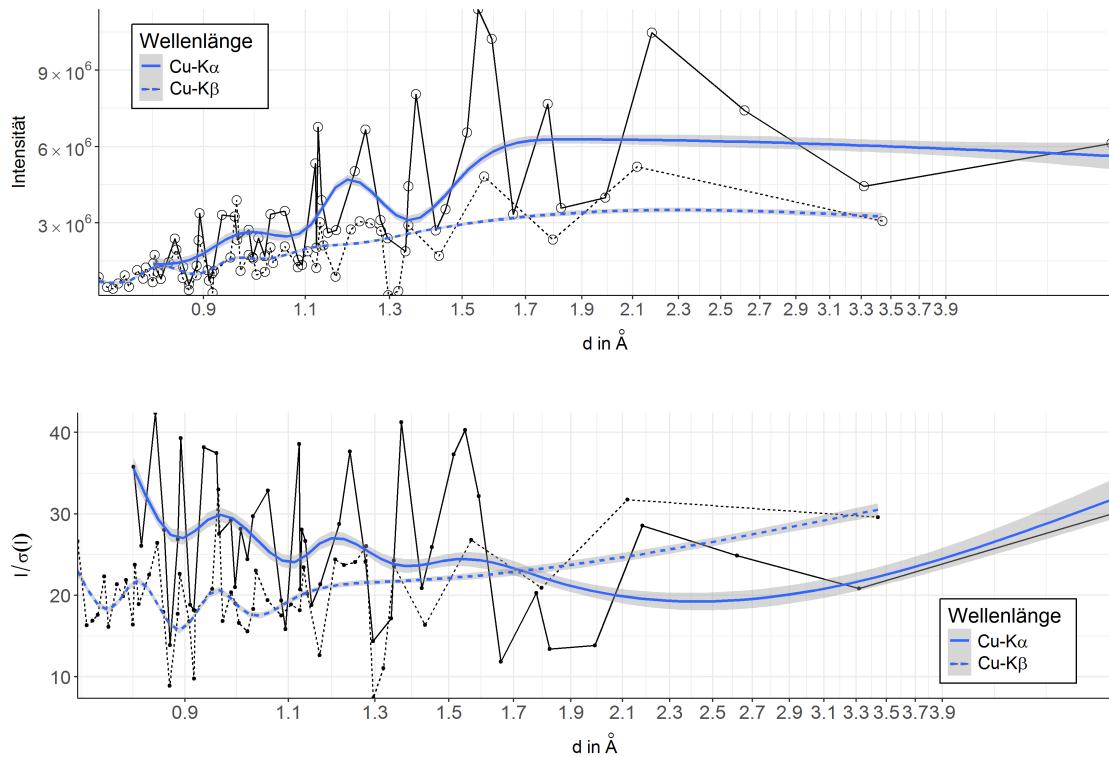


Abbildung 2.76 – Strontiumbromid(1): Verlauf der Intensitäten bzw. I/σ bzgl. der Auflösung d

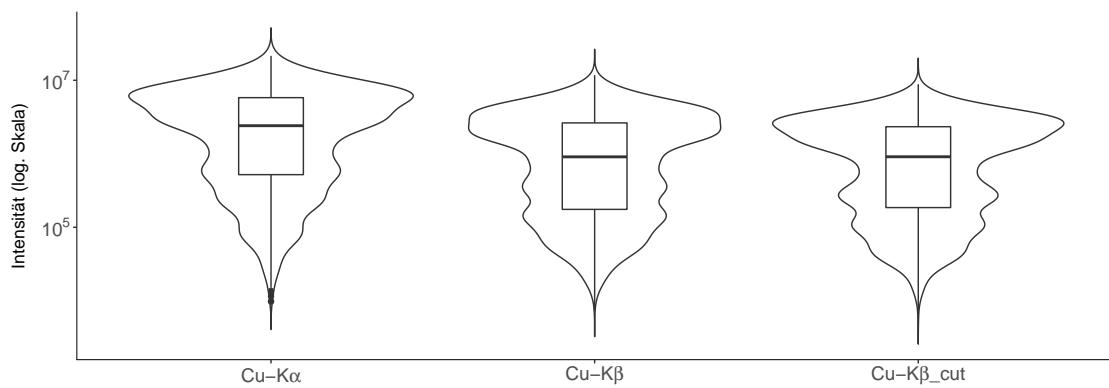


Abbildung 2.77 – Strontiumbromid(1): Verteilung der Reflexintensitäten, y-Achse ist logarithmisch dargestellt

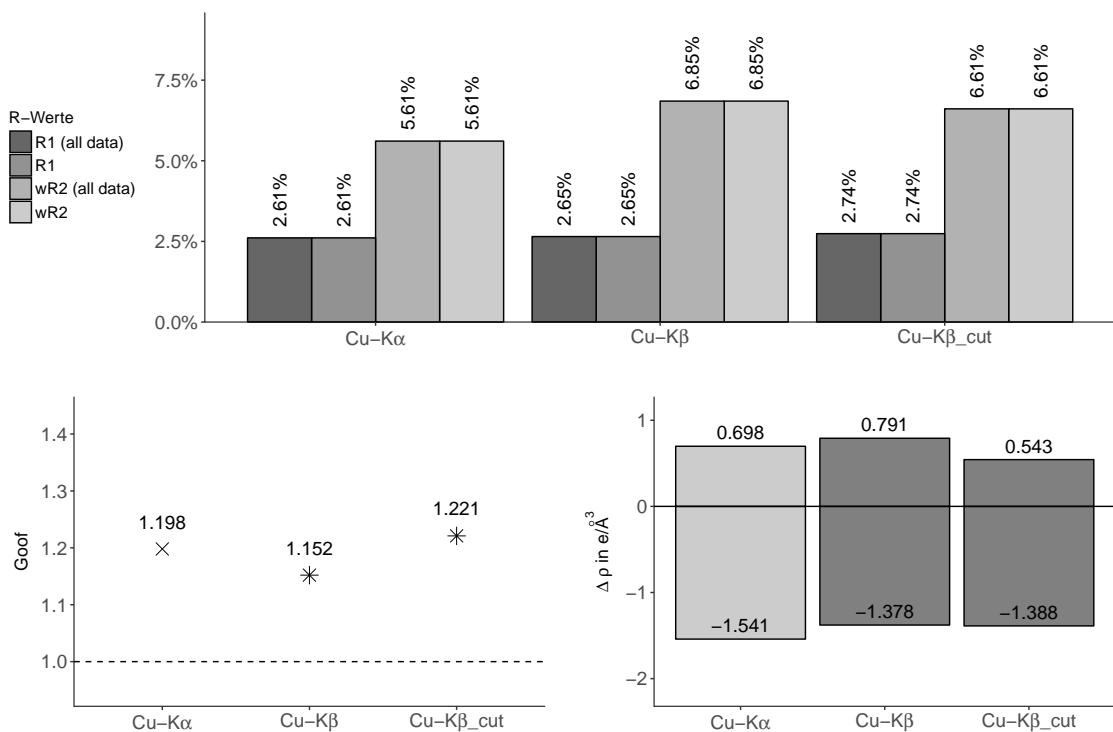


Abbildung 2.78 – Strontiumbromid(1): R-Werte, Goof, $\Delta\rho_{\text{max}/\text{min}}$

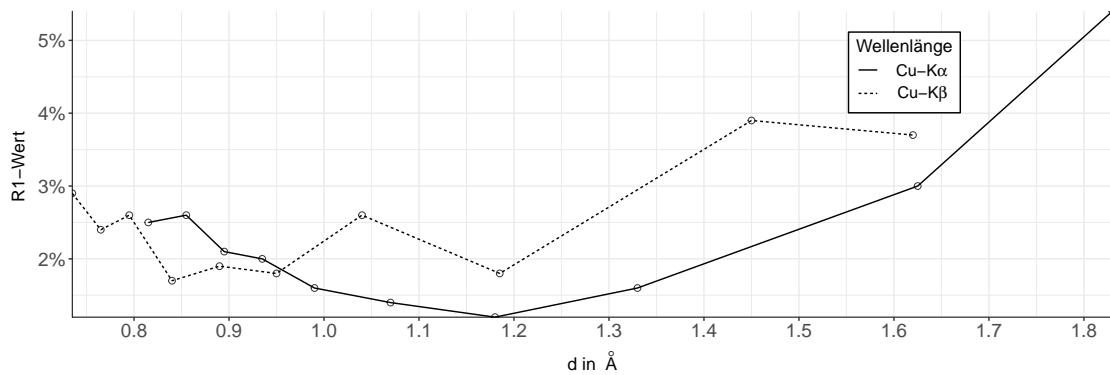


Abbildung 2.79 – Strontiumbromid(1): Darstellung des R1-Wertes für unterschiedliche Auflösungsbereiche

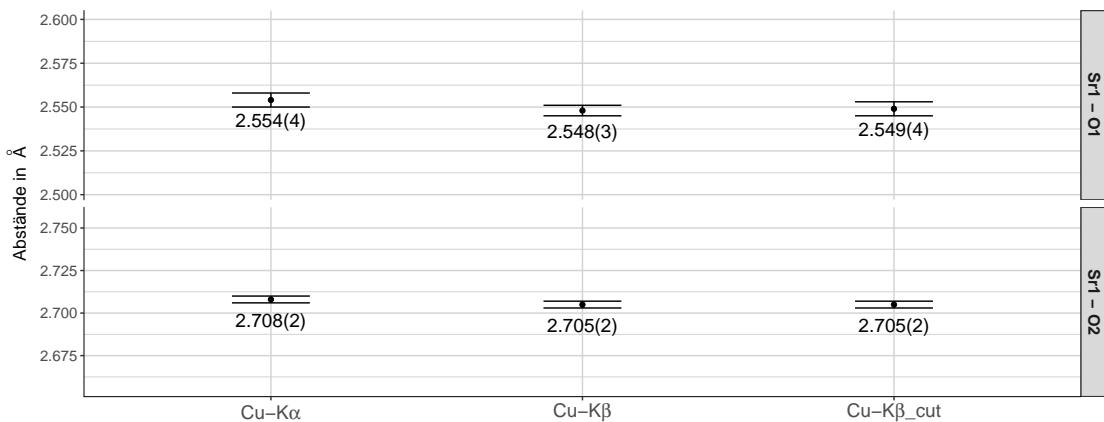


Abbildung 2.80 – Strontiumbromid(1): Ausgewählte interatomare Abstände

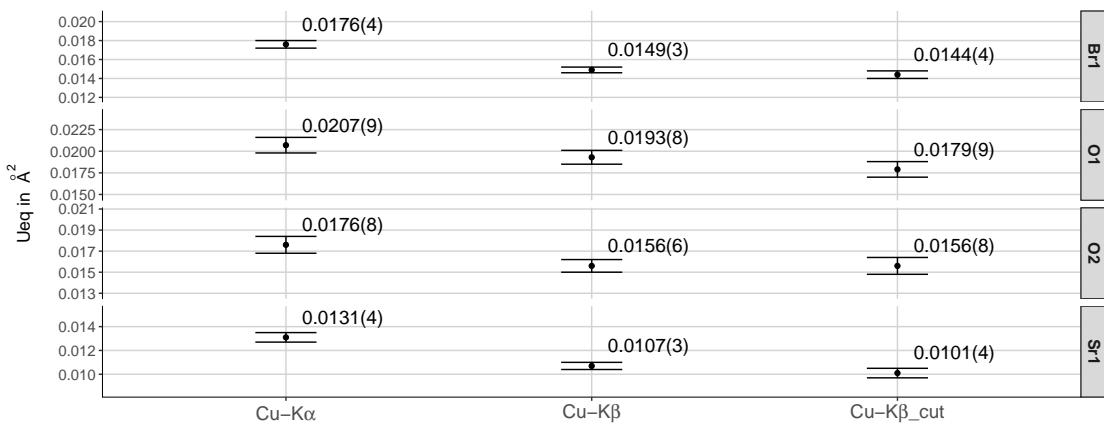


Abbildung 2.81 – Strontiumbromid(1): Ueq-Werte für ausgewählte Atome

Die beiden Wellenlängen weisen in etwa die gleichen Fehler bei den interatomaren Abständen auf, das vollständige Cu-K β -Experiment zeigt geringfügig verbesserte Fehler, die sich bei Abschneiden an die Cu-K α -Fehlerwerte angleichen. Aufgrund der geringen Anzahl an „unique“ Reflexen konnte für den Strontiumbromidkristall kein Hooft-Wert mittels **Platon**^[38] bestimmt werden, daher findet sich in Abbildung 2.82 nur der Flack- und Friedif-Wert: Für Cu-K β ist ein geringfügig schwächerer Flack-Wert und ein etwas besserer Flackfehler festzustellen, bei Abschneiden des Datensatzes verbessern sich die Werte etwas.

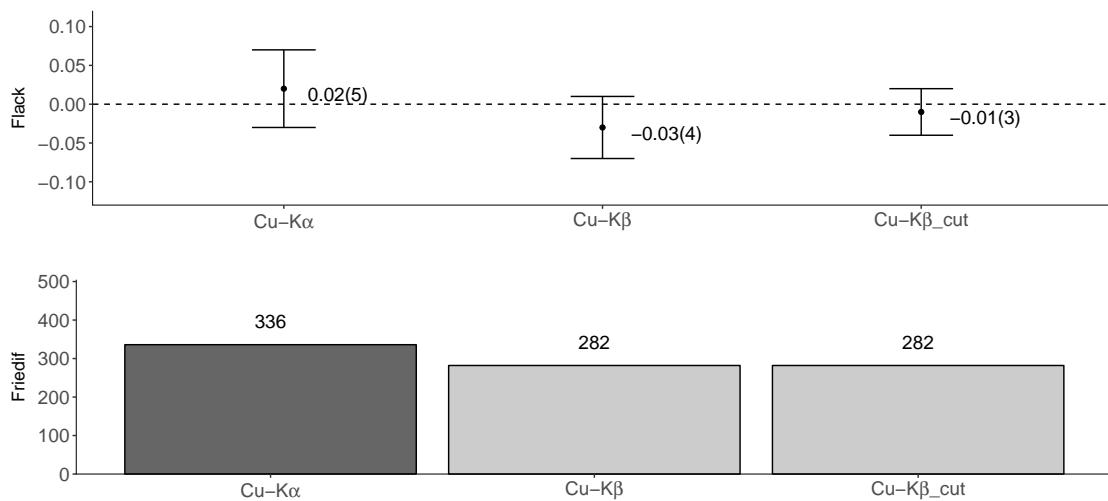


Abbildung 2.82 – Strontiumbromid(1): Flack, Hooft und Friedif-Werte

Auswertung der Messergebnisse Cu-K β –Mo-K α

Vergleicht man die Reflexzahl der Messungen des Kristalles mit Cu-K β und Mo-K α mit der Reflexzahl der „unique“ Reflexe bei Cu-K α , so ergibt sich für den vollständigen Cu-K β Datensatz ein Plus von 42.1 %, Mo-K α zeigt sogar 118.7 % mehr Reflexe. Für diesen Vergleich zwischen Cu-K α und Cu-K β , Mo-K α muss nochmals einschränkend darauf hingewiesen werden, dass es sich um unterschiedliche Kristalle handelt. Die Absorption weist wie erwartet für Cu-K β geringere Werte als für Mo-K α auf; der Unterschied erweist sich mit nur 6 Prozentpunkten als recht gering, außerdem liegt die Absorption sowohl für Mo-K α als auch für Cu-K β mit einem Wert von über 10 mm $^{-1}$ in einem hohen Bereich.

Ähnlich wie dies bei dem Vergleich der Cu-K α und -K β -Datensätze der Fall war, sind auch hier die Intensitätsunterschiede nur gering ausgeprägt: Aus Abbildung 2.84 lassen sich die

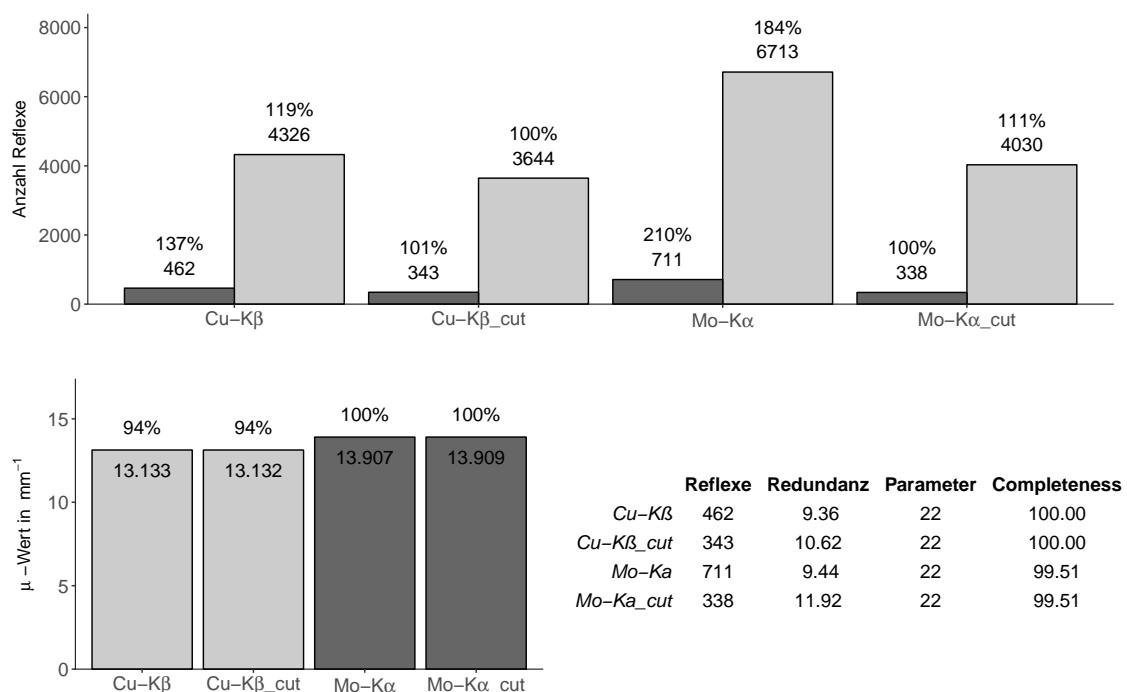


Abbildung 2.83 – Strontiumbromid(2): Zahl unabhängige/gemessene Reflexe, μ -Wert, Daten-Parameter-Verhältnis, Completeness

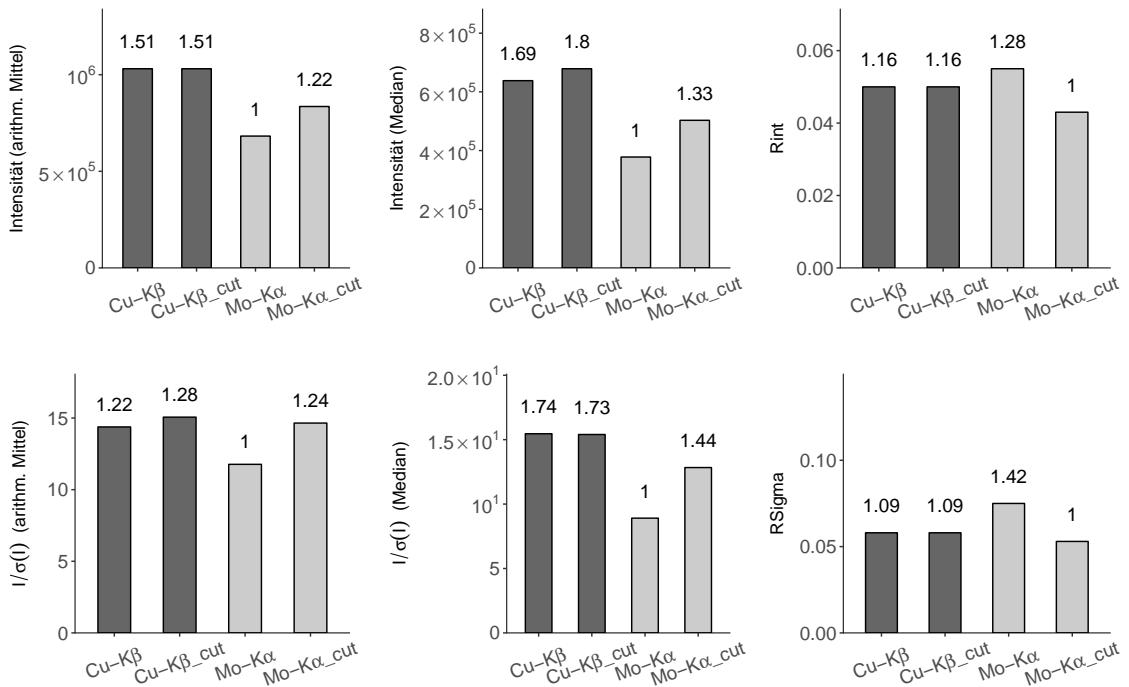


Abbildung 2.84 – Strontiumbromid(2): Intensität, I/σ , Rint, RSigma

Verhältniswerte 1.51 für das arithmetische Mittel und 1.69 für den Median der vollständigen Datensätze herauslesen. Die I/σ -Verhältnisse für Cu-K β /Mo-K α betragen 1.22 bzw. 1.74. Cu-K β zeigt ab ca. 1.1 Å deutlich höhere I/σ -Werte für die Reflexe höherer Auflösung: Das Abschneiden verbessert daher die Werte für Cu-K β kaum, bei Mo-K α fällt die Verbesserung deutlicher aus. Rint und RSigma stellen sich für die vollständigen Experimente für Cu-K β besser dar, Mo-K α profitiert hier vom Abschneiden, so dass die Werte sogar unter die des Cu-K β -Experimentes sinken. Interessant ist dabei die Veränderung der Reflexverteilung bei Mo-K α : In Abbildung 2.86 erscheint es, dass beim Abschneiden vor allem der mittlere Bereich der Reflexe betroffen ist. Dadurch verlängert sich die Box des Boxplots, was einer größeren Spreizung der Reflexintensitäten entspricht. Dennoch wandert der Median nach oben, da nun die starken Reflexe im oberen Teil einen größeren Anteil an Reflexen bilden.

Interessanterweise liegen die R1-Werte im Verlauf der Auflösung recht nahe beieinander. Erst ab ca. 1.0–1.1 Å verschlechtert sich der R1 von Mo-K α , ab ca. 0.72 Å findet die Verschlechterung rapide statt. Vergleicht man die R-Werte bei gleicher maximaler Auflösung, so ergibt sich trotz allem das Bild, dass Mo-K α _cut bessere R-Werte liefert. Bei Abschneiden verschlechtert sich sowohl für Cu-K β und Mo-K α der Goof-Wert, die Restelektronendichte verringert sich hingegen: Die geringe Restelektronendichte des vollständigen

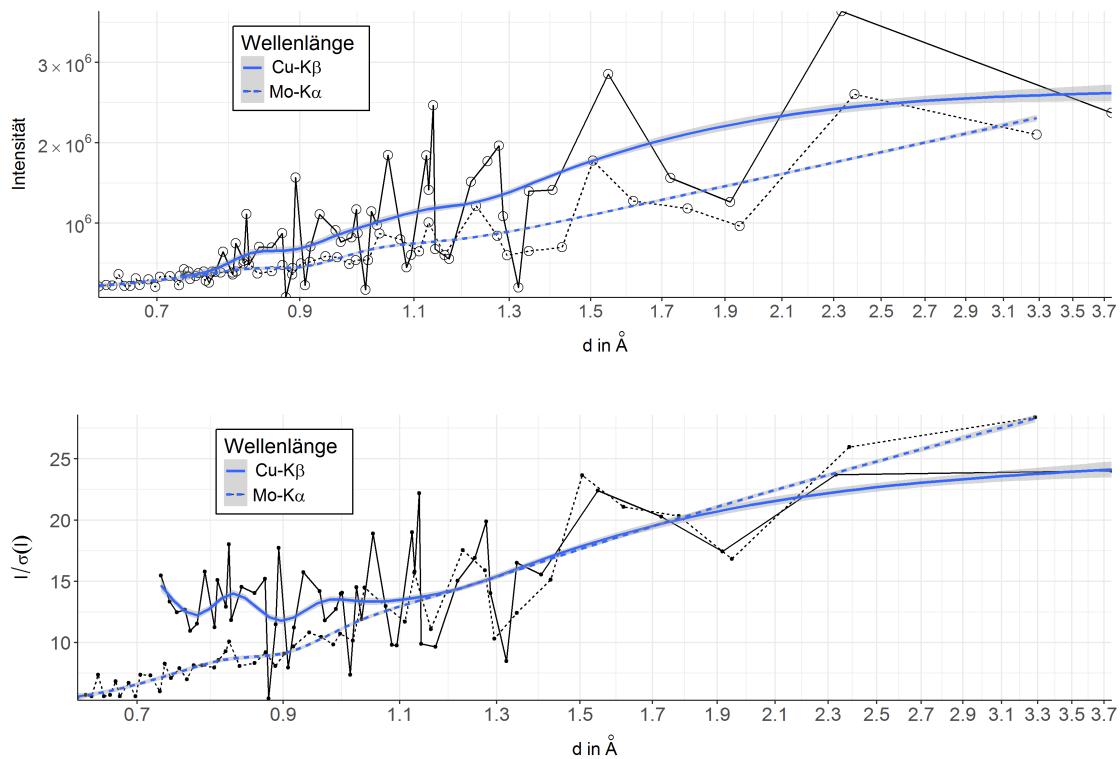


Abbildung 2.85 – Strontiumbromid(2): Verlauf der Intensitäten bzw. I/σ bzgl. der Auflösung d

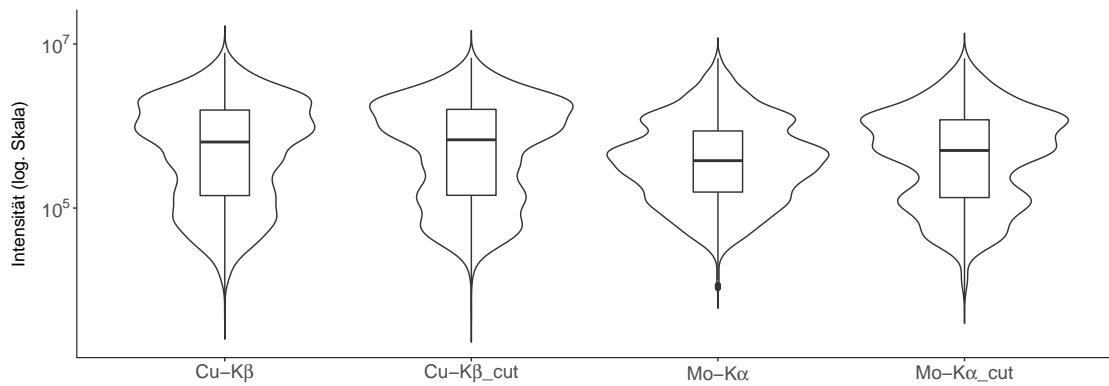


Abbildung 2.86 – Strontiumbromid(2): Verteilung der Reflexintensitäten, y-Achse ist logarithmisch dargestellt

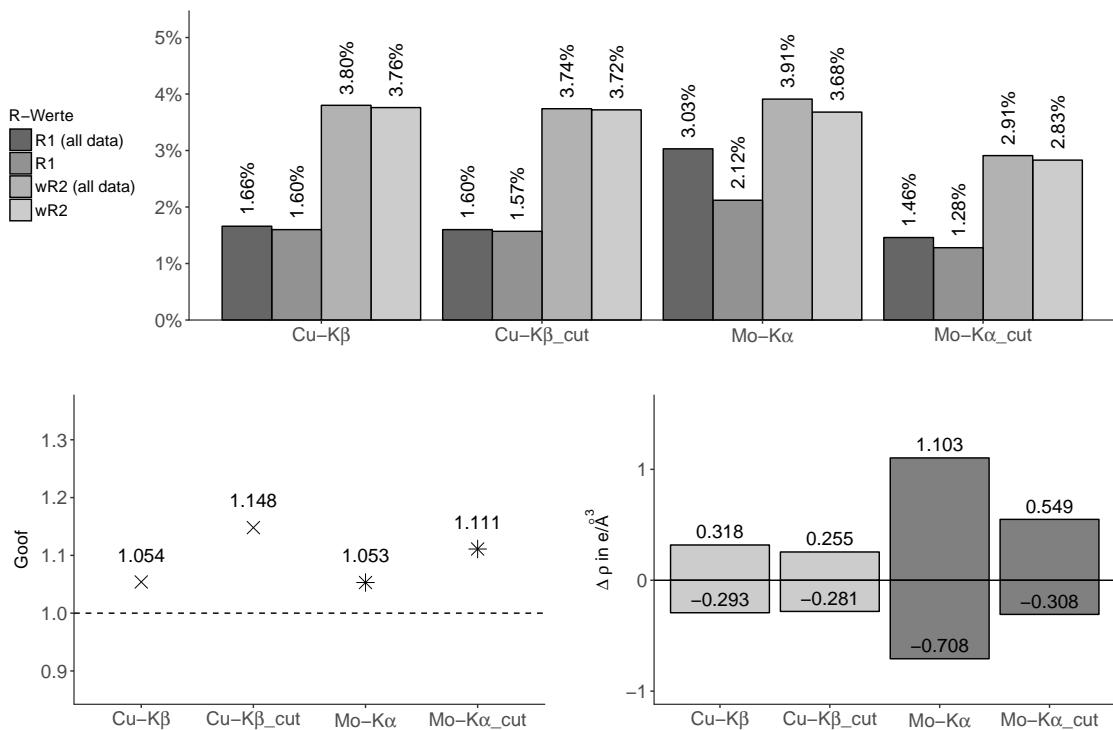


Abbildung 2.87 – Strontiumbromid(2): R-Werte, Goof, $\Delta\rho_{\text{max}/\text{min}}$

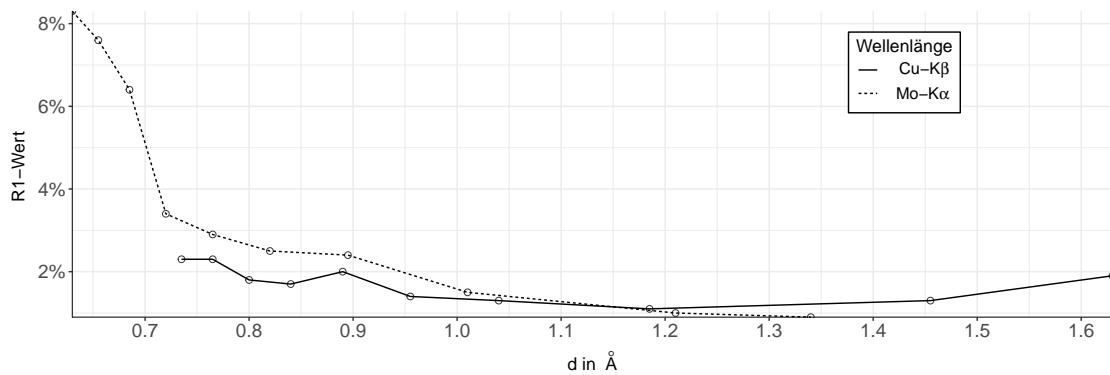


Abbildung 2.88 – Strontiumbromid(2): Darstellung des R1-Wertes für unterschiedliche Auflösungsbereiche

$Cu-K_{\beta}$ -Datensatz wird leicht verbessert, der Wert für $Mo-K_{\alpha}$ reduziert sich hingegen stark.

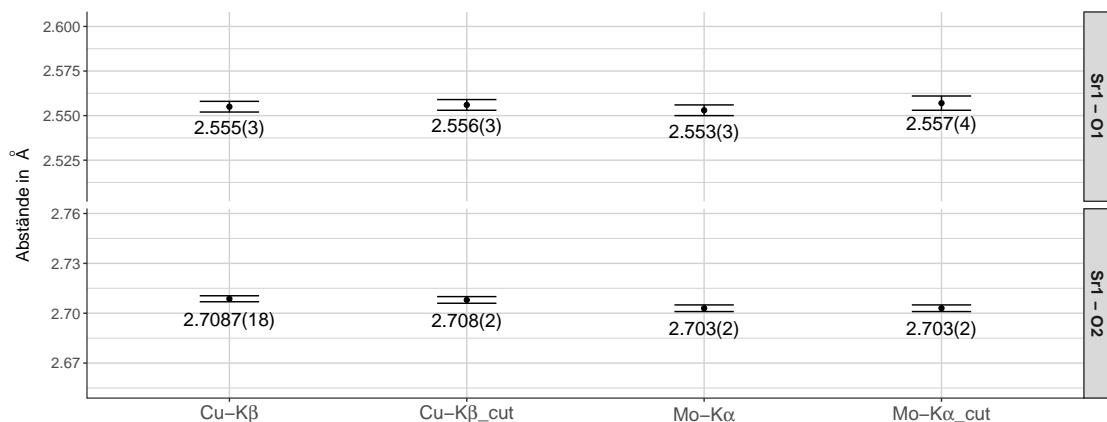


Abbildung 2.89 – Strontiumbromid(2): Ausgewählte interatomare Abstände

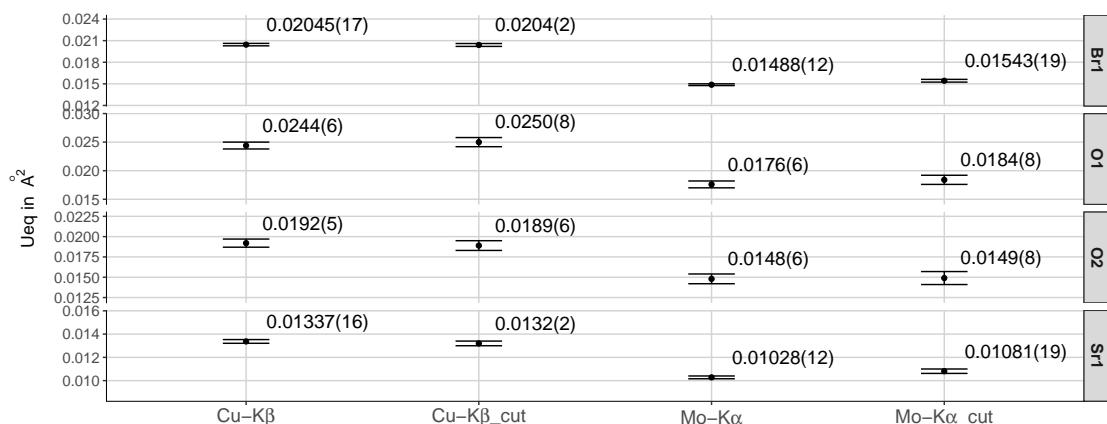


Abbildung 2.90 – Strontiumbromid(2): Ueq-Werte für ausgewählte Atome

Wieder gibt es bei den interatomaren Abständen nur geringe Unterschiede: Die vollständigen Datensätze unterscheiden sich nur minimal, ein Abschneiden ergibt jeweils eine nur geringe Verschlechterung der Fehlerwerte. Der vollständige $Mo-K_{\alpha}$ -Datensatz zeigt die besten Ueq-Fehlerwerte auf, durch Abschneiden gleichen sich die Kupfer- und Molybdänwerte an. Bei dem Atom O2 sind $Cu-K_{\beta}$ -Werte minimal gegenüber den Molybdänwerten verbessert.

Die Flack-Werte bestätigen die Unterschiede in den Friedif-Werten: Der Flackwert ist leicht, der Flackfehlerwert für $Mo-K_{\alpha}$ deutlich gegenüber $Cu-K_{\beta}$ verbessert. Durch das

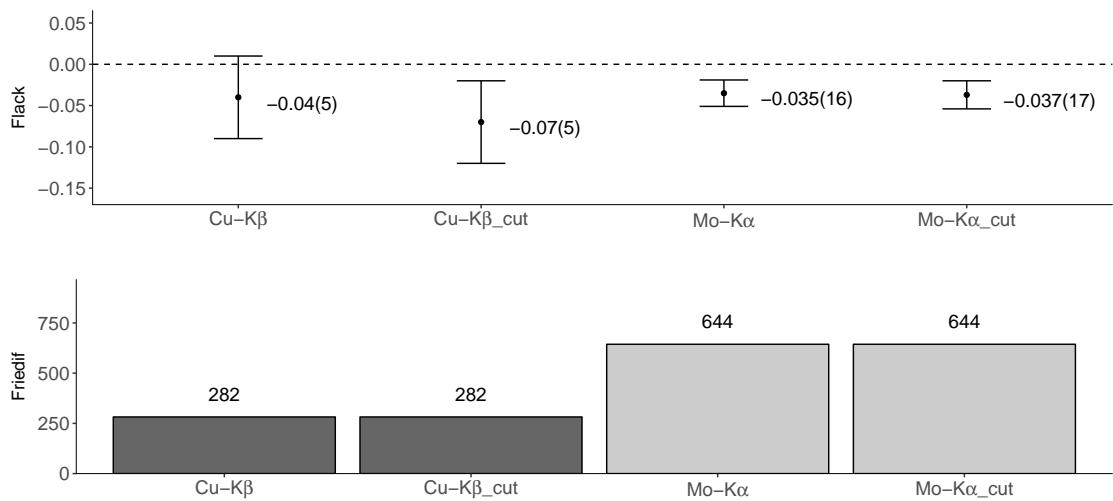


Abbildung 2.91 – Strontiumbromid(2): Flack, Hooft und Friedif-Werte

Abschneiden ergibt sich für Mo-K α nur eine minimale Änderung in den Werten, für Cu-K β sackt der Flack-Wert ab.

Kupfersulfat Pentahydrat, $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$

Messstrategie und Datenverarbeitung

Kristallines Kupfersulfat wurde reinst von der Firma Merck erworben; einzelne Kristalle wurden selektiert, standardmäßig mit Kleber auf mit Glasfäden versehenen Pins fixiert und zwischen Messungen in einer Plexiglasbox verstaut. Die Messungen mit Cu- K_{α} , - K_{β} und Mo- K_{α} wurden mit fast gleicher Belichtungsdauer und einer Minimalredundanz von 5 auf Nova(2) bzw. Nova(0) durchgeführt, für Cu- K_{β} ergibt sich dadurch eine etwas kürzere Gesamtdauer im Vergleich zu Cu- K_{α} , die Mo- K_{α} -Messung benötigte aufgrund der größeren Auflösung ca. eine Stunde länger. Für die Messungen wurden die Kristalle auf 123 K gekühlt.

Tabelle 2.23 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von Kupfersulfat

Kristallografische Daten			
Summenformel	$\text{CuH}_{10}\text{O}_9\text{S}$	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	249.68
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Elementarzelle	$a = 5.9616(2) \text{ \AA}$ $b = 6.0929(2) \text{ \AA}$ $c = 10.6358(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 77.249(2)^\circ$ $\beta = 82.413(2)^\circ$ $\gamma = 72.463^\circ$	
Volumen [\AA^3]	358.396(19)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g}/\text{cm}^3]$	2, 2.314
Kristallfarbe	blau	Temperatur [K]	123.01(10)
Messgerät	ROD Super Nova(0-2)	Betriebsparameter [kV]/[mA]	50/0.8
Kristallgröße	$0.337 \times 0.238 \times 0.149$		

Angaben zur Elementarzelle, Volumen und Dichte sind vom Cu- K_{α} -Experiment übernommen

Tabelle 2.24 – Überblick über Details der Messstrategie bei dem Kupfersulfat-Kristall

Details zur Datensammlung			
Maximale Auflösung Å	Cu- K_{α}	Cu- K_{β}	Mo- K_{α}
Belichtungszeiten in s (min,max)	0.80	0.73	0.66
Gesamtdauer in h:min	1	1	1,2
	3.50	3.34	4.45

Die Benennung der Atome erfolgte nach dem Schema in Abbildung 2.92, die Wasserstoffatome an den Sauerstoffatomen sind auf geometrische Positionen fixiert. Bei den Cu- K_{β} -Datensätzen resultierte eine anisotrope Verfeinerung der Cu-Atome in negativen Werten der Auslenkungsparameter (NPDs). Auch weitere Cu- K_{β} -Messungen mit erhöhten Belichtungs-

zeiten ergaben in dieser Hinsicht keine Besserung. Möglicherweise wird durch die Einstrahlung von Cu-K β -Röntgenphotonen die Energie der nahen Absorptionskante des Cu-Atoms in Kupfersulfat erreicht, so dass die in Unterabschnitt 2.1.3 beschriebenen Wechselwirkungen, wie die stark erhöhte Absorption und Fluoreszenzstrahlung die Messdaten negativ beeinflussen. Nach einer XANES-Untersuchung von Stefanczyk et. al^[113] reicht die Energie von Cu-K β -Strahlung allerdings nicht aus, um Cu in der CuSO₄-Umgebung anzuregen. Um die Datensätze vergleichbar zu halten, wurden daher bei allen Datensätzen die Cu-Atome nur isotrop verfeinert.

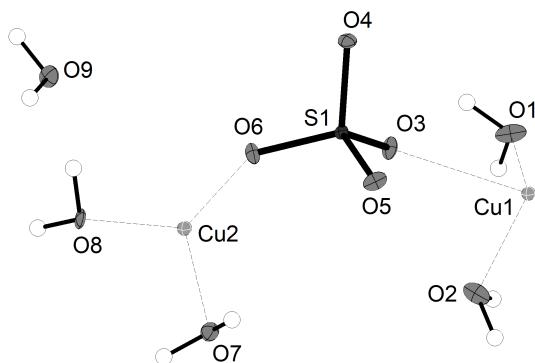


Abbildung 2.92 – Benennungsschema Kupfersulfat

Auswertung der Messergebnisse

Die Reflexzahl der unabhängigen Reflexe erhöht sich von Cu-K α auf Cu-K β um 35 %, die Zunahme beträgt 67.2 % für Mo-K α . Die μ -Werte verringern sich auf 74 % des Cu-K α -Wertes bei Cu-K β , der Mo-K α -Wert weist noch 46 % der Absorption auf.

Die Intensitätsverhältnisse der vollständigen Datensätze ergeben sich für Cu-K α /Cu-K β zu 11.32 bzw. 11.72, für Cu-K α /Mo-K α betragen sie 30.03 bzw. 28.93. Die I/ σ -Verhältnisse belaufen sich für Cu-K α /Cu-K β auf 2.40 sowohl für arithmetisches Mittel und Median; bei Cu-K α /Mo-K α betragen die Werte 3.39 bzw. 3.05. In Abbildung 2.95 ist zu erkennen, dass die Intensität von Cu-K α wieder vor allem im Bereich niedrigerer Auflösung stark über den Intensitätswerten der beiden anderen Wellenlängen liegt. Die Werte für I/ σ liegen im gesamten Auflösungsbereich für Cu-K α über Cu-K β und für Cu-K β über Mo-K α . Rint und Rsigma sind für Cu-K β und Mo-K α gegenüber Cu-K α erhöht.

Die Mo-K α -Datensätze weisen die besten R-Werte auf, es folgen Cu-K α , dann Cu-K β . Über den gesamten in Abbildung 2.98 dargestellten Wellenlängenbereich liegt der R1-Wert

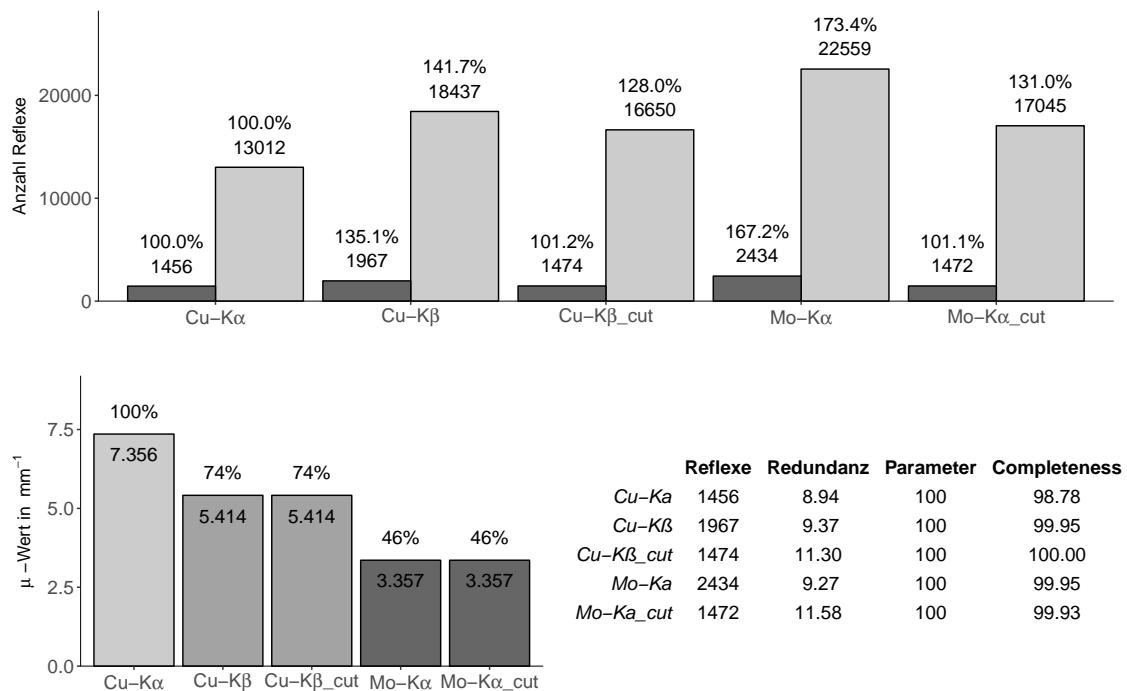


Abbildung 2.93 – Kupfersulfat: Zahl unabhängige/gemessene Reflexe, μ -Wert, Daten-Parameter-Verhältnis, Completeness

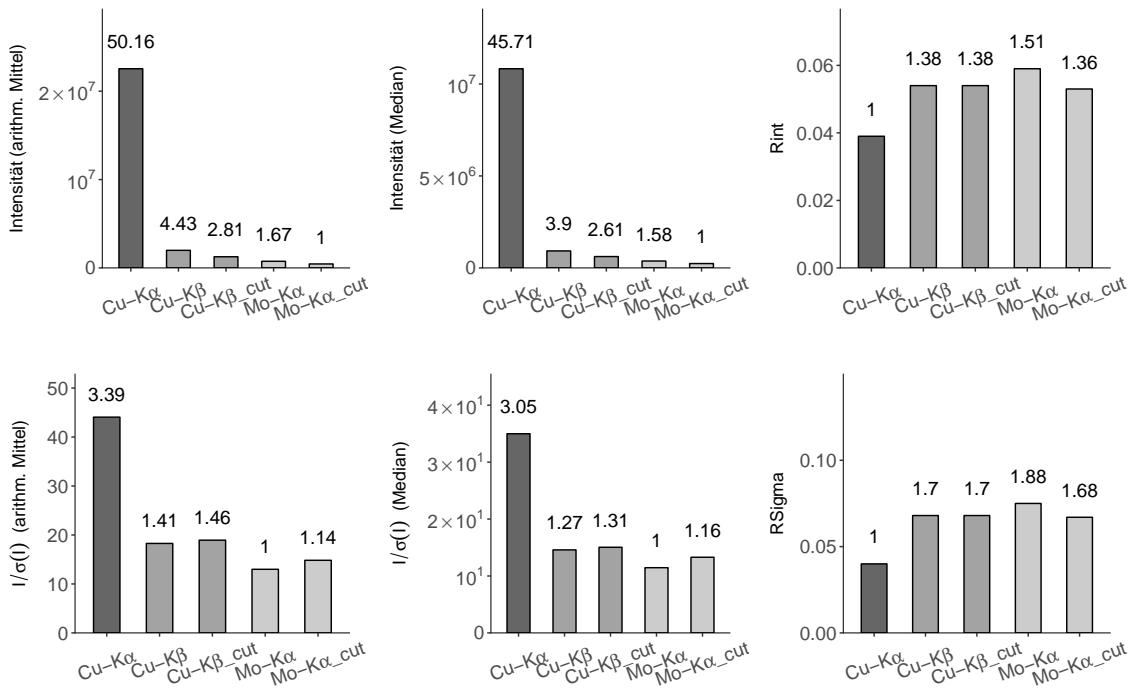


Abbildung 2.94 – Kupfersulfat: Intensität, I/σ , Rint, RSigma

von Cu-K β meist deutlich über den Werten von Cu-K α und Mo-K α . Bei der Restelektronendichte weisen Cu-K α und die abgeschnittenen Datensätze Cu-K β _cut und Mo-K α _cut die niedrigsten Werte auf, die Werte der vollständigen Datensätze sind für Cu-K β und vor allem Mo-K α deutlich erhöht. Den besten Goof-Wert ergibt der vollständige Mo-K α -Datensatz, die Datensätze Mo-K α _cut, Cu-K β und Cu-K β _cut liegen in etwa gleichauf, Cu-K α besitzt einen geringfügig verschlechterten Wert.

Das gleiche Bild ergibt sich bei der Analyse der Fehler von Ueqs und interatomaren Abständen: Mo-K α zeigt die geringsten Fehler, Cu-K β und Mo-K α _cut liegen in etwa gleichauf. Nach Abschneiden von Cu-K β verschlechtern sich die Werte und passen sich denen von Cu-K α an.

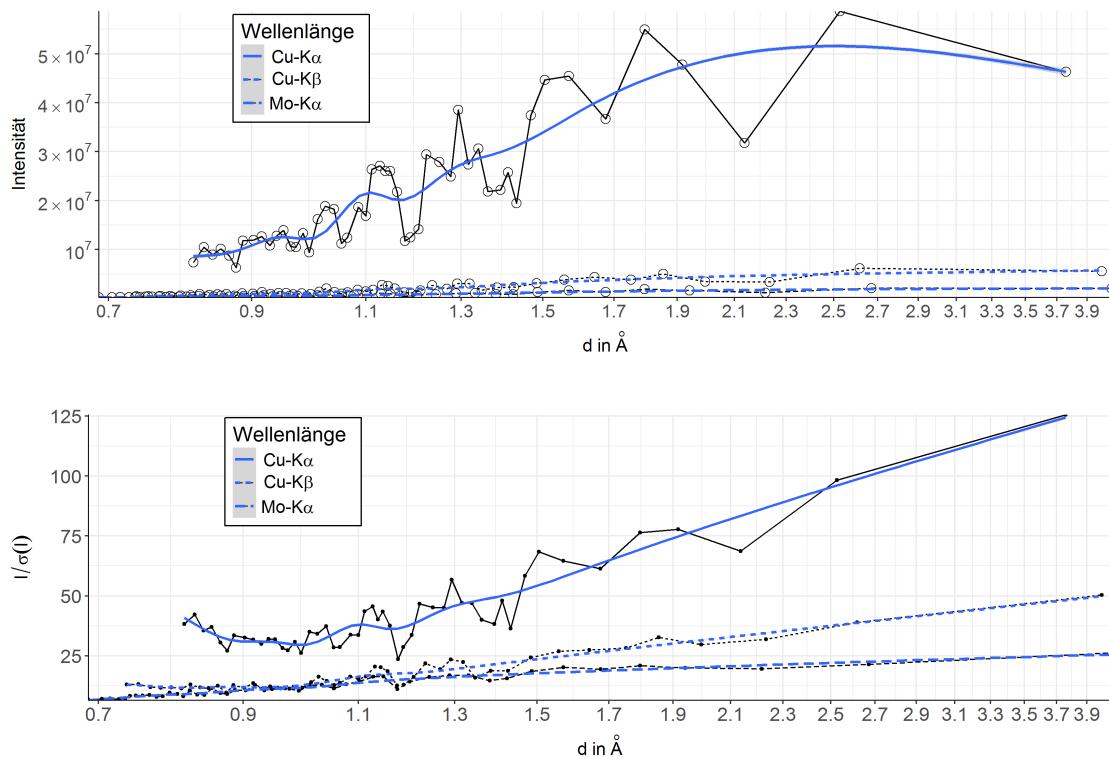


Abbildung 2.95 – Kupfersulfat: Verlauf der Intensitäten bzw. I/σ bzgl. der Auflösung d

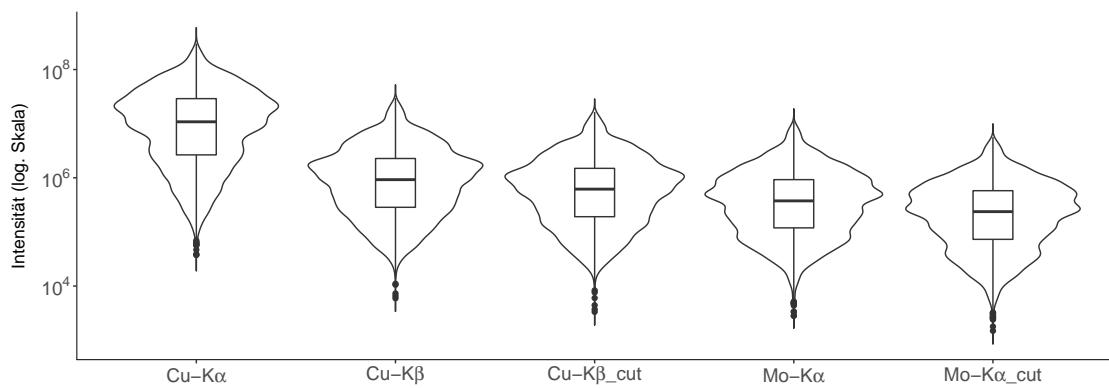


Abbildung 2.96 – Kupfersulfat: Verteilung der Reflexintensitäten, y-Achse ist logarithmisch dargestellt

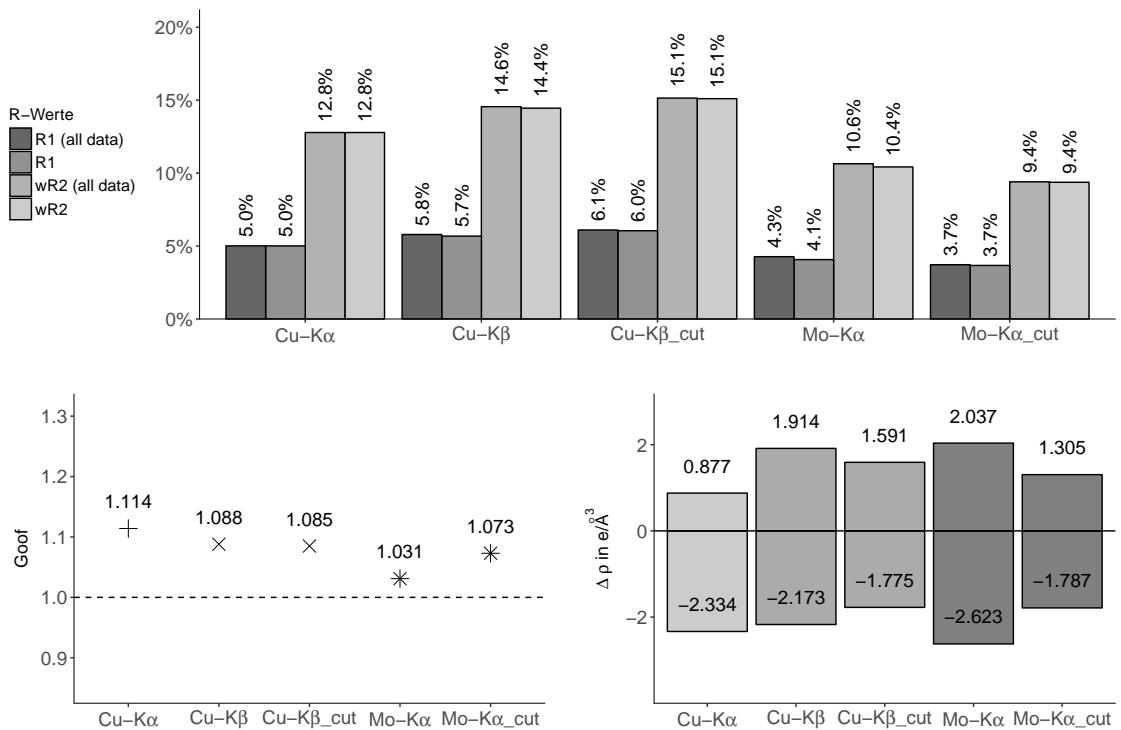


Abbildung 2.97 – Kupfersulfat: R-Werte, Goof, $\Delta \rho_{max/min}$

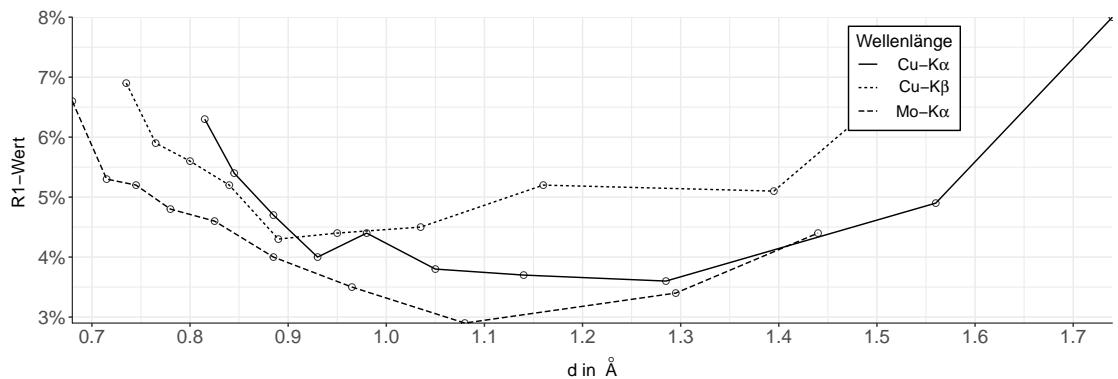


Abbildung 2.98 – Kupfersulfat: Darstellung des R1-Wertes für unterschiedliche Auflösungsbereiche

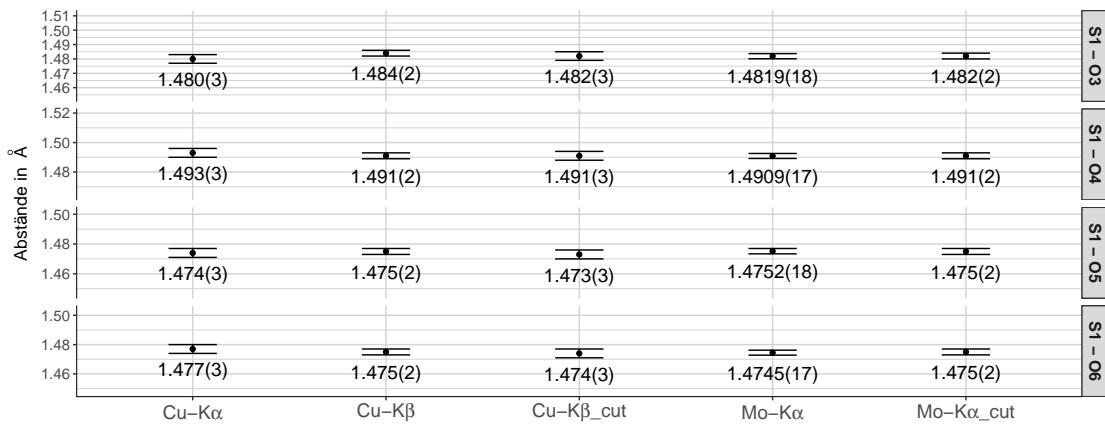


Abbildung 2.99 – Kupfersulfat: Ausgewählte interatomare Abstände

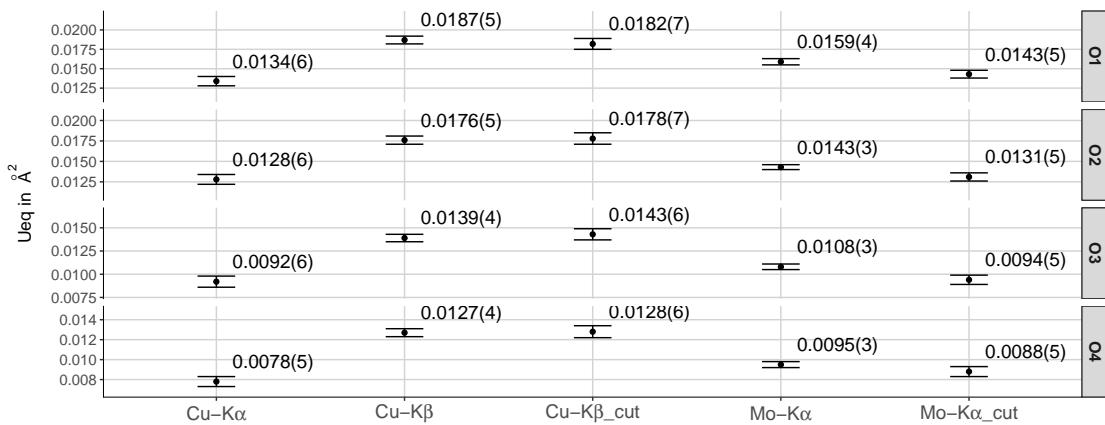


Abbildung 2.100 – Kupfersulfat: Ueq-Werte für ausgewählte Atome

Bleiacetat Trihydrat, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$

Die Bleiacetat-Kristalle wurden wie die anderen Kristalle mit Kleber auf mit Glasfäden versehenen Pins fixiert und zwischen Messungen in einer Plexiglasbox verstaut. Die Messungen mit Cu-K $_{\alpha}$, -K $_{\beta}$ und Mo-K $_{\alpha}$ wurden mit fast gleicher Belichtungsdauer und einer Minimalredundanz von 5 auf Nova(2) bzw. Nova(0) mit einem Kristallexemplar durchgeführt, für Cu-K $_{\beta}$ ergibt sich dadurch eine etwas kürzere Gesamtdauer im Vergleich zu Cu-K $_{\alpha}$, die Mo-K $_{\alpha}$ -Messung benötigte aufgrund der größeren Auflösung ca. eine Stunde länger. Für die Messungen wurden die Kristalle auf 123 K gekühlt.

Tabelle 2.25 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von Bleiacetat

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_7\text{Pb}$	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	379.33
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	I2/m (Nr. 12)
Elementarzelle	$a = 8.94130(10) \text{ \AA}$ $b = 7.22500(10) \text{ \AA}$ $c = 15.2160(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 104.2130(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	952.88(2)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g}/\text{cm}^3]$	4, 2.644
Kristallfarbe	transparent	Temperatur [K]	123.01(10)
Messgerät	ROD Super Nova(0-2)	Betriebsparameter [kV]/[mA]	50/0.8
Kristallgröße	(1) $0.383 \times 0.185 \times 0.167$		

Angaben zur Elementarzelle, Volumen und Dichte sind vom Cu-K $_{\alpha}$ -Experiment übernommen

Tabelle 2.26 – Überblick über Details der Messstrategie bei dem Bleiacetat-Kristall

Details zur Datensammlung			
	Cu-K $_{\alpha}$	Cu-K $_{\beta}$	Mo-K $_{\alpha}$
Maximale Auflösung Å	0.80	0.73	0.66
Belichtungszeiten in s (min,max)	1	1	1,5
Gesamtdauer in h:min	1.44	1.47	2.30

Die Benennung der Atome erfolgte nach dem Schema in Abbildung 2.101, die Wasserstoffatome an C2 und C4 sind wieder auf geometrische Positionen fixiert, die Wasserstoffatome der Wassermoleküle konnten in der Differenzelektronendichtheckarte nicht gefunden werden, auf eine Konstruktion wurde verzichtet.

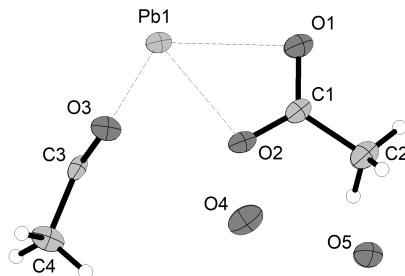


Abbildung 2.101 – Benennungsschema Bleiacetat

Auswertung der Messergebnisse

Die Zunahme der unabhängigen Reflexe gegenüber Cu-K_α liegt bei Cu-K_β bei 33 %, für Mo-K_α liegt sie bei 66 %. Die Absorption nimmt von Cu-K_α auf Cu-K_β um 33 %, auf Mo-K_α um 49 % ab. Das Ausmaß der Absorption ist durch das schwere Element Pb sehr hoch, wie an den Zahlenwerten von μ erkennbar ist.

Die Intensitätsverhältniswerte ergeben sich zu 9.33 bzw. 9.97 für $\text{Cu-K}_\alpha/\text{Cu-K}_\beta$, das Verhältnis $\text{Cu-K}_\alpha/\text{Mo-K}_\alpha$ liefert die Werte 41.52 bzw. 49.36. Die Werte der I/σ -Verhältnisse fallen, wie bei den anderen Kristallen, deutlich niedriger aus: $\text{Cu-K}_\alpha/\text{Cu-K}_\beta$ ergibt sich zu 2.14 bzw. 2.21, $\text{Cu-K}_\alpha/\text{Mo-K}_\alpha$ ist als 3.18 bzw. 4.25 abgebildet. Die I/σ -Werte nehmen für Cu-K_α und Cu-K_β im Bereich hoher Auflösung wieder zu, bei Cu-K_α tritt dies bei ca. 1.0 Å auf, bei Cu-K_β erst bei ca. 0.88 Å. Die Rint- und Rsigma-Werte gruppieren sich eng zusammen.

Vergleicht man die R-Werte der abgeschnittenen Datensätze mit dem Cu-K_α -Datensatz, so ergeben sich für Molybdän knapp die besten Werte. Mit nur 0.08 % Unterschied im R1-Wert folgt Cu-K_β . Der R1-Wert von Cu-K_α und Cu-K_β verläuft mit der Auflösung recht ähnlich, nach der Auflösungsgrenze von Cu-K_α steigt der R1 von Cu-K_β nicht stark an. Der R1 von Mo-K_α hingegen weist eine ausgeprägte Verschlechterung ab ca. 0.75 Å auf. Durch das Abschneiden verschlechtert sich der Goof-Wert von Cu-K_β , der Wert von Mo-K_α verbessert sich hingegen. Auch bei der Restelektronendichte profitiert Mo-K_α stark vom Abschneiden des Datensatzes, der Cu-K_β -Wert verbessert sich in dieser Hinsicht moderat.

Im Vergleich der Abstandsfehler ist Cu-K_β überlegen: Die Werte sind gegenüber den Werten von Mo-K_α und vor allem den Werten von Cu-K_α verringert. Wie erwartet führt ein Abschneiden zu einer Verschlechterung der Werte bei Cu-K_β und Mo-K_α . Bzgl. der Ueq-Fehlerwerte liefern Mo-K_α und Cu-K_β fast identisch gute Fehlerwerte, die Werte von Cu-K_α und den abgeschnittenen Experimenten liegen etwas schlechter.

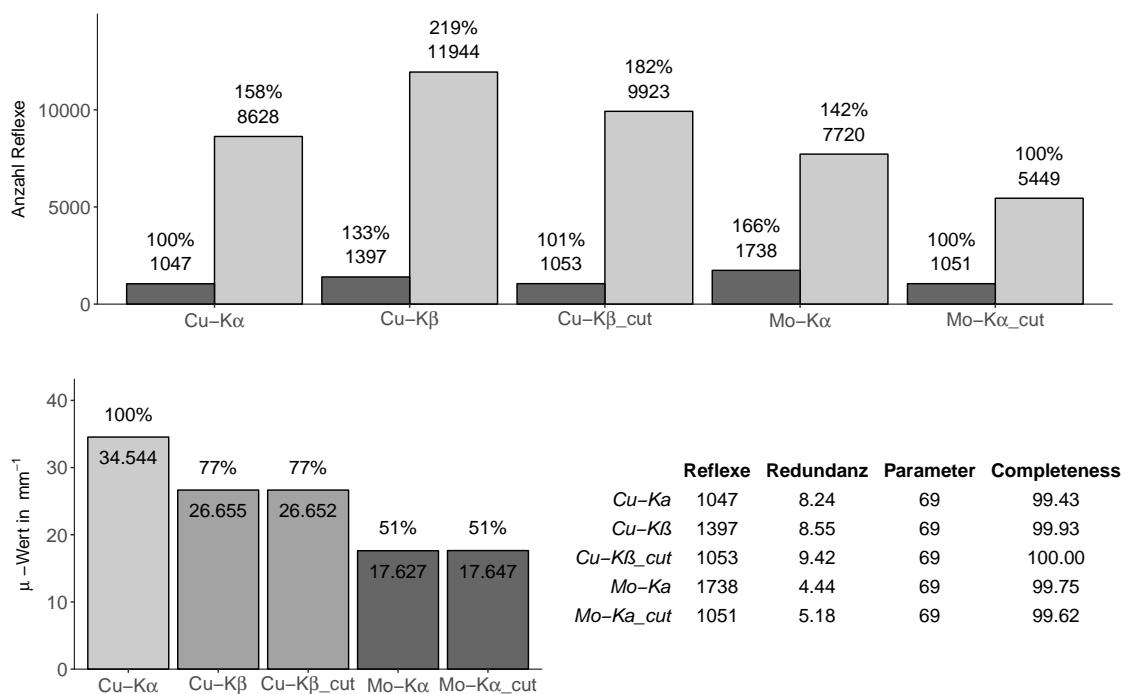


Abbildung 2.102 – Bleiacetat: Zahl unabhängige/gemessene Reflexe, μ -Wert, Daten-Parameter-Verhältnis, Completeness

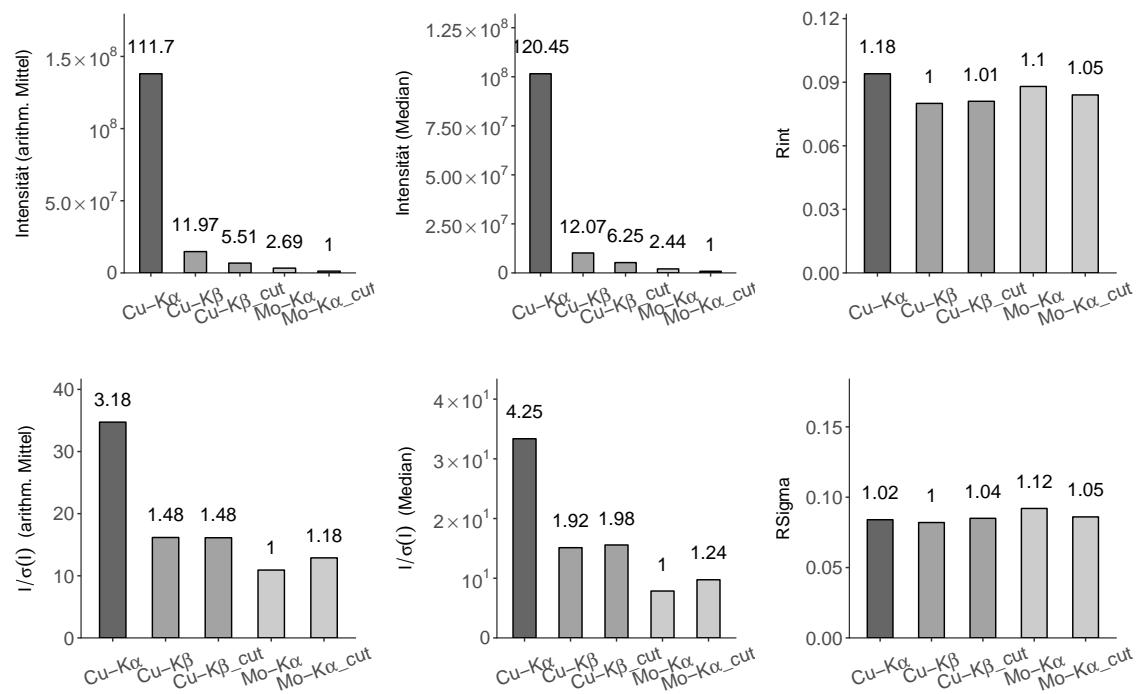


Abbildung 2.103 – Bleiacetat: Intensität, I/σ , Rint, RSigma

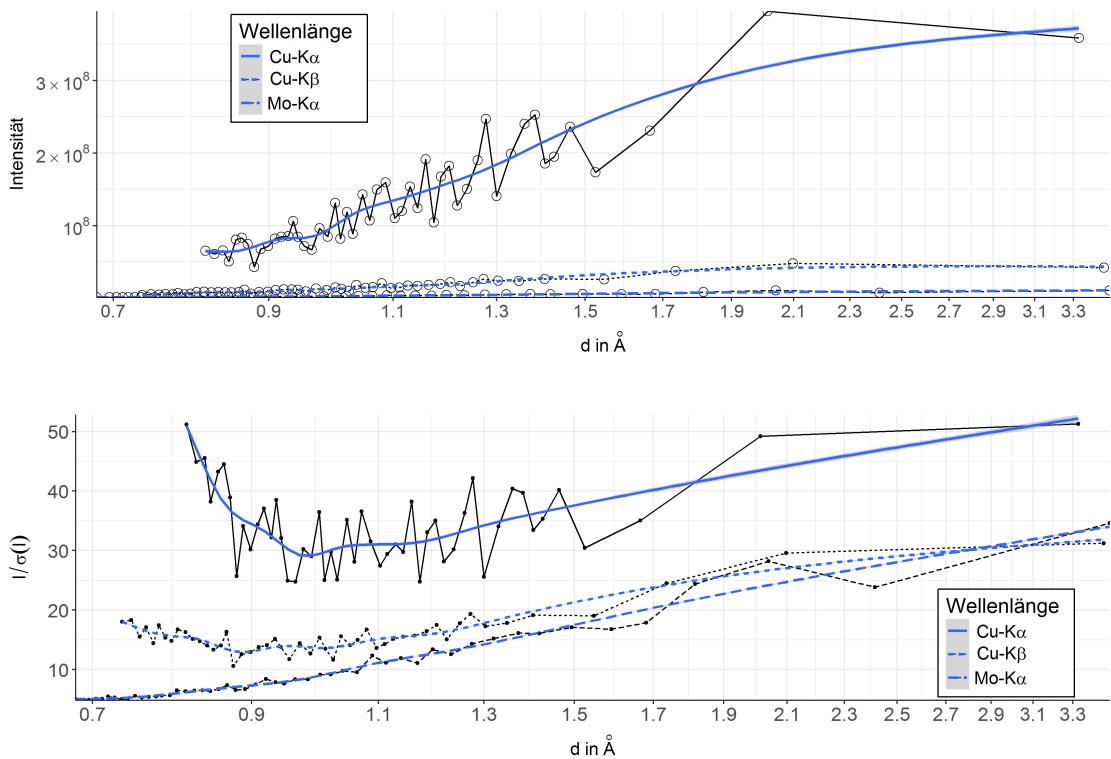


Abbildung 2.104 – Bleiacetat: Verlauf der Intensitäten bzw. I/σ bzgl. der Auflösung d

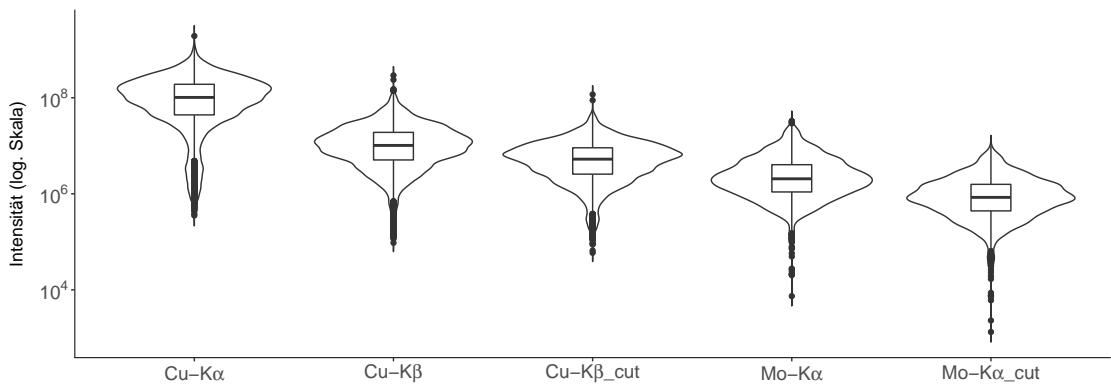


Abbildung 2.105 – Bleiacetat: Verteilung der Reflexintensitäten, y-Achse ist logarithmisch dargestellt

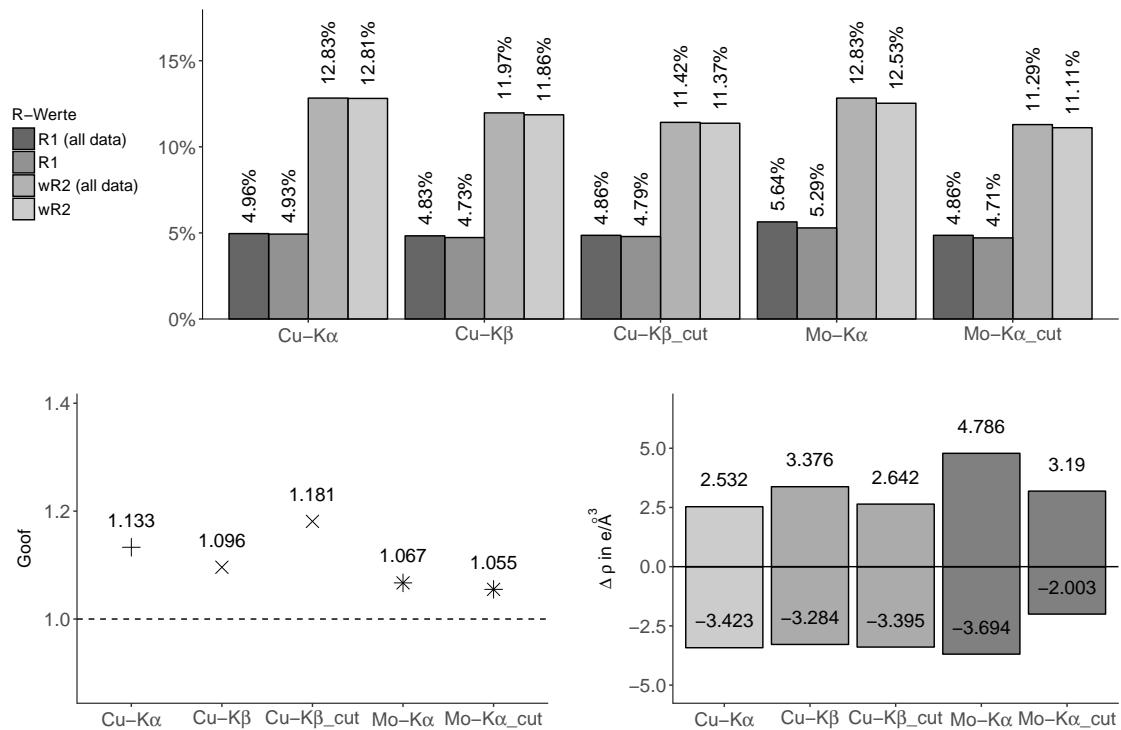
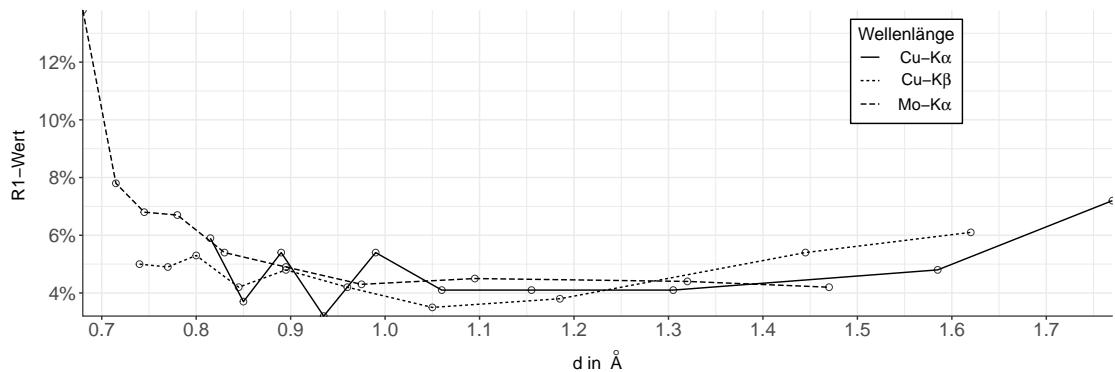
Abbildung 2.106 – Bleiacetat: R-Werte, Goof, $\Delta\rho_{max/min}$ 

Abbildung 2.107 – Bleiacetat: Darstellung des R1-Wertes für unterschiedliche Auflösungsbereiche

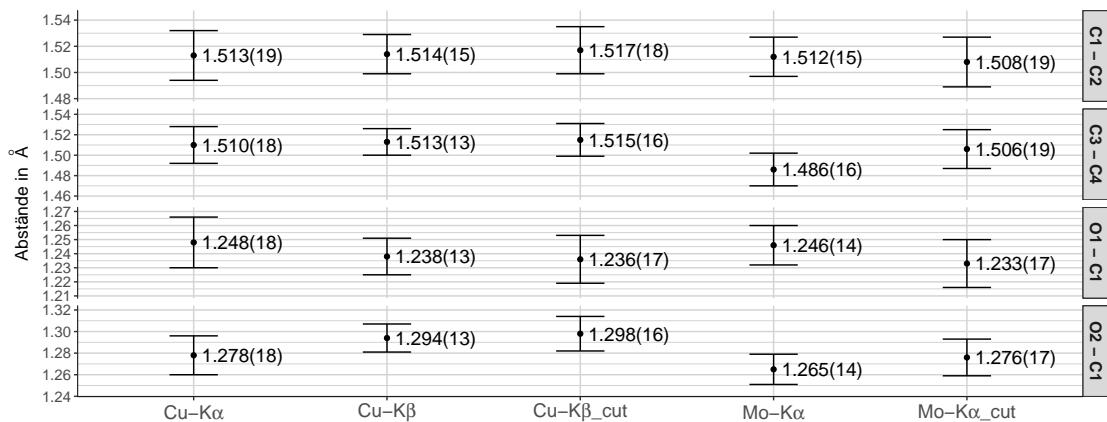


Abbildung 2.108 – Bleiacetat: Ausgewählte interatomare Abstände

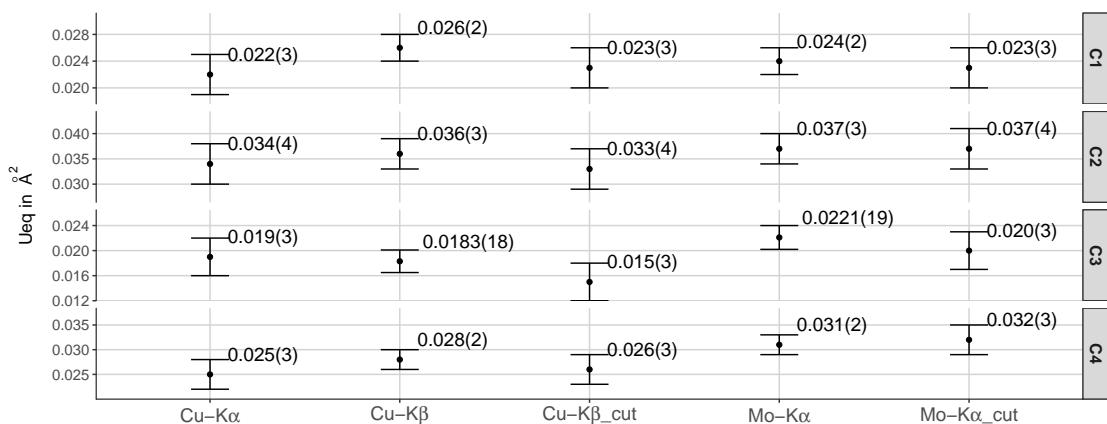


Abbildung 2.109 – Bleiacetat: Ueq-Werte für ausgewählte Atome

2.5.5 Diskussion

Die Ergebnisse der identischen Ylid-Messungen sollen wie vorher erwähnt die Spannweite der durch den Umbau und Dekalibrierungen zufällig auftretenden Schwankungen in den Intensitäten und Gütefaktoren bei der Messung eines Kristalls auf unterschiedlichen Wellenlängen illustrieren und einen Bezugsrahmen zu den Unterschieden, die durch die Wellenlängen hervorgerufen werden, schaffen. Strenggenommen gelten diese Schwankungsbereiche jedoch nur für die Messungen dieses einen Ylid-Kristalls auf den jeweiligen Diffraktometern, außerdem ist die Anzahl an Stichproben gering. Der Vergleich der Unterschiede zwischen Wellenlängen wird daher mit dem einfachen Streumaß der Spannweite für die Schwankung bei den identischen Ylid-Messungen bei den jeweiligen Gütefaktoren durchgeführt. Die Spannweite ergibt sich aus der Differenz zwischen maximalem und minimalem Wert. Die Ueq- und Abstandsfehlerwerte werden anhand der Spannweite der gemittelten Fehlerwerte in Abschnitt 2.5.4 eingeordnet.

Die Absorption der Cu- K_{β} Messungen bewegt sich bei den vorliegenden Datensätzen der Testkristalle zwischen 72–77 % der Absorption von Cu- K_{α} . Größere Unterschiede zwischen Cu- K_{α} und Cu- K_{β} sind nur bei Vorliegen von Elementen zu erwarten, bei denen eine Absorptionskante zwischen Cu- K_{α} und Cu- K_{β} vorliegt, wie Ni oder den schweren Elementen Tb, Dy, Ho oder Er. Die Absorption von Mo- K_{α} variiert aufgrund der vorliegenden Absorptionskanten stärker und nimmt bei den Messungen von Ylid, Saccharose und Kaliumhydrogentartrat einen Wert von 11 % des Cu- K_{α} -Wertes an; bei den Messungen von Kupfersulfat, Bleiacetat und Strontiumbromid erhöht sich dieser Wert auf 46 %, 51 % und sogar 79 %.

Das erwartete theoretische Plus an Reflexen von 36 % wird im Mittel gut erreicht, die Werte variieren zwischen 33–40.3 %. Da die Messstrategien für die Mo- K_{α} -Messungen nicht identisch gewählt werden konnten, schwanken hier die Werte stärker zwischen 53.2 % und 118.7 %.

Je nach Testkristall verändern sich die Verhältnisse der mittleren Intensitäten und das I/σ der drei Wellenlängen, die Wertebereiche der Verhältnisse sind in Tabelle 2.27 angegeben. Die Intensitätswerte der Messungen des Rohstrahls für Cu- K_{α} /Cu- K_{β} und Cu- K_{α} /Mo- K_{α} liegen innerhalb des durch die Messwerte der Testkristalldatensätze aufgespannten Bereichs, der Wert des Verhältnisses Cu- K_{β} /Mo- K_{α} liegt deutlich über den gemessenen Werten. Auch die für das Verhältnis Cu- K_{α} /Cu- K_{β} in der Literatur zu findenden Werte passen in den gemessenen Intensitätsbereich; wie in Abschnitt 2.5.1 schon erläutert, erscheint die untere Grenze des Bereichs der Literaturwerte für Cu- K_{α} /Mo- K_{α} im Vergleich recht niedrig, nur der von Rissanen^[90] berichtete Verhältniswert mit 22.172 lässt sich mit den Messwerten in Einklang bringen.

Tabelle 2.27 – Zusammenfassung der Werte für die Intensitätsverhältnisse

Quelle	Cu-K _α /Cu-K _β	Cu-K _β /Mo-K _α	Cu-K _α /Mo-K _α
Literaturwerte, siehe Abschnitt 2.5.1	6.930-8.389		3.616-22.172
Intensität des Rohstrahles	5.61	12.71	71.34
Gemessene mittlere Intensitäten	2.12-12.69	1.40-6.72	13.12-85.32
Gemessene mittl. Int. Median	2.65-12.58	1.69-6.73	21.36-84.71
Gemessenes mittleres I/σ	1.30-2.51	0.92-1.56	2.04-3.79
Gemessenes mittl. I/σ Median	0.98-2.56	1.2-1.92	2.55-4.48

Während die Intensitätsverhältnisse bei den gemessenen Werten von Kristall zu Kristall relativ unterschiedliche Werte annehmen, so bleiben die Werte des Signal-Rauschverhältnisses I/σ, die ebenfalls in Tabelle 2.27 vermerkt sind, enger gruppiert: Cu-K_α liefert dabei meist höhere Werte als Cu-K_β, im Vergleich zu den Intensitätswerten sind die Unterschiede mit dem Faktor 1.30–2.51 jedoch verhältnismäßig gering. Meist sind bei Cu-K_β im Vergleich zu Mo-K_α bis zu 1.56-fach erhöhte I/σ-Werte zu finden, bei der Messung des Ylid-Kristalles weist Mo-K_α aber z.B. höhere Werte auf. Werden statt der arithm. Mittel die Mediane verwendet, so verändert sich das bestehende Bild kaum: Die Werte der Mo-K_α Intensitätsdaten erscheinen für einige Experimente schwächer, der Bereich für Cu-K_α/Mo-K_α schrumpft etwas auf 21.36–84.71 und der mittlere I/σ-Wert verschlechtert sich auf 2.55–4.48. Die Verhältnisse Cu-K_α/Cu-K_β ändern sich auf 2.65–12.58, das mittlere I/σ beträgt dann 0.98–2.56.

Tabelle 2.28 – Differenz von Rint, Rsigma

	Cu-K _β - Cu-K _α		Cu-K _β - Mo-K _α	
	Rint	Rsigma	Rint	Rsigma
Ylid	0.78	0.94	0.72	0.76
Saccharose	-0.47	-0.17	0.25	-0.05
Kaliumhydrogentartrat	0.82	1	-1.04	-1.52
Strontiumbromid	-0.35	-0.31	-0.12	-0.33
Kupfersulfat	0.38	0.7	-0.13	-0.18
Bleiacetat	-0.18	-0.02	-0.1	-0.12

Die Werte für Strontiumbromid setzen sich aus den Werten von Messungen zweier unterschiedlicher Kristalle (Cu-K_α, Cu-K_β_cut), (Cu-K_β_cut, Mo-K_α_cut) zusammen

In Tabelle 2.28 sind die jeweiligen Rint- und Rsigma-Werte des Cu-K_α- oder Mo-K_α_cut-Datensatzes vom Datensatz Cu-K_β_cut abgezogen, d.h. für bessere R-Werte von Cu-K_β_cut ergeben sich negative Werte. Dabei ergibt sich für die Rint- und Rsigma-Werte der einzelnen

Testkristalle bei unterschiedlichen Wellenlängen kein einheitliches Bild: Während Cu- K_{β} für den Bleiacetat- und Strontiumbromidkristall etwas bessere Werte als Cu- K_{α} und Mo- K_{α} aufweist, sind die Cu- K_{α} -Werte für Kupfersulfat und Kaliumhydrogentartrat den Cu- K_{β} - und vor allem den Mo- K_{α} -Werten überlegen. Saccharose weist bessere Werte für Cu- K_{β} und Mo- K_{α} auf, bei der Ylid-Messung liefert Cu- K_{β} die schlechtesten Werte. Die Rint-Unterschiede übertreffen den maximalen Rint-Schwankungsbereich von 0.88 bei den mehrfachen, identischen Ylid-Messungen nur bei Kaliumhydrogentartrat im Vergleich Cu- K_{β} -Mo- K_{α} . Der Rsigma-Schwankungsbereich von 0.82 wird bei der Ylidmessung Cu- K_{β} -Cu- K_{α} und wieder bei der Kaliumhydrogentartratmessung Cu- K_{β} -Mo- K_{α} überschritten. Die Werte der restlichen Messungen bleiben innerhalb der angelegten Spannweite.

Die Betrachtung der R-Werte von Strukturlösung und -verfeinerung für vollständige Datensätze in Tabelle 2.29 ergibt Folgendes: Bei dem Ylid-Experiment zeigt Cu- K_{β} trotz niedrigerem I/ σ und schlechterem Rint und Rsigma nur geringfügig schlechtere R-Werte gegenüber Cu- K_{α} ; gegenüber Mo- K_{α} mit verbessertem Rint und Rsigma und geringfügig erhöhtem I/ σ zeigt Cu- K_{β} sogar deutlich verbesserte R-Werte. Bei der Saccharose-Messung führen ein ca. halb so hohes I/ σ mit leicht verbesserten Rint- und Rsigma-Werten zu deutlich niedrigeren R-Werten von Cu- K_{β} gegenüber Cu- K_{α} und auch gegenüber Mo- K_{α} , wobei hier kaum Unterschiede in I/ σ , Rint oder Rsigma zu finden sind. Kaliumhydrogentartrat zeigt bei ca. 2.5-fachem bzw. 3.8-fachem I/ σ für Cu- K_{α} bzgl. Rint, Rsigma und R-Werten deutlichere Vorteile von Cu- K_{α} gegenüber Cu- K_{β} und Mo- K_{α} . Trotz leicht verbesserten Rint- und Rsigma-Werten bei den Strontiumbromid-Messungen präsentiert Cu- K_{β} sich in den R-Werten schwächer als Cu- K_{α} , aber stärker als Mo- K_{α} , wobei vor allem die R1-Werte verbessert erscheinen; die wR2-Werte unterscheiden sich dabei nur minimal. Dadurch, dass die Cu-Atome bei der Cu- K_{β} -Messung nicht anisotrop verfeinert werden konnten, ergeben sich trotz ca. 1.5-fachem I/ σ und leicht verbesserten Rint- und Rsigma-Werten wesentlich verschlechterte R-Werte. Interessanterweise erweist sich Cu- K_{β} bei der Messung von Bleiacetat, welches eine recht hohe Absorption aufweist, nicht nur gegenüber Cu- K_{α} , sondern auch gegenüber Mo- K_{α} in Rint, Rsigma und den R-Werten als leicht überlegen.

Ein direkter Vergleich zwischen den kristallographischen R-Werten sollte mit den Werten von Cu- K_{α} , Cu- K_{β} _cut und Mo- K_{α} _cut erfolgen, da diese aufgrund des ähnlichen Daten-Parameter-Verhältnisses besser für Gütevergleiche von Datensätzen geeignet sind, als dies bei den vollständigen Experimenten von Cu- K_{β} und Mo- K_{α} der Fall ist. Durch das Einbeziehen der zusätzlichen, schwächeren Hochwinkelreflexe in die Datensätze ergibt sich für Cu- K_{β} und Mo- K_{α} ein gegenüber Cu- K_{α} verschlechterter R-Wert, trotz der zusätzlichen Information, die diesen Daten steckt. Mit dem Abschneiden der Datensätze wird dieser Zusatznutzen vernachlässigt, damit ein vergleichbarer R-Wert angegeben werden kann.

Tabelle 2.29 – Differenz der R-Werte in Prozentpunkten für vollständige Datensätze

	Cu-K _β - Cu-K _α				Cu-K _β - Mo-K _α			
	R1 all	R1	wR2 all	wR2	R1 all	R1	wR2 all	wR2
Ylid	0.16	0.12	0.55	0.5	-1.32	-0.82	-1.57	-1.21
Saccharose	-1.24	-1.26	-3.7	-3.74	-1.09	-0.69	-0.67	-0.42
Kaliumhydrogentartrat	0.53	0.44	0.99	0.89	-1.53	-1.05	-1.03	-0.58
Strontiumbromid	0.04	0.04	1.24	1.24	-1.37	-0.52	-0.11	0.08
Kupfersulfat	0.8	0.7	1.8	1.6	1.5	1.6	4	4
Bleiacetat	-0.13	-0.2	-0.86	-0.95	-0.81	-0.56	-0.86	-0.67

Die Werte für Strontiumbromid setzen sich aus den Werten von Messungen zweier unterschiedlicher Kristalle (Cu-K_α, Cu-K_β), (Cu-K_β, Mo-K_α) zusammen

Tabelle 2.30 – Differenz der R-Werte in Prozentpunkten für abgeschnittene Datensätze

	Cu-K _β _cut - Cu-K _α				Cu-K _β _cut - Mo-K _α _cut			
	R1 all	R1	wR2 all	wR2	R1 all	R1	wR2 all	wR2
Ylid	-0.1	-0.13	-0.22	-0.25	-0.34	-0.23	-0.53	-0.42
Saccharose	-1.44	-1.45	-4.4	-4.43	-0.57	-0.45	-0.71	-0.63
Kaliumhydrogentartrat	0.17	0.11	-0.21	-0.24	-0.54	-0.44	-0.56	-0.46
Strontiumbromid	0.13	0.13	1	1	0.14	0.29	0.83	0.83
Kupfersulfat	1.1	1	2.3	2.3	2.4	2.3	5.7	5.7
Bleiacetat	-0.1	-0.14	-1.41	-1.44	0	0.08	0.13	0.26

Die Werte für Strontiumbromid setzen sich aus den Werten von Messungen zweier unterschiedlicher Kristalle (Cu-K_α, Cu-K_β_cut), (Cu-K_β_cut, Mo-K_α_cut) zusammen

Die Datensätze der Verbindungen Ylid, Saccharose und Bleiacetat weisen für Cu- K_{β_cut} im Vergleich zu Cu- K_{α} die besseren R-Werte auf; bei Strontiumbromid und Kupfersulfat präsentieren sich die Werte als schlechter; Kaliumhydrogentartrat zeigt für R1 schlechtere, für wR2 bessere R-Werte. Legt man wieder die Spannweite bei den R-Werten der Ylide in Tabelle 2.16 als maximale zufällige Schwankung des Diffraktometers zugrunde, so ergibt sich nur für die Messung von Saccharose ein für Cu- K_{β} positives, für die Messung von Kupfersulfat ein negatives Bild bzgl. der R-Werte, die Unterschiede der R-Werte der übrigen Datensätze liegen im Bereich der Schwankungen bei den Ylid-Experimenten. Bei dem direkten Vergleich der Datensätze von Cu- K_{β_cut} und Mo- K_{α_cut} ergeben sich für die Messung von Ylid, Saccharose und Kaliumhydrogentartrat für Cu- K_{β} bessere Werte, Strontiumbromid, Kupfersulfat und Bleiacetat liefern schlechtere Werte. Werden hierbei die Ylid-Schwankungsgrenzen beachtet, dann kann die Kupfersulfatmessung als deutlich schlechter bezeichnet werden, die anderen Messungen liegen innerhalb des Schwankungsreichs.

Da im Goof-Wert die Reflex- und Parameterzahl verrechnet werden, werden die Werte der vollständigen Datensätze verglichen, wie auch bei Flack-, Hooft- und deren Fehlerwerten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.31 zu finden, für Strontiumbromid konnten keine Hooft- und Hooftfehler-Werte gewonnen werden. Cu- K_{β} zeigt gegenüber Cu- K_{α} bei allen Messungen bis auf die Kaliumhydrogentartrat-Messung einen verbesserten Goof-Wert, die Differenz ist allerdings bei keiner der Messungen größer als die Abweichung von 0.083 bei den identischen Ylid-Messungen. Im Vergleich von Cu- K_{β} und Mo- K_{α} weist Cu- K_{β} nur bei den Messungen von Ylid und Saccharose geringfügig bessere Werte auf, die restlichen Unterschiede sind ebenfalls gering und liegen unter dem Wert der Ylid-Spannweite.

Der Vergleich der Restelektronendichten zwischen Cu- K_{β} und Cu- K_{α} zeigt bei allen Messungen bis auf Saccharose und Strontiumbromid für Cu- K_{β} schlechtere Werte, die sich aber durch das Abschneiden des Cu- K_{β} -Datensatzes deutlich verbessern: Nach dem Abschneiden sind alle Werte, bis auf die Werte bei Kupfersulfat und Bleiacetat für Cu- K_{β} gegenüber Cu- K_{α} verbessert. Mo- K_{α} zeigt bei den vollständigen Datensätzen nur bei der Ylid-Messung eine geringere Restelektronendichte als Cu- K_{β} , die Werte bei Strontiumbromid, Kupfersulfat und Bleiacetat sind über die Spannweite hinaus verschlechtert. Die Unterschiede zwischen Cu- K_{β} und Mo- K_{α} verringern sich durch das Abschneiden der beiden Datensätze, die Restelektronendichte bei Bleiacetat und Kupfersulfat verringert sich dabei für Mo- K_{α} jedoch stark.

Die maximale Abweichung des Flackwertes von 0.015 bei den identischen Ylid-Messungen wird bei den Ylid-, Saccharose- und Kaliumhydrogentartrat-Messungen erreicht: Cu- K_{β} zeigt bei der Ylid-Messung einen gegenüber Cu- K_{α} verschlechterten Wert von 0.019, bei der Saccharose-Messung ist der Cu- K_{β} -Wert hingegen um 0.03 auffallend verbessert; im

Tabelle 2.31 – Differenz von Goof-, $\Delta\rho$ -, Flack-, und Hooftwerten

Cu- K_β - Cu- K_α						
	Goof	$\Delta\rho$	Flack	Flack-Fehler	Hooft	Hooft-Fehler
Ylid	-0.075	0.029	0.019	0.001	-0.001	0.002
Saccharose	-0.005	-0.229	-0.03	-0.08	-0.01	-0.08
Kaliumhydrogentartrat	0.023	0.215	0.013	0.002	0.005	0.006
Strontiumbromid	-0.046	-0.07	0.01	-0.01		
Kupfersulfat	-0.026	0.876				
Bleiacetat	-0.037	0.705				

Cu- K_β - Mo- K_α						
	Goof	$\Delta\rho$	Flack	Flack-Fehler	Hooft	Hooft-Fehler
Ylid	-0.004	0.153	0.002	-0.031	-0.017	-0.032
Saccharose	-0.029	-0.054	-0.05	-0.22	-0.02	-0.23
Kaliumhydrogentartrat	0.024	-0.028	-0.015	-0.023	-0.025	-0.023
Strontiumbromid	0.001	-1.2	0.005	0.034		
Kupfersulfat	0.057	-0.573				
Bleiacetat	0.029	-1.82				

Die Werte für Strontiumbromid setzen sich aus den Werten von Messungen zweier unterschiedlicher Kristalle (Cu- K_α , Cu- K_β _cut), (Cu- K_β _cut, Mo- K_α _cut) zusammen

Vergleich mit Mo- K_α präsentiert sich Cu- K_β bei der Saccharose-Messung mit einem um 0.05 stark verbesserten Wert, die Kaliumhydrogentartrat-Messung weist eine Verbesserung um 0.015 auf. Betrachtet man den Flackfehler-Wert, so sind die Cu- K_β -Werte gegenüber Cu- K_α bei Saccharose und Strontiumbromid über die Spannweite hinaus verbessert, die Ylid- und Kaliumhydrogentartrat-Messungen liefern nur einen minimalen Unterschied. Im Vergleich zu Mo- K_α sind die Fehlerwerte bei Cu- K_β bei jeder bis auf einer Messung über den Schwankungsbereich hinaus verbessert: Durch die im Vergleich verringerte Wechselwirkung bei Strontiumbromid ergibt sich dort ein deutlich verschlechterter Fehlerwert. Ähnliches ist für den Hooft- und Hooftfehler-Wert zu beobachten: Die Cu- K_α - und Cu- K_β -Werte unterscheiden sich mit Ausnahme der Saccharose-Messung nur innerhalb der Spannweite von 0.017 bzw. 0.007; Cu- K_β zeigt im Vergleich mit Mo- K_α wieder deutlich überlegene Werte.

Bei der Berechnung der Fehlerdifferenzen werden die mittleren Fehler der angegebenen interatomaren Abstände und Ueq-Werte bei den Wellenlängen jeweils voneinander abgezogen und in Tabelle 2.32 verzeichnet. Der Fehler bei interatomaren Abständen Δu_a ist bei den vollständigen Cu- K_β -Messungen bei jeder bis auf die Kaliumhydrogentartrat-Messung über den Wert von 0.00025 hinaus gegenüber den Fehlerwerten von Cu- K_α verbessert; bei den Messungen von Kaliumhydrogentartrat unterscheiden sich die Fehler nicht. Die Feh-

lerwerte sind auch gegenüber Mo-K_α verbessert: eine Ausnahme bildet die Messung von Strontiumbromid, bei der der Wert innerhalb der Fehlergrenzen liegt und die Messung von Kupfersulfat, die einen geringfügig schlechteren Wert aufweist. Die Ueq-Fehlerwerte erscheinen ebenfalls bei allen Messungen von Cu-K_β gegenüber Cu-K_α verbessert, die Werte bei Kaliumhydrogentartrat liegen aber innerhalb der angelegten Fehlergrenzen, ähnlich zeigt sich die Situation gegenüber Mo-K_α : Nur ein verschlechterter Wert bei Kupfersulfat steht fünf verbesserten Werten gegenüber, wobei drei dieser Werte nicht über den Grenzwert von 0.000075 \AA^2 gelangen.

Tabelle 2.32 – Fehlerdifferenz von interatomaren Abständen und Ueq-Werten

	$\text{Cu-K}_\beta - \text{Cu-K}_\alpha$		$\text{Cu-K}_\beta - \text{Mo-K}_\alpha$	
	Δu_a in \AA	Δu_{ueq} in \AA^2	Δu_a in \AA	Δu_{ueq} in \AA^2
Ylid	-0.00075	-0.0001	-0.001	-0.000175
Saccharose	-0.00125	-0.000275	-0.001	-0.0001
Kaliumhydrogentartrat	0	-0.000075	-0.0003	-0.000075
Strontiumbromid	-0.0005	-0.000125	-0.0001	-0.0000025
Kupfersulfat	-0.001	-0.000125	0.00025	0.000125
Bleiacetat	-0.00475	-0.00105	-0.00125	-0.000025

Die Werte für Strontiumbromid setzen sich aus den Werten von Messungen zweier unterschiedlicher Kristalle (Cu-K_α , Cu-K_β), (Cu-K_β , Mo-K_α) zusammen, die prozentualen Angaben ergeben sich aus dem Quotient der Differenz und dem mittleren Fehlerwert bei Cu-K_α

Vergleicht man die bei 0.80 \AA abgeschnittenen Messungen mit Cu-K_α bzw. Cu-K_β in Tabelle 2.33, so liegen die Fehlerwerte der Abstände von Cu-K_β _cut näher an den Cu-K_α -Fehlerwerten, durch das Abschneiden verschlechtern sich die Werte demzufolge. Den gleichen Effekt bewirkt das Abschneiden der Mo-K_α -Datensätze; zur besseren Vergleichbarkeit mit Tabelle 2.32 wurden die Werte von Mo-K_α _cut von den Cu-K_β -Werten abgezogen: Die Werte werden negativer, d.h. die Fehlerwerte von Mo-K_α steigen an. Auch die Ueq-Fehlerwerte verschlechtern sich durch das Abschneiden: So weist Cu-K_β im Vergleich mit Cu-K_α nur noch bei Saccharose einen besseren Wert auf, die Mo-K_α Ueq-Fehlerwerte verschlechtern sich ebenfalls gegenüber Cu-K_β .

Zusammengenommen ist es bei Experimenten mit Cu-K_β im Vergleich zu Cu-K_α möglich, mit höherer Auflösung zu messen und dabei ca. 36 % mehr Reflexe zu erhalten. Die Absorption in Form des μ -Werts liegt für Cu-K_β im Regelfall unter dem Wert von Cu-K_α und bei einigen Verbindungen auch unter dem Wert von Mo-K_α . Die Messungen mit Cu-K_β weisen mehrheitlich eine wesentlich geringere Intensität als Cu-K_α auf, wobei das Intensitätsverhältnis bei unterschiedlichen Messungen stark schwanken kann. Im Gegensatz dazu verbleibt das Signal-Rauschverhältnis I/σ bei den gemessenen Daten in einem engen

Tabelle 2.33 – Fehlerdifferenz von interatomaren Abständen und Ueq-Werten

	Cu-K _β _cut - Cu-K _α		Cu-K _β - Mo-K _α _cut	
	Δu _a in Å	Δu _{ueq} in Å ²	Δu _a in Å	Δu _{ueq} in Å ²
Ylid	0	0	-0.00175	-0.00025
Saccharose	-0.0005	-0.000125	-0.00175	-0.0003
Kaliumhydrogentartrat	0.000075	0	-0.00065	-0.00025
Strontiumbromid	0.001	0	-0.0006	-0.0001375
Kupfersulfat	0	0.000075	0	-0.00005
Bleiacetat	-0.0015	0	-0.0045	-0.00105

Die Werte für Strontiumbromid setzen sich aus den Werten von Messungen zweier unterschiedlicher Kristalle (Cu-K_α, Cu-K_β_cut), (Cu-K_β, Mo-K_α_cut) zusammen, die prozentualen Angaben ergeben sich aus dem Quotient der Differenz und dem mittleren Fehlerwert bei Cu-K_α

Bereich von Cu-K_α/Cu-K_β = 1.30-2.51. Cu-K_β kann bzgl. der Gütefaktoren bei den Messungen der Testverbindungen gut mit Cu-K_α konkurrieren: Bis auf die Kupfersulfat-Messung liegen die R-Werte der abschnittenen Datensätze im Rahmen der angelegten Spannweiten trotz der geringeren I/σ-Werte gleichauf oder besser; Ähnliches kann auch bei den Goof-Werten der vollständigen Datensätze beobachtet werden, dort ist nur der Wert der Kaliumhydrogentartrat-Messung leicht verschlechtert. Die Werte von Δρ liefern kein einheitliches Bild, bei Verwendung der abgeschnittenen Messdaten folgen diese aber weitgehend den Trends der R- und Goof-Werte. Auch die Bestimmung der absoluten Struktur erfolgte bei den Testverbindungen mit Cu-K_β bei ähnlich guten Werten, wobei bis auf die Saccharose-Messung der Flack-Wert minimal schlechter bestimmt wurde. Allgemein zeigen sich bei der Bestimmung von Flack-, Hooft- und deren Fehlern nur geringe Unterschiede zwischen Cu-K_α und Cu-K_β. Bei den Fehlerdifferenzen der interatomaren Abstände und der Ueq-Werte kann Cu-K_β bei fast allen Messungen bessere oder äquivalente Werte vorweisen.

Die Vergleiche von Cu-K_β mit Mo-K_α sind, wie vorher erwähnt, mit einem gravierenden systematischen Fehler behaftet: Durch die unterschiedliche Detektorkonfiguration und die nicht identischen Messstrategien sind hier größere Abweichungen zu erwarten, die potentiell über die angelegten Spannweiten hinausgehen. In den hier vorliegenden Daten konnten durch die nochmals erhöhte Auflösung mit Mo-K_α gegenüber Cu-K_α bis zu 118.7% mehr Reflexe gemessen werden. Mo-K_α zeigt eine gegenüber Cu-K_β deutlich niedrigere Intensität, weist bei den Messungen aber ein ähnliches I/σ auf: Dies ist vor allem durch die Messstrategie zu begründen, da die Mo-K_α-Messungen längere Belichtungszeiten und eine höhere Gesamtdauer benötigten, um mit Cu-K_β vergleichbare Daten zu bekommen. Bei den Messungen von Ylid, Saccharose, Strontiumbromid und Kupfersulfat fällt auf, dass der I/σ-Wert der Mo-K_α-Messung ab einer bestimmten Auflösung - meist um 1–1.2 Å - unter

den Wert der Cu- K_{β} -Messung fällt; bei den Messungen von Kaliumhydrogentartrat und Bleiacetat liegt I/σ beständig unter dem Wert der Cu- K_{β} -Messung. Die R-Werte der Mo- K_{α} -Datensätze verbessern sich infolge dessen beim Abschneiden bei 0.80 Å daher stärker als bei den Datensätzen von Cu- K_{β} . Die erhaltenen R- und Goof-Werte liegen im Vergleich zu Cu- K_{β} vor allem bei den stärker absorbierenden Verbindungen, wie Strontiumbromid, Kupfersulfat und Bleiacetat vorne. Die Restelektronendichte fällt bei Cu- K_{β} niedriger aus, mit der Ausnahme der Ylid-Messung. Aufgrund der verringerten Absorption und des daraus folgenden niedrigeren Beitrags der anomalen Dispersion präsentieren sich die Gütefaktoren zur Bestimmung der absoluten Struktur für Mo- K_{α} etwas schlechter; die auffällige Ausnahme bildet die Verbindung Strontiumbromid, bei der die Absorption über der von Cu- K_{β} liegt. Dementsprechend zeigen sich Flack- und Flackfehler-Wert bei dieser Verbindung gegenüber Cu- K_{β} verbessert. Die geringere Absorption von Cu- K_{β} gegenüber Mo- K_{α} bewirkt hier nur geringe Unterschiede in den Goof- und R-Werten bei vollständigen Datensätzen, bei abgeschnittenen Datensätzen sind die R-Werte sogar mäßig verschlechtert. Da das I/σ der Reflexe von Cu- K_{β} nicht so stark abfällt, wie dies bei Mo- K_{α} der Fall ist, führt das verbesserte Signal-Rauschverhältnis im höheren Winkelbereich trotz niedrigerer Auflösung zu verbesserten Werten der Abstandsfehler, mit Ausnahme der Kupfersulfat-Messung. Auch die Ueq-Fehlerwerte sind für Cu- K_{β} bei allen Messungen bis auf Kupfersulfat gegenüber den Werten von Mo- K_{α} verbessert, wobei die Spannweite nur bei den Messungen von Ylid und Saccharose übertrroffen wird.

2.5.6 Pulverdiffraktometrische Messungen mit Cu- K_{α} und - K_{β} -Strahlung an SuperNova-Diffraktometern

Die Idee, Cu- K_{β} für Diffraktionsexperimente zu verwenden, ist nicht neu: Otto^[2] untersuchte die Verwendbarkeit dieser Wellenlänge bei Röntgen-Pulverdiffraktionsexperimenten im Vergleich zu Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung. Er fand für das Intensitätsverhältnis Cu- K_{α} /Cu- K_{β} einen recht niedrigen Wert von 3.75, wobei das sich das Verhältnis bei Verwendung von monochromatischer Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung auf ca. 2.64 reduzierte, so dass der Intensitätsnachteil von Cu- K_{β} weiter vermindert wurde. Als Gründe zum Einsatz von Cu- K_{β} führte Otto die erhöhte Auflösung und Anzahl der Reflexe auf, die Cu- K_{β} als günstige Alternative zu einer „liquid-metal-jet“-Röntgenquelle mit ähnlicher Ga- K_{α} -Wellenlänge erscheinen lassen. Da es auch auf den SuperNova-Geräten möglich ist, Pulvermessungen durchzuführen, wurden Pulver von Testverbindungen mit Cu- K_{α} und Cu- K_{β} auf SuperNova gemessen und mit Messungen auf einem STOE Stadi P-Pulverdiffraktometer und theoretischen Diffraktogrammen verglichen. Die gemessenen und simulierten Datensätze wurden durch das verwendete R-Skript bei gleichen 2 θ -Winkeln abgeschnitten, Cu- K_{β} -Winkel wurden zur besseren

Vergleichbarkeit auf Cu-K_α-Winkel umgerechnet. Die Pulvermessungen auf STOE Stadi P wurden von Herrn Dr. Christoph Vitzthumecker durchgeführt. Das in Abbildung 2.110 abgebildete Diffraktogramm zeigt die gute Übereinstimmung von simuliertem und auf STOE Stadi P gemessenen Diffraktogrammen.

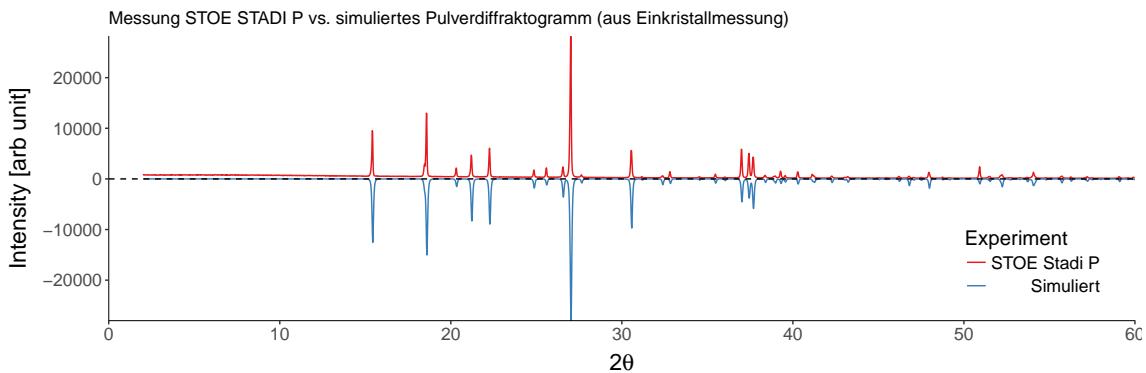


Abbildung 2.110 – Pulverdiffraktogramm Phtalsäure 1

Vergleicht man die Messungen von STOE Stadi P und SuperNova mit Cu-K_α, so wird zunächst deutlich, dass die beobachtbaren Reflexe bei der Messung auf Nova deutlich verbreitert sind, so dass einzelne Reflexe wie bei 2θ von ca. 37-38°, die bei der STOE Messung deutlich als drei separate Reflexe aufgelöst sind, in einem breiten Reflex verschwimmen. Außerdem ist eine leichte Verschiebung der Reflexe nach rechts zu beobachten, was wohl aus der unterschiedlichen Bestimmung der Zellkonstanten durch die beiden verwendeten Geräte resultiert. Natürlich ist ein Einkristalldiffraktometer nicht primär dafür konzipiert, Pulvermessungen durchzuführen, dafür sind wichtige Faktoren wie z.B. die Geometrie des Gerätes, die Formung des Röntgenstrahles durch Blenden oder die fehlende Entfernung von Cu-K_{α2} nicht ausgelegt. Dennoch können Cu-K_α und Cu-K_β dadurch in Abbildung 2.112 direkt verglichen werden: Der Vergleich von Cu-K_α und Cu-K_β-Pulverdiffraktogrammen zeigt für Cu-K_β eine leicht verringerte Reflexbreite mit minimal verbessertem Auflösungsvermögen. Betrachtet man z.B. das Reflexprofil mit Schulter bei $2\theta = 38-39^\circ$, so erscheinen bei Cu-K_β zumindest zwei Maxima der drei vorhandenen Reflexe durch ein Minimum getrennt.

Dies wird auch bei analog durchgeführten Messungen mit Cannabidiol deutlich: Die Verbindung Cannabidiol wurde von der Firma Trigal Pharma GmbH zur Verfügung gestellt und sowohl mithilfe einkristall - als auch pulverdiffraktometrischer Methoden untersucht. Durch Einkristallmessungen konnte die bekannte absolute Struktur von Cannabidiol mithilfe von Cu-K_β bestätigt werden^[114]. Die pulverdiffraktometrischen Daten betreffend gibt es wieder eine sehr gute Übereinstimmung der STOE-Daten mit dem simulierten Diffraktogramm in Abbildung 2.113. Die bei Cannabidiol im Vergleich zu Phtalsäure wesentlich

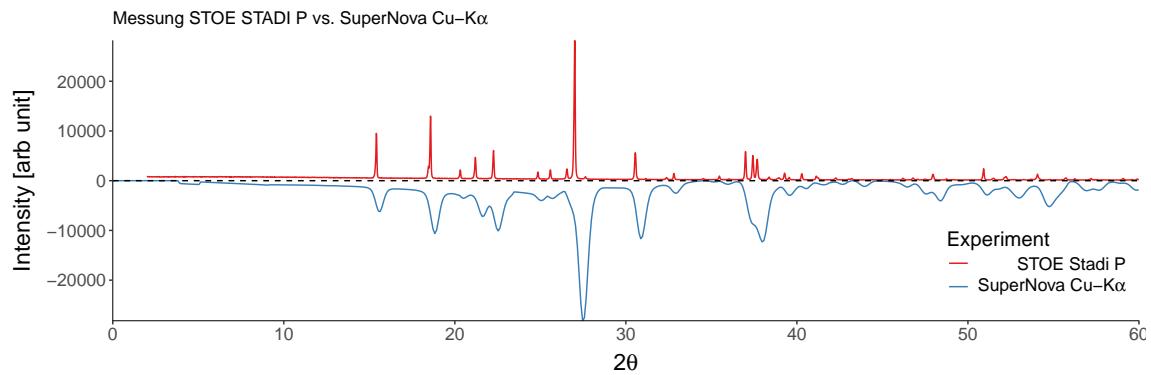


Abbildung 2.111 – Pulverdiffraktogramm Phtalsäure 2

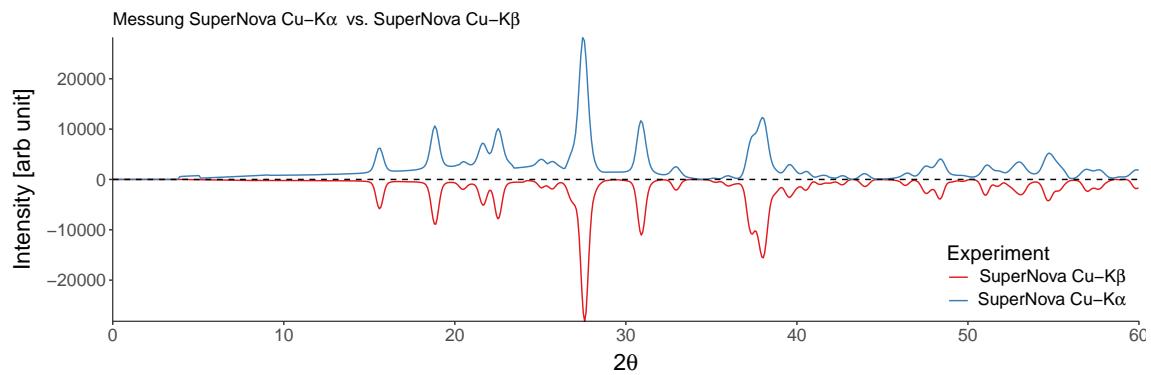


Abbildung 2.112 – Pulverdiffraktogramm Phtalsäure 3

dichter zusammen liegenden Reflexe im Bereich von $2\theta = 10\text{--}30^\circ$ führen bei Cu-K α in Abbildung 2.114 aufgrund der stark verbreiterten Reflexprofile zum Überlagern von Reflexen, gut sichtbar im Bereich von ca. $12\text{--}15^\circ$. Auch der Cu-K β -Datensatz weist gegenüber den mit STOE Stadi P gemessenen Daten stark verbreiterte Reflexprofile auf, im Vergleich mit Cu-K α in Abbildung 2.115 erscheinen diese wieder minimal geringer, auch dies lässt sich im 2θ -Bereich bei ca. $12\text{--}15^\circ$ überprüfen. Trotz der beobachtbaren Unterschiede eignen sich wohl Pulvermessungen auf SuperNova-Diffraktometern aufgrund der sehr breiten Reflexe nur schlecht zur weiteren Analyse von Wellenlängenunterschieden oder auch allgemein zur Strukturbestimmung.

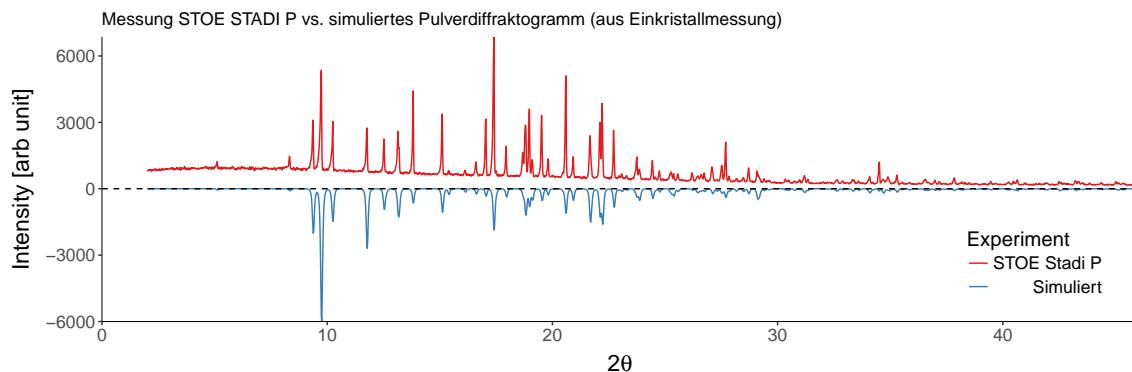


Abbildung 2.113 – Pulverdiffraktogramm Cannabidiol 1

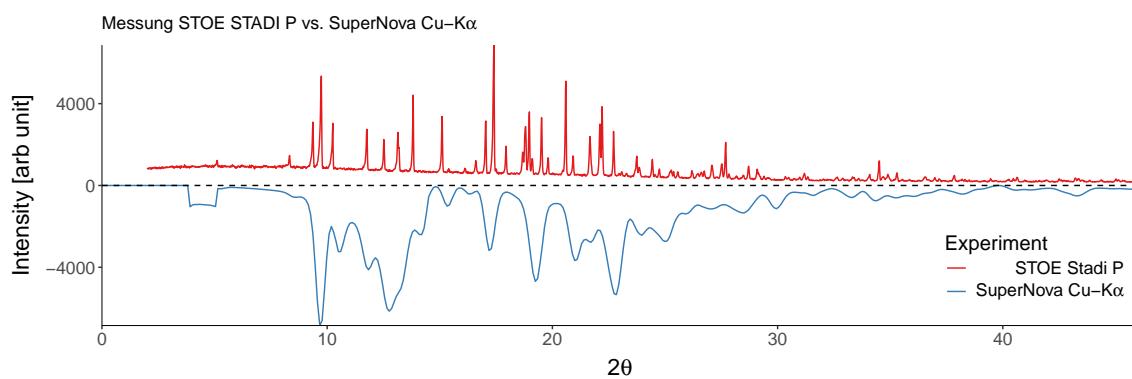


Abbildung 2.114 – Pulverdiffraktogramm Cannabidiol 2

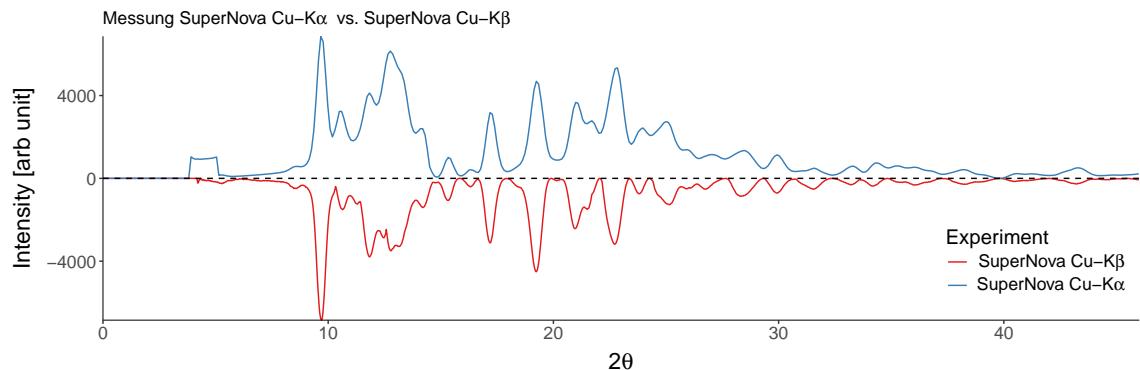


Abbildung 2.115 – Pulverdiffraktogramm Cannabidiol 3

2.5.7 Weitere Anwendungen für Cu- K_{β} -Strahlung

Signifikanzanalyse von Reflexen, „leverage analysis“

Die Unterscheidung von nützlichen und unnützen Daten ist Bestandteil jeder automatisierten Verarbeitung. 1993 beschrieb David et al.^[115] die Rolle verschiedener Datenklassen, bezogen auf Daten, die bei der Verfeinerung einer Struktur benutzt werden. Das Problem, bei nicht normal verteilten Daten Ausreißer zu finden, wurde von Merli 2005^[116] mithilfe der Methode der Signifikanzanalyse angegangen; Parsons et al.^[117] wandten diese Methode 2012 auf Verfeinerungsdaten an: Einer Signifikanzanalyse liegt die Tatsache zugrunde, dass nicht alle Reflexintensitäten und Restraints (zusammen: Beobachtungen) gleichermaßen zum „data fitting“ während der Verfeinerung einer Strukturbestimmung beitragen. Dieser Einfluss oder auch Hebelwirkung einzelner Reflexe kann als „leverage“-Wert bestimmt und analysiert werden. Leverage-Werte besitzen einen Wert zwischen 1 und 0, wobei die jeweilige Beobachtung bei einem Wert von 1 vollständig den eigenen, berechneten Wert bestimmt, aber keinen Einfluss auf die Berechnung anderer Beobachtungen hat. Neben den leverage- werden auch T^2 -Werte berechnet, die angeben, wie wichtig eine Beobachtung für einen speziellen Parameter, wie z.B. den Flack-Parameter, ist. Dadurch können einflussreiche Reflexe und der Auflösungsbereich, in dem sie sich befinden, identifiziert werden. Durch kurze Vormessungen, die die Bestimmung von leverage- und T^2 -Werten erlauben, können möglicherweise in Zukunft Messstrategien zielgenau an die zu bestimmenden Parameter angepasst werden. Bis zum jetzigen Zeitpunkt bieten nur wenige verfügbare Programme leverage-Werte oder die zur Berechnung von leverages nötigen Matrizen als Datenausgabe an. In Parsons et al.^[117] werden die Matrizen in CRYSTALS^[118] mittels Kommandozeile angefordert; mithilfe des Programmes HATTIE können daraus leverage-, T- und T^2 -Werte berechnet werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Programme besitzen noch keine Möglichkeit, leverages oder

T-Werte auszuwerten; sobald diese Möglichkeit in Zukunft geschaffen wird, kann mithilfe von leverages auch der Nutzen für die Strukturlösung bestimmt werden, der sich durch das Messen mit Wellenlängen ergibt, die eine höhere Auflösung erlauben, wie z.B. Cu-K_β, Mo-K_α oder auch Ag-K_α und somit zusätzliche, aber wenig intensive Reflexe erbringen.

Gütefaktor η

In der Analyse von Parsons et al.^[117] wurde der mögliche Vorteil höherer Auflösung anhand der Bestimmung der absoluten Struktur überprüft. Im Zentrum der Analyse stand die Frage, ob die Erwartung, dass Daten in höheren Auflösungsbereichen aufgrund der relativ zu den „normalen“ Streubeiträgen stärker hervortretenden anomalen Streubeiträge einen größeren Einfluss auf die Bestimmung der absoluten Struktur haben. Sie konstatierten, dass vor allem mittelstarke Reflexe in mittleren Auflösungen den größten Einfluss auf die Strukturbestimmung ausüben, da das verringerte Signal-Rauschverhältnis dem Einfluss der erhöhten anomalen Streubeiträge entgegen läuft. Eine andere Analyse von Buchholz et al.^[108] zeigt, dass hochauflösende Daten den Wert der jeweiligen Parameter (klassischer Flack x, Hooft y oder Parsons Flack z) oberhalb von $\sin\theta/\lambda = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $d = 0.83 \text{ \AA}$ signifikant beeinflussen. Um den Einfluss zusätzlicher Faktoren auf die Standardunsicherheit des Flack-Wertes zu quantifizieren, definierten Escudero-Adan et al.^[108] den empirischen Parameter η , in den die Anzahl der Reflexe, der R1-Wert, die Redundanz und der Friedif_{stat}-Wert nach Gleichung 2.25 eingehen.

$$\eta = \frac{R_1}{N^{1/2} \cdot \tan^{-1}(Redun) \cdot (Friedif_{stat})^{3/2}} \times 10^5 \quad (2.25)$$

Der Parameter η wurde laut den Autoren so definiert, dass er als Maß für das Potenzial eines Datensatzes gebraucht werden kann, die absolute Struktur zu bestimmen. Für den Vergleich der η -Werte werden diese durch `Auto_Script_Olex` berechnet. Nach Escudero-Adan et al. gibt es eine positive lineare Korrelation zwischen η und der Standardunsicherheit u_x des klassischen Flack-Wertes. Das Gleiche gilt für die Unsicherheiten von Hooft- und Parsons-Parameter, allerdings ist hier die Korrelation sehr viel schwächer ausgeprägt^[108]. Für Werte von $\eta \leq 2$ sollten die Standardunsicherheiten von y und z unter 0.1 liegen, je niedriger der η -Wert, desto höher ist das Lösungspotential des jeweiligen Datensatzes für die absolute Struktur.

Im Folgenden wurde der η -Parameter mittels des Skripts `Auto_Script_Olex` testweise für die Bestimmung der absoluten Struktur der drei Testkristalle Ylid, Saccharose und Kaliumhydrogentartrat durchgeführt. Aufgrund der vorliegenden Daten wurde der η -Wert mithilfe der Redundanz und des R1 aller Reflexe berechnet, bei Escudero-Adan et al. wur-

den Redundanz und R1-Wert für $I>4\sigma$ verwendet. Außerdem wurde der von **Platon**^[38] ausgegebene Friedif-Wert genutzt. Die generierten Plots enthalten die Werte für Flack aus der Verfeinerung, den berechneten Friedif-Wert und η .

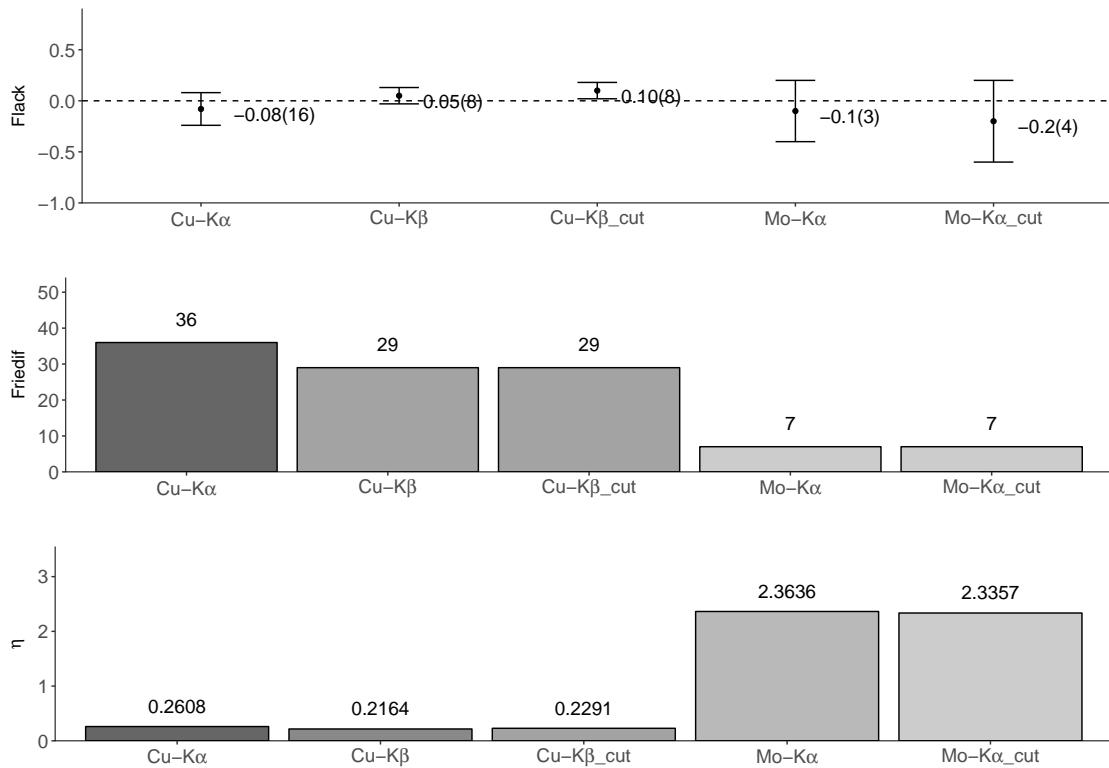


Abbildung 2.116 – Saccharose: Flack, Friedif, η -Parameter

Nimmt man den Parameter η als Maßzahl für das Lösungspotential der absoluten Struktur, dann ergibt sich in Abbildung 2.116 tatsächlich für $Cu-K_{\beta}$ der niedrigste, also beste Wert. Trotz größerem Friedif-Wert liegt der η -Wert für $Cu-K_{\alpha}$ über den beiden $Cu-K_{\beta}$ -Datensätzen. Diese Reihenfolge kann auch bei den Flack- und Flackfehler-Werten beobachtet werden. Bei den beiden $Mo-K_{\alpha}$ -Datensätzen hingegen verschlechtert sich Flack- und Flackfehler-Wert durch das Abschneiden bei 0.80 \AA , der η -Wert zeigt für den abgeschnittenen Datensatz hingegen ein minimal höheres Lösungspotential an. Die η -Werte bei Kaliumhydrogentartrat liegen trotz größerem Friedif-Unterschied wie die Flack- und Flackfehler-Werte in etwa gleichauf, hier kann für den abgeschnittenen $Mo-K_{\alpha}$ -Datensatz mit niedrigem η -Wert auch ein besserer Flack-Wert gefunden werden. Auch die Ylid-Ergebnisse bestätigen die Voraussagen des Parameters η , zumindest für $Cu-K_{\alpha}$ und $-K_{\beta}$ -Daten; die Werte für Flack und dessen Fehler sind für die beiden $Mo-K_{\alpha}$ -Datensätze gleich, trotz größerem Unterschied in η .

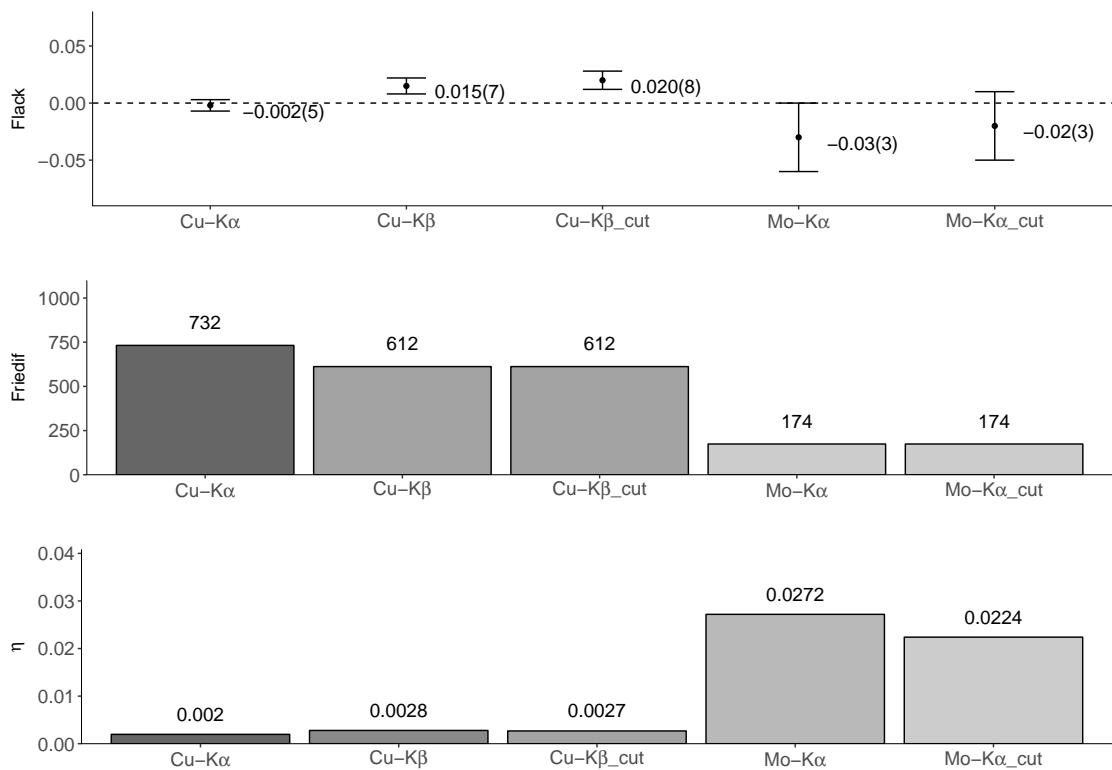


Abbildung 2.117 – Kaliumhydrogenterartrat: Flack, Friedif, η -Parameter

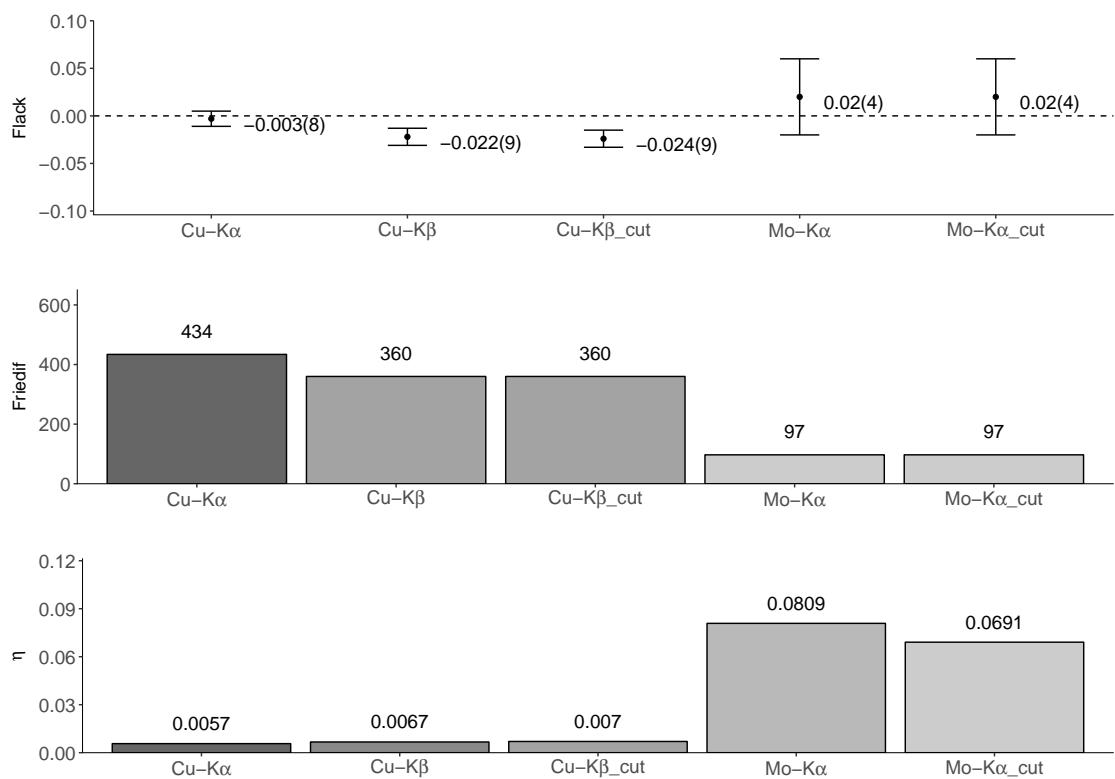


Abbildung 2.118 – Ylid: Flack, Friedif, η -Parameter

Die grobe Voraussage über die Möglichkeit, die absolute Struktur eines Kristalls zu bestimmen, die durch den Friedif-Wert gegeben ist, wird durch das Hinzufügen von Reflexzahlen, Redundanz und R1-Wert bei dem empirischen Parameter η präzisiert. Escudero-Adan et al.^[108] finden für den Zusammenhang zwischen η und dem Flackfehler-Wert u_z eine lineare Korrelation. Um η mit den eigenen Daten zu testen, wurde für die vollständigen und abgeschnittenen Datensets von Ylid, Saccharose und Kaliumhydrogentartrat Abbildung 2.119 analog zu Abbildung 4e in Escudero et al.^[108] erstellt.

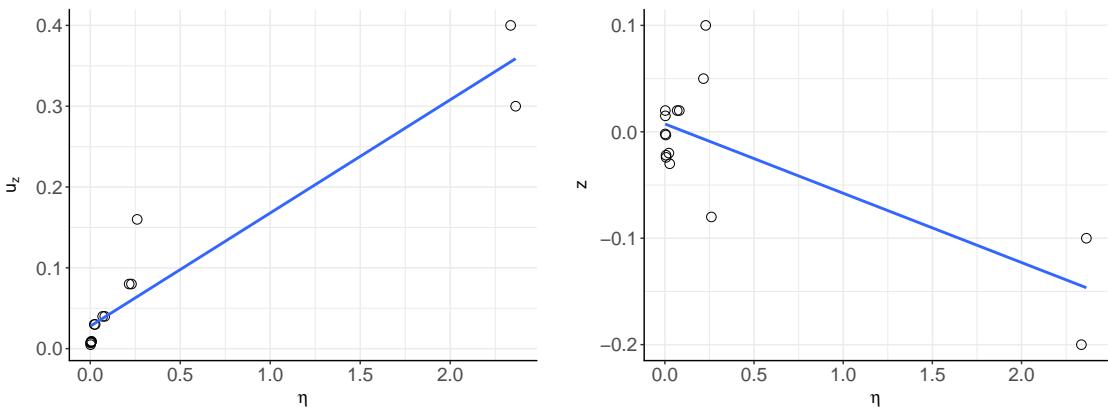


Abbildung 2.119 – η -Parameter versus u_z , z

Die Flack-Werte z scheinen im rechten Teil von Abbildung 2.119 bis auf zwei Datenpunkte gleichmäßig im Bereich von $\eta = 0-0.25$ verteilt zu sein, die eingezeichnete, lineare Regressionsgerade kann daher ignoriert werden. Für die Flack-Fehlerwerte ergibt sich eine deutlichere, lineare Korrelation zwischen η und u_z , allerdings ist auch hier aufgrund der geringen Anzahl von Datenpunkten Aussagekraft begrenzt.

2.6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Unterschiede in der Wechselwirkung zwischen Röntgenphotonen unterschiedlicher Energie und den Elektronen der Atomhüllen zeigen sich in den Eigenschaften bei Röntgendiffraktionsexperimenten. Die theoretisch erwarteten Unterschiede zwischen den Wellenlängen bzgl. Auflösung und Reflexzahlen konnten durch die Vergleichsmessungen in Abschnitt 2.5 bestätigt werden. So liefert Cu- K_{β} bei einem theoretisch erwarteten Plus von 36 % an unabhängigen Reflexen bei den Messungen 33–40.3 % im Vergleich zu Cu- K_{α} . Mo- K_{α} erreicht 53.2 % bis 118.7 % an zusätzlichen Reflexen bei der verwendeten Messstrategie.

Bzgl. der Absorption von Röntgenstrahlen lassen sich grobe Trends erkennen: Mit der Größe der Atome steigt die Wechselwirkung mit der Röntgenstrahlung. Dies resultiert zum einen in erhöhter Absorption, die bei schweren Elementen eine Strukturaufklärung unmöglich machen kann. Zum anderen steigt auch der gebeugte Anteil an Röntgenstrahlung, so dass bei leichten Elementen das schwache Signal möglicherweise durch Rauschen überdeckt wird. Variiert man die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, so zeigt sich ein weiterer Trend: Je kurzwelliger die Strahlung, desto geringer ist die Wechselwirkung der Röntgenphotonen mit dem Probenmaterial. Verkompliziert werden diese Zusammenhänge durch Absorptionskanten, die bei den verwendeten Wellenlängen Cu- K_{α} und Cu- K_{β} nah zusammenliegen. So absorbiert Cu- K_{α} mit zunehmender Atomzahl Z immer etwas stärker, bis bei Co die Absorptionskante erreicht ist und die Absorption stark abfällt. Cu- K_{β} absorbiert stark bis Ni, anschließend fällt die Absorption wie bei Cu- K_{α} stark ab. Da bei Mo- K_{α} bei Cu noch keine Absorptionskante vorhanden ist, wird die Strahlung im Vergleich mit den Cu-Wellenlängen bis zur Absorptionskante bei Zr stärker absorbiert. Ähnliches lässt sich bei den schweren Elementen von Tb, Dy, Ho, Er beobachten: Bis zum Element Tb weist Cu- K_{α} die höchste Absorption auf, diese sinkt bei Erreichen der Absorptionskanten ab. Cu- K_{β} erreicht die Absorptionskante erst bei Tm, der Wert für die Absorption fällt wieder unter den Wert von Cu- K_{α} . Ab Zr verbleibt der μ -Wert von Mo- K_{α} unter den Werten der beiden Kupferwellenlängen.

Als Absorptionsmaß für Verbindungen wird der μ -Wert angegeben, den man sowohl durch die bei der Messung verwendete Software **CrysAlisPro**^[37] erhält, als auch durch **Platon**^[38] gesondert berechnen lassen kann. Beim Vergleich der μ -Werte ergeben sich die in Tabelle 2.3 notierten Unterschiede: Für Cu- K_{α} sind Abweichungen von maximal 1.24 %, für Mo- K_{α} 1.37 % und für Cu- K_{β} maximal 5.19 % festzustellen. Wie vorher beschrieben ist dies wohl darauf zurückzuführen, dass die Werte für Cu- K_{β} durch Interpolation berechnet werden und nicht schon im Programm vorliegen. Wie erwartet weist Cu- K_{α} die höchsten μ -Werte bei den Datensätzen der Testkristalle auf. Im Vergleich dazu liegen die μ -Werte von Cu- K_{β} bei 72-77 %, die Werte von Mo- K_{α} bei 11-79 % des Wertes von Cu- K_{α} . Sind nur Elemente

vor der Absorptionskante bei Cu-K_α enthalten, so ergibt sich bei Mo-K_α der niedrige Wert von 11 %, was bei den Messungen der Testkristalle Ylid, Saccharose und Kaliumhydrogentartrat zu sehen ist. Sind Elemente zwischen Co und Y enthalten, wie bei den Messungen von Strontiumbromid und Kupfersulfat, so erhöht sich der μ -Wert im Verhältnis zum Wert von Cu-K_α . Nach der Absorptionskante von Cu-K_α bei Ho verringern sich die Absorptionswerte zwischen Cu-K_α und Mo-K_α wieder stark. Daher weist die Messung von Bleiacetat bei Mo-K_α auch 51 % des μ -Wertes von Cu-K_α auf. Im Bereich der Elemente von Cu bis Y zeigt Cu-K_β die geringsten Absorptionswerte. Dadurch besitzen manche Elementzusammensetzungen, wie das in dieser Arbeit gemessene Strontiumbromid, bei Cu-K_β eine niedrigere Absorption als Cu-K_α und Mo-K_α .

Leider besteht noch keine praktische Möglichkeit, auch den Beitrag der durch die erhöhte oder verminderte Absorption entstehenden Röntgenfluoreszenz zum Hintergrundrauschen einer Messung zu berechnen, so dass hier nur grob anhand der einzelnen Elemente abgeschätzt werden kann, ob eine Verbindung durch Fluoreszenzstrahlung erhöhtes Rauschen aufweisen sollte.

Trotz der mehrheitlich großen Intensitätsunterschiede bei Messungen von Cu-K_α , Cu-K_β und Mo-K_α sind die Unterschiede in den Signal-Rauschverhältnissen nur moderat ausgeprägt, so dass die vergleichsweise hohe Intensität von Cu-K_α einen im Vergleich nur mäßigen I/σ -Vorteil gegenüber den beiden anderen Wellenlängen erbringt. Somit weisen Cu-K_β und Mo-K_α im Vergleich mit Cu-K_α zwar durch niedrige Intensitäten ein generell schwächeres Signal auf, durch die verminderte Absorption ist dabei gleichzeitig weniger Rauschen festzustellen. Eine Besonderheit bei Cu-K_β gegenüber Mo-K_α zeigt sich in den I/σ -Werten bei höheren Winkeln: Während der Wert bei Mo-K_α stark abfällt, verbleibt der I/σ -Wert bei Cu-K_β bis zur Auflösungsgrenze von 0.72 Å meist auf vergleichsweise hohem Niveau. Dies ist auch bei Cu-K_α bis 0.80 Å zu beobachten.

Der eigentliche Vorteil von Cu-K_β und Mo-K_α -Strahlung - die zusätzliche Auflösung - führt durch das geringere Signal-Rauschverhältnis von Hochwinkelreflexen zu im Vergleich schlechteren R-Werten. Werden die Datensätze abgeschnitten, so sind die R-Werte besser vergleichbar, klammern aber die zusätzliche Information aus, die in den Datensätzen enthalten wäre. Daher werden mehrere Gütefaktoren zur Beurteilung eines Datensatzes begutachtet: Bei dem Vergleich der R-Werte, des Goofs-Werts und der Restelektronendichte weisen die Messungen von Cu-K_β recht ähnliche Werte wie Cu-K_α und die etwas längeren Messungen mit Mo-K_α auf. Möglicherweise werden störende Absorptions-, Fluoreszenz- und andere Effekte in den Messungen durch die automatisierte Verarbeitung mit **CrysAlisPro**^[37] so gut nivelliert, dass sich moderate Unterschiede z.B. in Absorption und Signal-Rauschverhältnis nicht stark in diesen Gütefaktoren niederschlagen.

Deutlichere Unterschiede ergeben sich vor allem in den Fehlerwerten von Flack und Hooft, die - mit der Ausnahme von Strontiumbromid - bei den Kupfermessungen deutlicher geringer ausfallen als bei $Mo-K_{\alpha}$. Durch die mit Absorptionskanten variierenden Atombeiträge zur anomalen Dispersion ergeben sich Vorteile bei Verwendung bestimmter Wellenlängen: Proben mit Elementen von H bis Co liefern bei $Cu-K_{\alpha}$ die höchsten Beiträge anomaler Dispersion, ab Ni fällt der Wert stark ab. $Cu-K_{\beta}$ zeigt hier den höchsten Wert, der danach ebenfalls stark abfällt. Zwischen Cu und Y weist $Mo-K_{\alpha}$ die höchsten Werte auf, wodurch $Mo-K_{\alpha}$ z.B. bei der Messung von Strontiumbromid bessere Werte liefert. Die Unterschiede zwischen $Cu-K_{\alpha}$ und $Cu-K_{\beta}$ erscheinen in den Datensätzen der Testkristalle geringer, als es die Unterschiede des Friedif-Wertes vermuten lassen. Dies lässt sich wohl dadurch begründen, dass die Möglichkeit zur Bestimmung der absoluten Struktur nicht nur rein von den Beiträgen der anomalen Dispersion der jeweiligen Atome bei einer bestimmten Wellenlänge abhängt, sondern auch vom Signal-Rauschverhältnis der Reflexe in zusätzlichen, höheren Auflösungsbereichen. Daher ist es sinnvoll, Parameter wie z.B. den von Escudero et al.^[108] vorgestellten η zu entwickeln und zu verwenden, um aussagekräftige Vergleiche auch zwischen Datensätzen mit unterschiedlicher Auflösung anstellen zu können. Durch die den $Cu-K_{\alpha}$ -Messungen ähnlich guten Werte der $Cu-K_{\beta}$ -Datensätze war es auch möglich, die absolute Struktur der rein organischen Verbindung Cannabidiol mithilfe einer $Cu-K_{\beta}$ -Messung sicher zu bestimmen^[114].

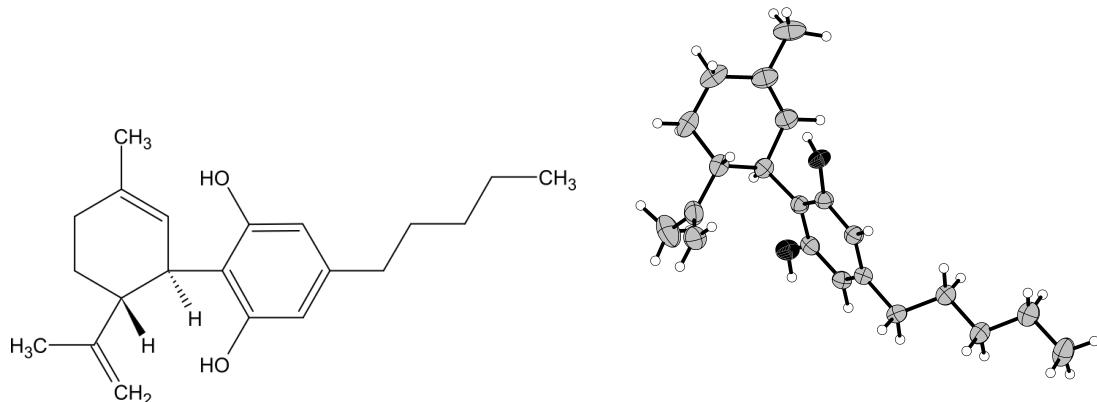


Abbildung 2.120 – Valenzstrichformel und Struktur von Cannabidiol

Die Erhöhung von Reflexanzahl und Auflösung gegenüber $Cu-K_{\alpha}$ bei gleichzeitig im Vergleich zu $Mo-K_{\alpha}$ erhöhtem I/σ in den hohen Auflösungsbereichen bedingen auch die verbesserten Abstands- und Ueq-Fehlerwerte bei der Verwendung von $Cu-K_{\beta}$. Dies ist vor allem dann für Benutzer interessant, wenn bei Messungen mit $Cu-K_{\alpha}$ Probleme wie z.B. Mischbesetzungen oder Fehlordnungen auftreten: Ein Beispiel für einen entscheidenden Einfluss der Wellenlängenwahl ist die Bestimmung der Struktur von Verbindung 4 bei Marquardt

et al.^[119]: In dieser Struktur besitzen die kettenförmigen Anionen $\text{H}_2\text{P}-\text{BH}_2-\text{AsH}_2$ keinen Kontakt zu den in 18-Krone-6 komplexierten Na^+ -Alkalimetallionen; aufgrund der in Folge niedrigen Kation-Anion-Wechselwirkungen ließen sich Fehlordnungen bei den Kronenethern und den an die Alkalimetallionen koordinierten THF-Lösungsmittelmolekülen feststellen. Diese sind in Abbildung 2.121 dargestellt.

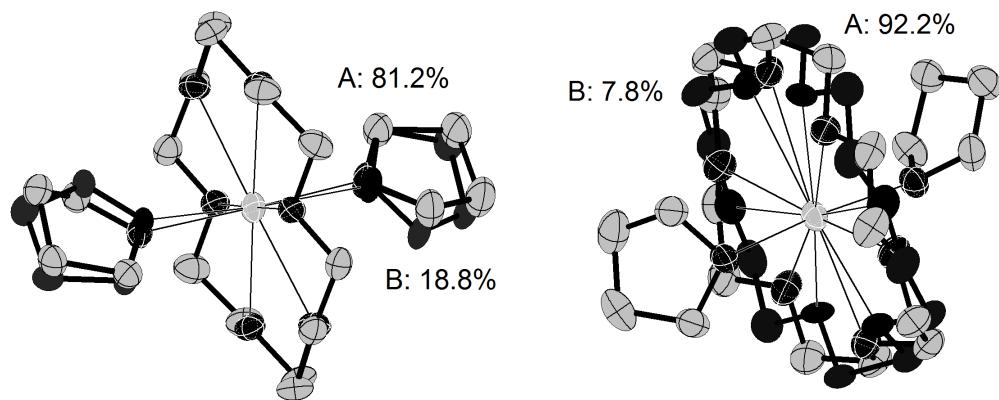


Abbildung 2.121 – Fehlgeordnete 18-Krone6-Komplexe in Verbindung 4^[119], niedriger besetzter Anteil B ist dunkel eingefärbt

Die invertierten Positionen von P und As liegen bei den vier in der Struktur unabhängig vorliegenden Anionen in unterschiedlicher Besetzung vor und sind, wie in Abbildung 2.122 dargestellt, ebenfalls fehlgeordnet, was das Finden von H-Atomen in der Differenzelektronenkarte erschwerte. Die fehlgeordnete Anionenteilstruktur mit der geringsten Besetzung konnte bei Cu-K_α nicht aufgelöst werden, dies wurde erst durch die verbesserte Auflösung und die höhere Reflexzahl einer Messung mit Cu-K_β ermöglicht.

Möglicherweise bieten Cu-K_β -Messungen außerdem weitere Vorteile bei Verwendung der „Hirshfeld atom refinement“-Methode^[120], die vor kurzem auch in **0lex2**^[65] implementiert wurde. Diese Methode stellt passgenaue asphärische Streufaktoren bereit, die durch quantenchemische „ab initio“-Berechnungen nach dem Schema von Hirshfeld^[121] erzeugt werden. Dadurch soll es möglich werden, aus Datensätzen, gemessen auf Einkristallröntgendiffraktometern, Strukturmodelle mit ähnlicher Präzision bei Wasserstoffbindungsängen wie bei Neutronendiffraktionsexperimenten zu gewinnen. Um diese Methode anwenden zu können, werden bei Capelli et al.^[120] Datensätze mit einer Auflösung bis 0.65 Å vorausgesetzt; Woinska et al.^[122] testeten die Methode bei organischen Verbindungen mit Auflösungen von 0.6, 0.7 und 0.8 Å und konnten 93 % aller Datensätze erfolgreich verfeinern. Die Präzision und Richtigkeit der Verfeinerung bei niedrigster und höchster Auflösung erschienen gleichwertig, nur die Wahrscheinlichkeit für Wasserstoffatome als NPD verfeinert zu werden stieg mit abnehmender Auflösung von 4 % über 5 % auf 9 %. Durch die erhöhte Maximalauflösung bieten

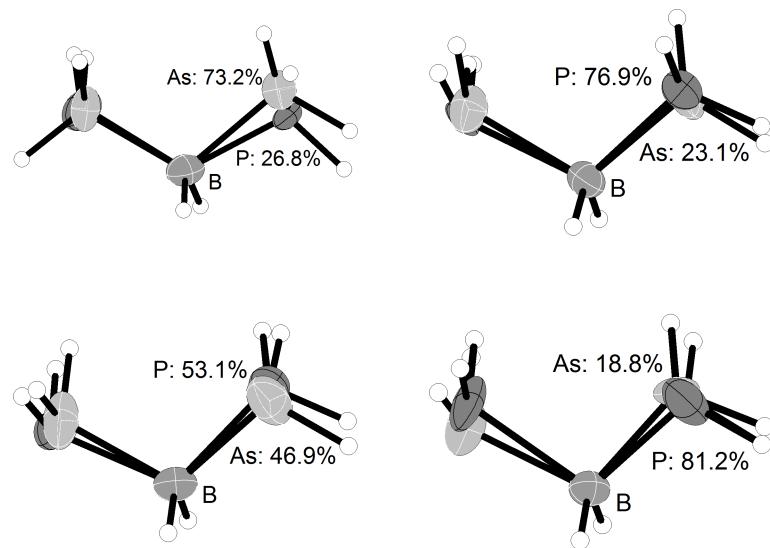


Abbildung 2.122 – Anionenteilstruktur von Verbindung 4^[119], die jeweilige Besetzung ist in Prozenten angegeben

sich daher möglicherweise Vorteile bei der Verwendung von $Cu-K_{\beta}$ gegenüber $Cu-K_{\alpha}$. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass sogar Wasserstoffatome nahe an Ru- oder Pt-Atomen im Prinzip präzise und richtig lokalisiert werden können, allerdings bereit die Verarbeitung von schwereren Elementen als Argon bei der Verfeinerung potentiell Probleme^[122].

Eine gezielte Auswahl der Wellenlängen zur Messung wird also besonders dann interessant, wenn bei Messungen spezielle Probleme auftreten, die durch verringerte Absorption und/oder erhöhte Auflösung vermindert werden können; sei es, dass z.B. bei einer Messung mit einer bestimmten Wellenlänge die Absorption einer Probe so stark ist, dass kein verwertbarer Datensatz erhalten werden kann, oder dass bei einer Messung Fehlordnungen/-Mischbesetzungen nicht aufgelöst oder die absolute Struktur nicht mit absoluter Sicherheit bestimmt werden kann. $Cu-K_{\beta}$ erweist sich im Vergleich mit $Cu-K_{\alpha}$ als mögliche alternative Standardmesswellenlänge, die leichte Vorteile durch die erhöhte Auflösung bei gleichzeitig etwas verringertem Signal-Rauschverhältnis mit sich bringt. Im Vergleich zu $Mo-K_{\alpha}$ liefert $Cu-K_{\beta}$ bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen bis zur maximalen Auflösung höhere Intensitäten und I/σ bei gleichzeitig verringrigerter Experimentdauer. $Cu-K_{\beta}$ liefert daher mehr Auflösung bei moderaten Signal-Rauschverhältnissen in mit $Cu-K_{\alpha}$ -Messungen vergleichbarer Zeit. Für einen detaillierten Vergleich mit $Mo-K_{\alpha}$ sollten Messungen idealerweise auf einem Diffraktometer mit 2 Röntgenquellen (wie z.B. einem XtaLAB Synergy-DW von Rigaku Oxford Diffraction) durchgeführt werden, so dass zwischen den Wellenlängen

automatisch gewechselt werden kann. Dies hätte den zusätzlichen Vorteil, dass der Kristall während des Wechsels gekühlt gehalten werden kann. Alternativ könnten Röntgenröhre und Optik eines Diffraktometers gewechselt bzw. bei bis auf den Detektor baugleichen Maschinen der Detektor getauscht werden. Letztere Variante wurde getestet, konnte aber aufgrund von Umbauschwierigkeiten in dieser Arbeit nicht realisiert werden. Aufgrund der Unterschiede, die sich messtechnisch bei Experimenten mit Cu-K_β und Mo-K_α ergeben, wie z.B. zwei unterschiedlichen Winkelbereichen bei Cu-K_β im Gegensatz zu nur einem Winkelbereich bei Mo-K_α , im Gegenzug dafür geringere Reflexintensitäten bei Mo-K_α bei gleicher Belichtungsdauer, empfiehlt es sich, die Messstrategien an die Erfordernisse eines realen Experimentators anzugeleichen (wie z.B. Gesamtdauer eines Experimentes bei Mindestwerten für I/σ und Redundanz), so dass die Unterschiede, die gefunden werden, auch für den tatsächlichen Messbetrieb relevant sind.

3 Chemie heteroatomarer Zinn-Bismut-Anionen

Kapitelübersicht

3.1 Apparative und analytische Methoden	153
3.2 Synthesemethoden	155
3.3 Diskussion und Ergebnisse	157

3.1 Apparative und analytische Methoden

3.1.1 Schutzgas-/Vakuumanlage

Um luft- und feuchtigkeitsempfindliche Stoffe vor Einflüssen der Umgebungsluft zu schützen wurden Techniken für inertes Arbeiten angewandt. Für Feststoffe wurde eine Glovebox „Labmaster MB 130 G“ (Firma MBraun, Garching) verwendet, die mit Argon (Reinheit 99.998 %, Firma Linde Gas) betrieben wurde.

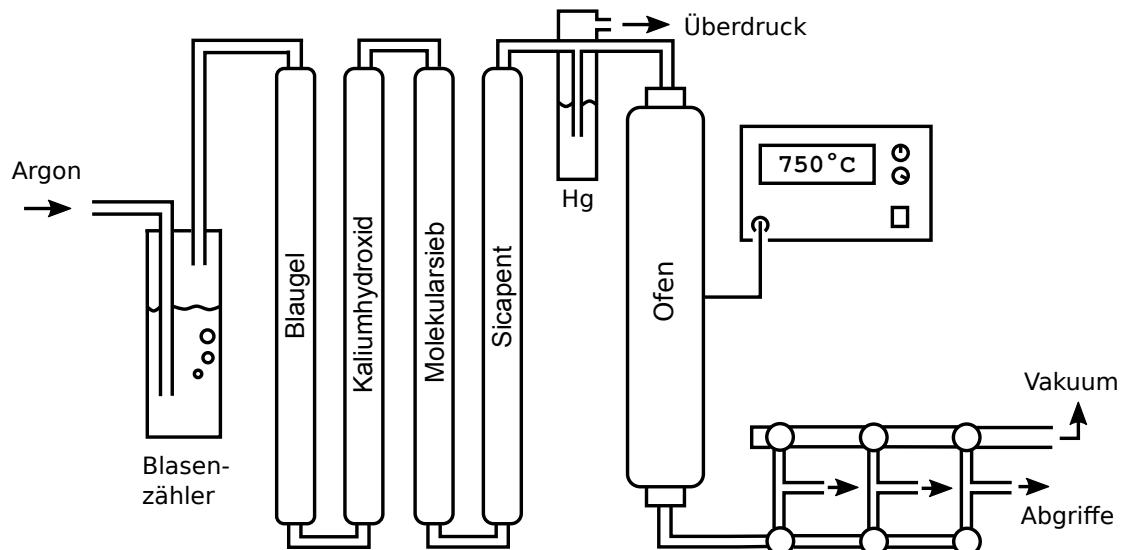


Abbildung 3.1 – Schutzgasapparatur

Eine kombinierte Schutzgas- und Vakuumanlage wurde zum Ausheizen der verwendeten Schlenkgefäße verwendet. Das Ausheizen der Glasgefäße umfasste ein dreimaliges Erwärmen mit Bunsenbrenner unter dynamischem Feinvakuum mit zwischenzeitlichem Fluten mit Argon an den Abgriffen der Anlage. Das hierbei verwendete Argongas (Reinheit 99.996 %, Firma Linde Gas) wurde zur Reinigung durch eine Sorptionsstrecke bestehend aus Blaugel (Firma VWR International), KOH-Plättchen (Firma VWR International), Molekularsieb (3 Å, Korngröße 2 mm, Firma Riedel-de-Haën) und Sicapent®(Phosphorpentoxid auf Trägermaterial mit Indikator, Firma VWR International). Zuletzt überströmte das Argon Titanbrocken, die mithilfe eines Röhrenofens auf ca. 650-750 °C aufgeheizt wurden, was letzte Sauerstoff- und Stickstoffspuren beseitigen sollte. Ein Quecksilberüberdruckventil verhinderte den Aufbau zu hohen Drucks in der Anlage.

Nach dem Befüllen der Schlenkgefäße mit Feststoffen in der Glovebox wurde Ammoniak in die Schlenkgefäße einkondensiert. Hierzu wurde zunächst in einer speziellen Ammoniakanlage Ammoniak aus einer Gasflasche (Reinheit 99.999 %, Firma Linde Gas) in eine mit einer Trockeneis-Ethanolkältemischung auf -78 °C gekühlte Kühlzelle kondensiert. Zum Entfernen letzter Feuchtigkeitsspuren war diese zusätzlich mit Natrium oder Kalium gefüllt. Sobald die Schlenkgefäße an die Schutzgasanlage angeschlossen waren und durch eine Kältemischung gekühlt wurden, konnte die Kältemischung unter der Kühlzelle entfernt werden. Dadurch war ein kontrolliertes Einkondensieren in die Schlenkgefäße möglich, ein in der Anlage potentiell auftretender Ammoniaküberdruck wurde durch ein Quecksilberüberdruckventil ausgeglichen.

3.1.2 Probengewinnung

Zur Gewinnung der Kristalle für den chemischen Teil dieser Arbeit wurden diese aus den vorbereiteten Schlenkgefäßen in einen mit Galden 230 befüllten und durch Stickstoffstrom gekühlten Objektträger mit Mulde überführt. Zum Fischen der Kristalle wurden Kunststoff-Loops der Firma MiTeGen, die auf Pins montiert waren, verwendet. Die selektierten Kristalle wurden anschließend in flüssigem Stickstoff bis zum Goniometerkopf transportiert und auf diesem befestigt.

3.1.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Messung der kristallographischen Daten erfolgte auf der in Tabelle 2.7 enthaltenen Nova(0) mit Molybdänquelle. Datenreduktion, -integration und numerische Absorptionskorrektur erfolgte mit CrysAlisPro^{[37][37]}, die Strukturlösung und -verfeinerung wurde in der graphischen Benutzeroberfläche Olex2^{[65][65]} mittels ShelXT^[104] bzw. ShelXL^[105] durchgeführt. Die Validierung der Strukturen wurde mit Platon^[38] bzw. dem Programm checkcif

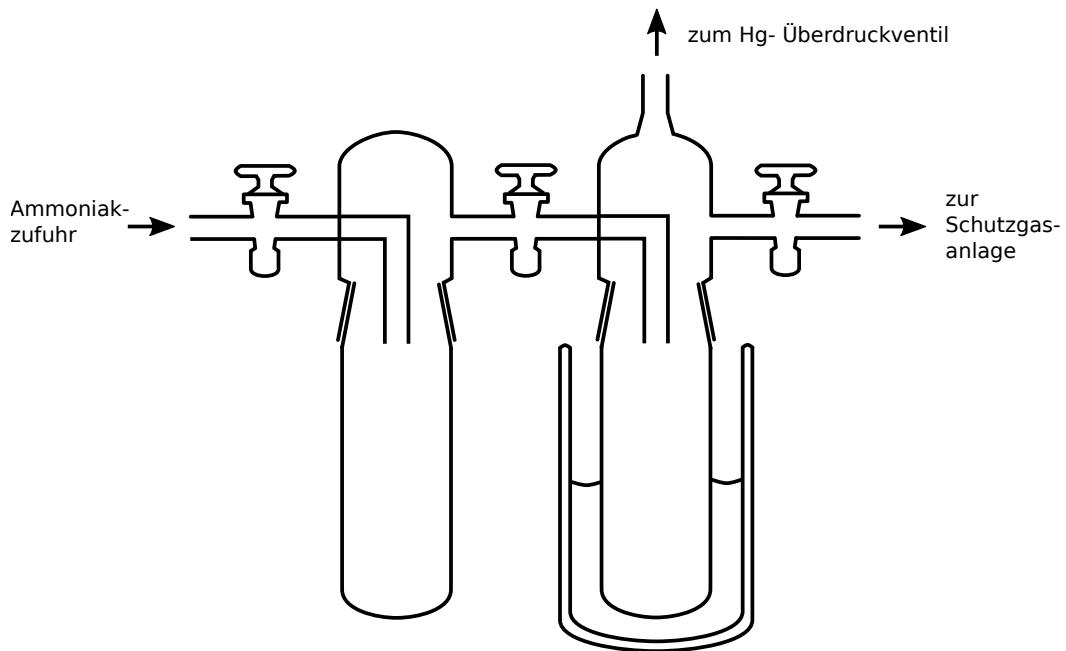
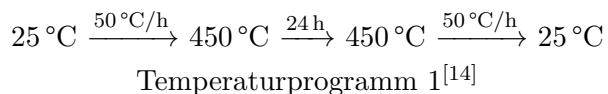


Abbildung 3.2 – Ammoniakanlage

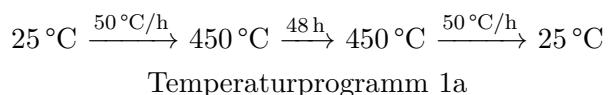
der IUCr durchgeführt. Abbildungen der Strukturen wurden mit **Diamond** angefertigt; als Standardeinstellung wurden Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit verwendet.

3.2 Synthesemethoden

3.2.1 Synthese der festen Edukte



Die festen Edukte wurden mithilfe eines leicht modifizierten Temperaturprogramms 1 nach Friedrich^[14] hergestellt: Zunächst wurden Duranampullen mit den Elementen in den stöchiometrischen Verhältnissen der Phasen $ASnBi$ (mit $A = Li, Na, K, Rb, Cs$), $NaSnBi_3$, $KSnBi_3$, $RbSnBi_3$, $CsSnBi_3$, $NaRbSn_2Bi_2$ und $CsKSn_2Bi_2$ gefüllt, meist wurden um die 5-7 mmol des jeweiligen Festkörpers hergestellt. Die Duranampullen wurden anschließend unter Argon abgeschmolzen und mit dem modifizierten Temperaturprogramm 1a erhitzt. Im Vergleich zu Temperaturprogramm 1 konnten die so erhaltenen, etwas spröder erscheinenden Feststoffe später besser aus der Duranampulle gewonnen werden.



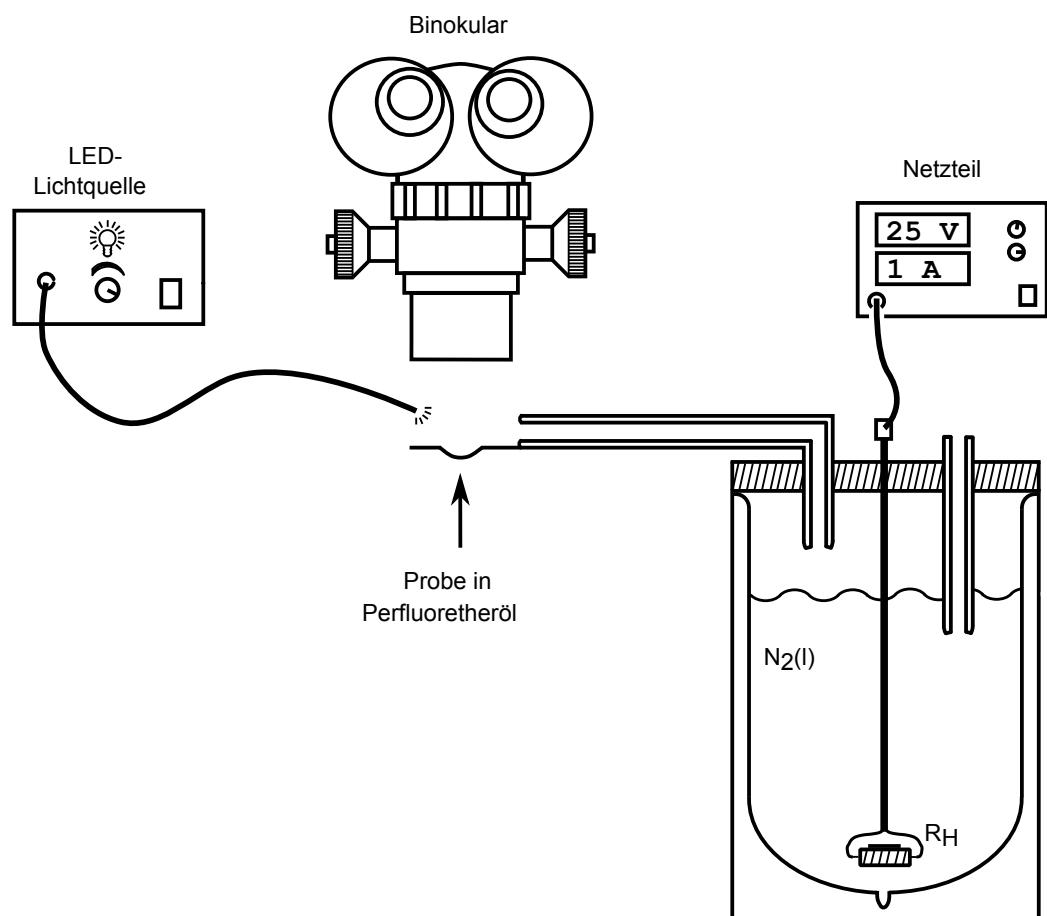


Abbildung 3.3 – Apparatur zur Kristallsuche

3.2.2 Umsetzungen in flüssigem Ammoniak

Bei allen aufgeführten Ansätzen wurden die jeweiligen Edukte in einer Glovebox unter Argon abgewogen, in ein vorher ausgeheiztes Schlenkgefäß gefüllt und anschließend an der Ammoniakanlage mit ca. 10 ml flüssigem Ammoniak versetzt. Die so präparierten Schlenkgefäße wurden bei -37 °C in einer Gefriertruhe zur Kristallisation gelagert.

3.3 Diskussion und Ergebnisse

3.3.1 Zinnbismutid-Festkörperphasen

Ternäre Alkalimetall-Zinn-Bismutphasen wurden bis vor Kurzem kaum systematisch untersucht. Eine Ausnahme stellt die Arbeit zum Schmelzpunkt von NaSnBi-Phasen von Kassner und Youngdahl^[123] dar, die jedoch keine röntgenografische Charakterisierung enthält. Weitere Untersuchungen wurden von Böttinger et al.^[124] zur Phase AgSnBi und von Vassilev^[125] zur Phase TiSnBi durchgeführt. Eine systematische Untersuchung findet sich bei Friedrich 2016^[14]; sie synthetisierte und charakterisierte ternäre Festkörperphasen der Zusammensetzung ASnBi ($A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$). Zur Darstellung der Phasen wurden 3 verschiedene Synthesewege genutzt: Ein Hochtemperatursyntheseweg nach Corbett et al.^[15] bei 975 °C für 72h, ein Niedertemperatursyntheseweg bei 450 °C für 24h mit Aufheiz-/Abkühlzeiten von 50 °C/h^[14] und ein schrittweises Zusammenschmelzen des Alkalimetalls mit elementarem Zinn und Bismut mittels Bunsenbrenner, wie bei Lips et al.^[16] beschrieben. Die entstandenen Produkte der nominalen Zusammensetzung ASnBi wurden anschließend pulverdiffraktometrisch, Raman- Massen- und NMR-spektroskopisch untersucht; dabei konnten keine oder nicht nachweisbare Mengen an heteroatomaren Zinnbismutiden festgestellt werden^[14]. Bislang konnten die Strukturen nur dreier ternärer Alkalimetall-Zinn-Bismutphasen mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden: 1992 wurde die eindimensional unendliche, gefaltete [SnBi]-Kette in der Phase K₂SnBi beschrieben, 1993 die aus kantenverknüpften [SnBi₄]-Tetraedern aufgebaute Struktur in K₁₀[Sn₂Bi₆], beides von Asbrand und Eisenmann^[126,127]. 1998 folgte die Beschreibung einer Clathratstruktur von K₆Sn₂₃Bi₂^[128] durch Fässler et al. In dieser Arbeit wurden zwei weitere, zu der Verbindung von Fässler isostrukturelle ternäre Alkalimetall-Zinn-Bismutphasen identifiziert.

Tabelle 3.1 – Einwaagen der erhaltenen Verbindungen

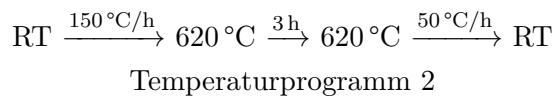
Verbindung/Element	m/mg	n/mmol
Rb₆Sn₂₃Bi₂		
NaRbSn ₂ Bi ₂	96	0.11
Dicyclohexano-[18]Krone-6	93	0.25
Cs₆Sn₂₃Bi₂		
CsKSn ₂ Bi ₂	104	0.12
Dicyclohexano-[18]Krone-6	93	0.25
[Rb@18K6]₂[Sn₂Bi₂] · 5 NH₃		
RbSnBi	103	0.25
Zn(Ph) ₂	50	0.23
[2.2.2]crypt	4	0.1
[18]Krone-6	165	0.62
K@[2.2.2]crypt]₃[Sn₃Bi₅]_{0.1}[Bi₇]_{0.9} · 6.5 NH₃		
KSnBi	92	0.25
K ₂ Ni(CN) ₄	6	0.02
[2.2.2]crypt	2	0.005
[18]Krone-6	6	0.02
[Cs@18K6]₃Cs[Ni@Sn₉] · 3 NH₃		
CsSnBi	115	0.25
Ni(COD) ₂	5	0.02
[2.2.2]crypt	2	0.005
[18]Krone-6	180	0.68
[Cs,K][Pt(CN)₄]		
CsSnBi	115	0.25
K ₂ Pt(CN) ₄	10	0.09
K	1	0.02
[2.2.2]crypt	2	0.005
[18]Krone-6	6	0.02
[K@18K6]₂[C₁₄H₁₀]₃ · NH₃		
KSnBi	45	0.12
[K(dme) ₂][Co(anth) ₂] ¹	103	0.17
[18]Krone-6	3	0.01
Cs[C₁₄H₁₀] · 2 NH₃		
CsSnBi	57	0.12
[K(dme) ₂][Co(anth) ₂] ¹	103	0.17
[18]Krone-6	3	0.01

¹ hergestellt und freundlicherweise überlassen von AK Wolf

Rb₆Sn₂₃Bi₂(1)

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung Rb₆Sn₂₃Bi₂ konnte durch Extraktion des quartären Edukts der Zusammensetzung NaRbSn₂Bi₂ dargestellt werden. Die Einwaagen sind Tabelle 3.1 zu entnehmen. Die isostrukturelle Kaliumspezies der hier beschriebenen Struktur wurde von Fässler et al.^[128] durch Einwaage in eine Niobampulle und anschließender Behandlung mit dem angegebenen Temperaturprogramm 2 erhalten, das metallisch glänzende und spröde Produkt wurde mittels Pulverdiffraktometrie als phasenrein ermittelt.



Die Herstellung von NaRbSn₂Bi₂ ist in Unterabschnitt 3.2.1 beschrieben. Schon aufgrund der stöchiometrischen Zusammensetzung von NaRbSn₂Bi₂ lässt sich schließen, dass die erhaltene Verbindung Rb₆Sn₂₃Bi₂ neben anderen Verbindungen im Festkörper vorliegen muss. Das Pulverdiffraktogramm des eingesetzten Edukts in Abbildung 3.4 oben weist kaum gemeinsame Reflexe mit dem aus Einkristalldaten simulierten Reinphasenspektrum in Abbildung 3.4 unten auf. Die Pulvermessungen der Edukte für die Verbindungen (1) und (2) wurden von Herrn Dr. Marc Schlosser durchgeführt.

Wie bei Friedrich^[14] beschrieben, bestehen die auf diese Weise hergestellten SnBi-Ausgangsstoffe aus einem Gemisch unterschiedlichster Phasen; bei einer Zusammensetzung des Edukts aus den Elementen Rb, Sn und Bi konnte bei Friedrich neben elementarem Sn nur RbBi₂ nachgewiesen werden, das sich im Pulverdiffraktogramm des verwendeten Edukts NaRbSn₂Bi₂ als einer der Hauptbestandteile nachweisen lässt. Daher ist davon auszugehen, dass die neu gefundene Verbindung Rb₆Sn₂₃Bi₂ einem kristallinen Anteil des Edukts entspricht, der sich – im Gegensatz zu dem Großteil des restlichen Festkörpers – nicht in flüssigem Ammoniak löst und daher im Schlenk bei der Kristallsuche gefunden werden konnte. Auch Fässler et al.^[128] konnten beobachten, dass sich die binäre Phase K₆Sn₂₅ unter Bildung einer rot gefärbten Lösung löst, wohingegen dies bei K₆Sn₂₃Bi₂ selbst nach längerer Zeit und unter Ultraschallbehandlung kaum zu beobachten ist. In Tabelle 3.2 sind die Daten der Kristallmessung, Strukturlösung und -verfeinerung enthalten. Aufgrund der sehr hohen Absorption der Verbindung mit $\mu=27.4\text{ mm}^{-1}$ wurde neben der standardmäßig angewandten numerischen Absorptionskorrektur in den erweiterten Einstellungen die A- und B-Faktorverfeinerung mit den Standardeinstellungen verwendet und bei der empirischen Absorptionskorrektur die Anzahl der ungeraden Parameter auf 5 gestellt. Auf diese Weise ließ sich die Struktur zunächst mit ShelXT in der Raumgruppe P4₃32 lösen, was nach einer Verfeinerung mit

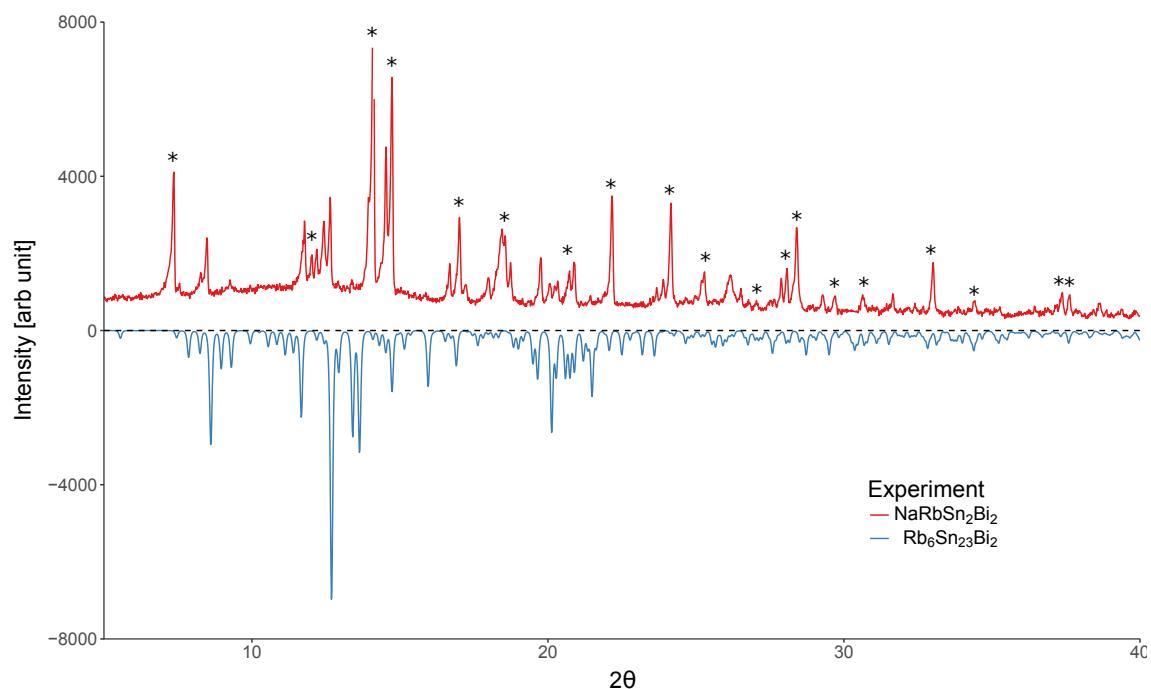


Abbildung 3.4 – Vergleich Pulverdiffraktogramme des Edukts $\text{NaRbSn}_2\text{Bi}_2$ mit dem simulierten Diffraktogramm von $\text{Rb}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$; die Reflexe, die sich RbBi_2 zuordnen lassen, sind mit * markiert

ShelXL allerdings zu einem Flack-Wert von 0.963(8), $R_1 = 5.06\%$ und $wR_2 = 12.20\%$ führte. Eine anschließende Lösung und Verfeinerung der Struktur mit ShelXT und ShelXL in der enantiomeren Raumgruppe $P4_132$ verbesserte den Flack-Parameter auf -0.019(8), R_1 auf 2.87% und wR_2 auf 6.99%. Die Position Sn5/Bi wurde mit Splitpositionen verfeinert, wodurch sich leichte Unterschiede in den Bindungslängen von Sn5 und Bi5 zu anderen Atomen ergeben. Der erhöhte Wert der Restelektronendichte $\Delta\rho$ lässt sich auf Restelektronendichte in der Nähe der Kationen Rb2 und Rb3 zurückführen. Rb3 weist, analog zu K3 in $K_6Sn_{23}Bi_2$ und dem entsprechenden Bariumatom in $Ba_6In_4Ge_{21}$, ein stark verzerrtes Auslenkungselipsoid mit benachbarter Restelektronendichte auf. Wird Rb3 aufgesplittet, so lässt sich der R_1 -Wert geringfügig verbessern, wobei die Kationen dann extrem verzerrte Auslenkungselipsoide aufweisen bzw. als NPDs dargestellt werden. Diese Besetzungsfehlordnung ist offenbar durch die Beweglichkeit von Rb3 in der Struktur der Verbindung zu begründen, wie im Folgenden erläutert. Im Abstand von ca. 2 Å zu Rb2 befindet sich ebenfalls erhöhte Elektronendichte, die durch Splitpositionen modelliert werden kann, wobei das gesplittete Atom wieder extrem verzerrte Schwingungselipsoide aufweist. Aus diesen Gründen wurde darauf verzichtet, die Kationen Rb2 und Rb3 in Splitpositionen zu verfeinern. Zieht man die hohe Absorption mit einer Transmission von 1.5-6% in einer Struktur aus Schwermetallatomen in Betracht, so erscheint es wahrscheinlich, dass die restliche Elektronendichte ein Artefakt der Absorption und Absorptionskorrektur darstellt.

Tabelle 3.2 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (1)

Kristallografische Daten			
Summenformel	$Rb_6Sn_{23}Bi_2$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	3660.65
Kristallsystem	kubisch	Raumgruppe	$P4_132$ (Nr. 213)
Elementarzelle	$a = 16.37431(15)$ Å	$\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$	
Volumen [Å ³]	4390.24(12)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	4, 5.538
μ [mm ⁻¹]	27.400	$F(000)$	6152.0
Kristallgröße [mm]	0.393 × 0.231 × 0.191	Kristallfarbe	metallisch glänzend
Temperatur [K]	123.01	Messgerät	ROD Super Nova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	6.094 – 57.36
hkl -Bereich	$-21 \leq h \leq 21$ $-21 \leq k \leq 21$ $-22 \leq l \leq 21$		
Refl. all / indep.	39540 / 1899	R_{int}	10.32 %
Daten / Restr. / Par.	1899 / 6 / 58	Compl.	99 %
R_1, wR_2 [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	2.87 %, 6.99 %	GooF S	1.080
R_1, wR_2 (alle Daten)	2.97 %, 7.03 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	2.24 / -3.46
Flack-Parameter	-0.019(8)		

Strukturbeschreibung

Die Verbindung $\text{Rb}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$ kristallisiert in der durch die Verbindung $\text{Ba}_6\text{In}_4\text{Ge}_{21}$ ^[129] bekannten Clathrat-Struktur des Typs cP124 und zeigt sich somit isostrukturell zu der von Fässler et al.^[128] beschriebenen Verbindung $\text{K}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$ ^[128]: Das Clathrat wird durch pentagonale Dodekaeder aufgebaut, die ein 3-dimensionales Netzwerk bilden. Der Aufbau dieser pentagonalen Dodekaeder (kurz: pdod) ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Alle Ecken eines pdods sind –mit Ausnahme der Position Sn5/Bi5– mit Sn-Atomen besetzt; die Position Sn5/Bi5 konnte durch Splitten zu 1/3 Bi-Atomen und 2/3 Sn-Atomen besetzt werden, wobei die Atome fast exakt an derselben Stelle sitzen.

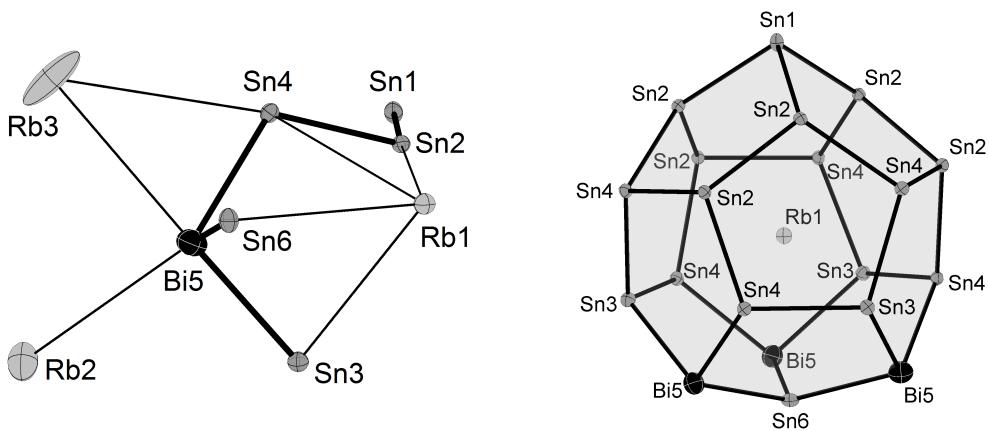


Abbildung 3.5 – links: Asymmetrische Einheit von $\text{Rb}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$; rechts: Pentagonale Dodekaeder-Einheit pdod; zur besseren Übersicht ist für die Splitposition Sn5/Bi5 nur Bi5 dargestellt

Die wichtigsten interatomaren Abstände sind in Tabelle 3.3 notiert. Um die Abstände der neuen Verbindung mit den bereits bekannten Verbindungen problemlos vergleichen zu können, wurden diese mit den Abständen von $\text{K}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$ und K_6Sn_{25} in ein bei Fässler et al.^[128] verwendetes Schema gebracht. Die unterschiedlichen Zellparameter und -volumina werden in Abschnitt 3.3.1 diskutiert.

Betrachtet man die Bindungen innerhalb eines pdods, so lässt sich $\text{Rb}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$ analog zu $\text{K}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$ nach dem Zintl-Klemm-Busmann-Konzept als $[\text{Rb}^+)_6[3\text{b-Bi}]_2[(3\text{b-Sn})^-]_6[4\text{b-Sn}]_{17}$ beschreiben (vgl. Fässler et al.^[128]): Die Lagen Sn1 und Sn5 sind dreibindig, während die Lagen Sn2, Sn3, Sn4 und Sn6 vierbindig sind. In der asymmetrischen Einheit wird aufgrund der speziellen Lagen der Kationen die eine vorhandene positive Ladung ($\text{Rb}_1 = 0.333 + \text{Rb}_2 = 0.166 + \text{Rb}_3 = 0.5$) durch die reine Besetzung der Lage Sn1 mit Sn und die Mischbesetzung der Lage Sn5/Bi ausgeglichen ($\text{Sn}_1 = 0.333 + \text{Sn}_5 = 0.666$). Die Länge der Sn-Sn-Bindungen im Gerüst liegt im erwarteten Bereich von 2.83-2.91 Å. Die pdods

Tabelle 3.3 – Ausgewählte interatomare Abstände/Å

	Rb ₆ Sn ₂₃ Bi ₂	K ₆ Sn ₂₃ Bi ₂	K ₆ Sn ₂₅		Rb ₆ Sn ₂₃ Bi ₂	K ₆ Sn ₂₃ Bi ₂	K ₆ Sn ₂₅
Sn1-Sn2	2.8776(10)	2,879(1)	2,841(3)	Sn6-Sn6	2.861(3)	2,847(3)	2,794(1)
A3	3.9151(14)	3,884(5)	3,92(1)	Sn5	2.912(5)	2,8958(9)	2,860(4)
A2	4.4091(5)	4,357(2)	4,393(5)	A1	3.831(2)	3,776(6)	3,79(2)
A1	4.5103(8)	4,559(6)	4,45(2)	A3	4.589(3)	4,584(8)	4,48(3)
Sn2-Sn4	2.8512(11)	2,866(1)	2,799(3)	A1-Sn6	3.831(2)	3,776(6)	3,79(2)
Sn4	2.8273(11)	2,864(1)	2,839(3)	Sn4	3.8117(10)	3,793(2)	3,765(6)
Sn2	2.8665(15)	2,863(2)	2,853(5)	Sn2	3.8947(17)	3,886(5)	3,87(1)
Sn1	2.8776(10)	2,879(1)	2,841(3)	Sn3	3.8987(9)	3,906(2)	3,885(6)
A1	3.8947(17)	3,886(5)	3,87(1)	Sn4	4.0100(10)	4,002(2)	3,962(6)
A1	4.0083(10)	4,009(2)	3,963(6)	Sn2	4.0083(10)	4,009(2)	3,989(6)
A3	4.061(2)	4,049(8)	4,11(1)	Sn5	4.254(6)	3,7317(9)	4,21(1)
A3	4.1210(14)	4,092(4)	4,11(2)	Sn1	4.5103(8)	4,559(6)	4,45(2)
Sn3-Sn4	2.8678(10)	2,866(1)	2,853(3)	A2-Sn5	3.768(6)	3,7318(9)	3,728(3)
Sn5	2.872(5)	2,871(1)	2,837(4)	Sn1	4.4091(5)	4,357(2)	4,393(5)
A1	3.8987(9)	3,906(2)	3,885(6)	Sn3	4.8016(12)	4,718(1)	4,698(4)
A3	4.7480(9)	4,707(3)	4,652(8)	A3-Sn5	3.736(5)	3,679(5)	3,62(2)
A2	4.8016(12)	4,718(1)	4,698(4)	Sn1	3.9151(14)	3,884(5)	3,93(1)
Sn4-Sn2	2.8274(11)	2,826(1)	2,799(3)	Sn2	4.061(2)	4,049(8)	4,11(2)
Sn3	2.8677(10)	2,866(1)	2,853(4)	Sn4	4.1456(9)	4,100(2)	4,058(6)
Sn5	2.891(5)	2,888(1)	2,858(4)	Sn4	4.3634(17)	4,359(5)	4,39(2)
A1	3.8116(10)	3,793(2)	3,765(6)	Sn6	4.589(3)	4,584(8)	4,46(2)
A1	4.0100(10)	4,002(2)	3,989(6)	Sn3	4.7480(9)	4,707(3)	4,652(7)
A3	4.1456(9)	4,100(2)	4,058(5)	Sn5	4.795(5)	4,789(2)	4,791(5)
A3	4.3634(17)	4,359(5)	4,39(2)	Sn5	5.000(5)	4,995(6)	4,88(2)
Sn5-Sn3	2.872(5)	2,871(1)	2,837(4)				
Sn6	2.912(5)	2,8958(9)	2,860(4)				
A3	3.736(5)	3,679(5)	3,62(2)				
A2	3.768(6)	3,7318(9)	3,728(3)				
A1	4.254(6)	4,246(5)	4,21(1)				
A3	4.795(5)	4,748(2)	4,791(5)				
Bi5-Sn3	2.852(8)			Bi5-A2	3.813(8)		
Sn6	2.876(8)			A3	3.759(8)		
Sn4	2.879(8)			A3	4.818(8)		
A1	4.205(9)			A3	4.992(8)		

Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Tabelle der Tabelle 3 in Fässler et al.^[128] angeglichen

teilen sich jeweils 3 Flächen mit anderen pdods und sind mittels einer weiteren Bindung an Sn6-Sn6 an ein viertes pdod angeschlossen, im Zentrum jedes pdods findet sich ein Alkalimetallion Rb1.

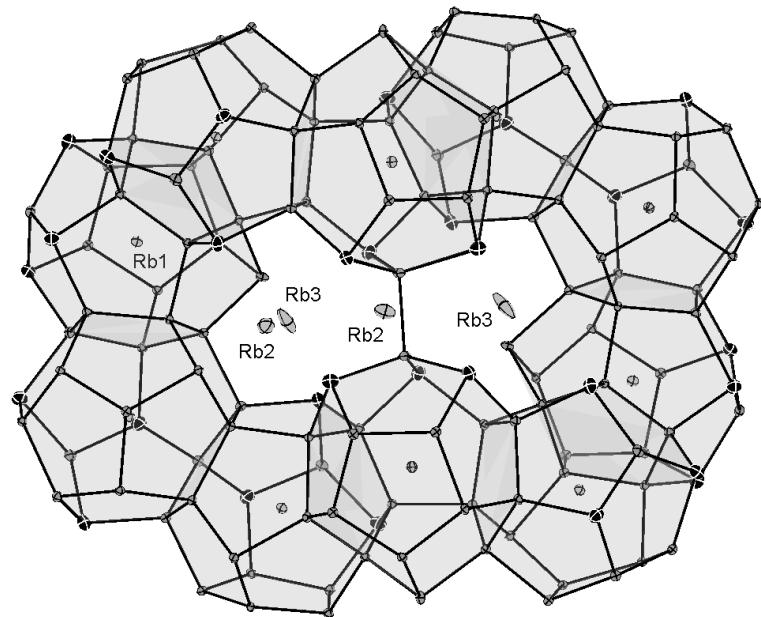


Abbildung 3.6 – Ausschnitt aus dem 3-dimensionalen pdod-Netzwerk

Das Netzwerk aus pdod-Käfigen ist in ein offenes Kanalnetzwerk eingebettet. Die beiden Alkalimetallionen Rb2 und Rb3 reihen sich im offenen Kanalnetz perlschnurartig aneinander. In Abbildung 3.7 ist zu sehen, dass Rb2 verzerrt oktaedrisch durch Sn5/Bi1 Atome koordiniert ist, während sich Rb3 in einem Kanal zwischen den pdods befindet. Durch die wahrscheinlich schwächeren Wechselwirkungen von Rb3 mit seinen umgebenden pdod-Käfigatomen ist die Position des Kations über ein größeres Volumen verteilt, wie an dem Ellipsoid des Ions und der restlichen Elektronendichte in der Nähe zu sehen ist.

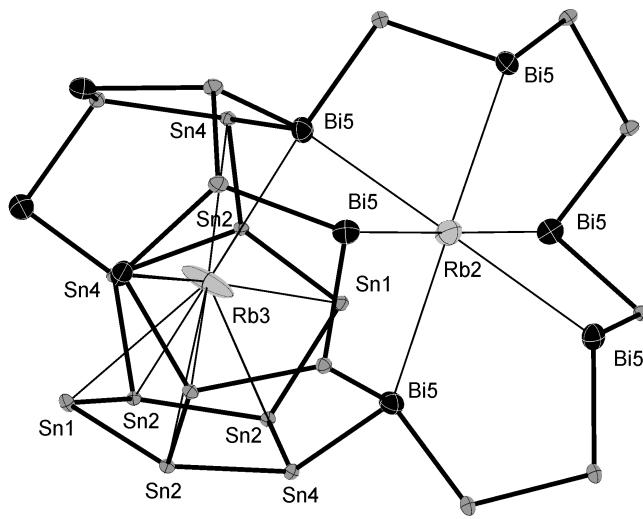


Abbildung 3.7 – Koordination von Rb₂ und Rb₃; zur besseren Übersicht ist für die Splitposition Sn₅/Bi₅ nur Bi₅ dargestellt

Cs₆Sn₂₃Bi₂(2)

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung Cs₆Sn₂₃Bi₂ wurde Extraktion des quartären Edukts CsKSn₂Bi₂ erhalten. Die Einwaagen sind Tabelle 3.1 zu entnehmen; CsKSn₂Bi₂ wurde wie in Unterabschnitt 3.2.1 beschrieben dargestellt. Auch eine Pulverprobe dieses Edukts wurde röntgendiffraktometrisch untersucht, mit dem gleichen Ergebnis wie bei Rb₆Sn₂₃Bi₂: Cs₆Sn₂₃Bi₂ liegt in so geringer Konzentration im Festkörper vor, dass die Verbindung im Phasengemisch nicht nachgewiesen werden kann, stattdessen konnte ein Mischkristall aus KBi₂ und CsBi₂ nachgewiesen werden, dessen Reflexe, wie nach der Vegard'schen Regel^[38] zu erwarten, zwischen den Reflexen der beiden reinen Verbindungen positioniert sind.

Bei der Verbindung Cs₆Sn₂₃Bi₂ wurde aufgrund hohen Absorption von $\mu=25.276 \text{ mm}^{-1}$ neben der standardmäßig angewandten numerischen Absorptionskorrektur in den erweiterten Einstellungen die A- und B-Faktorverfeinerung mit den Standardeinstellungen verwendet und bei der empirischen Absorptionskorrektur die Anzahl der ungeraden Parameter auf 5 gestellt. Trotzdem verursacht die enorme Absorption in der Position Sn5/Bi die Darstellung als „non positive definite“ (NPD), ein Test auf Verzwillingung mit **Platon**^[38] TwinRotMat verlief negativ. Auch eine Lösung in der Raumgruppe P4₃32 veränderte die Auslenkungsfaktoren an der Position nicht, erzeugte aber einen Flack-Wert nahe 1. Die Lösung der Struktur erfolgte daher analog zu Rb₆Sn₂₃Bi₂ in der Raumgruppe P4₁32. Die

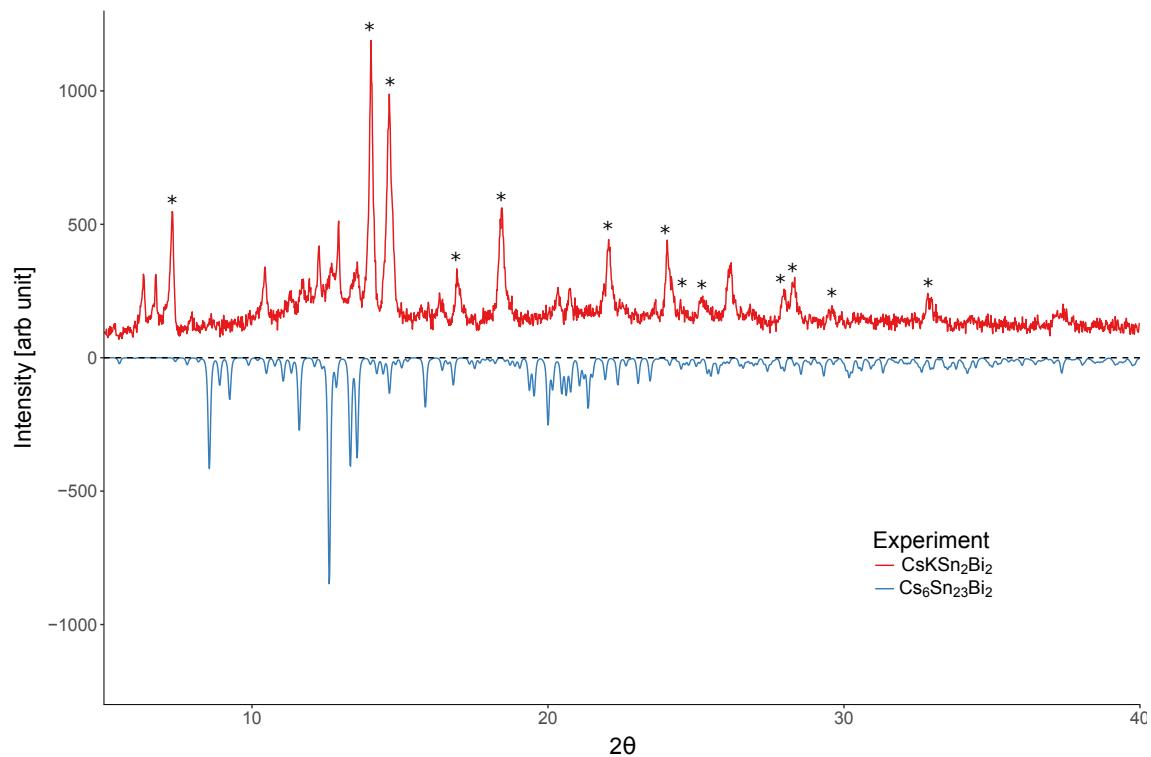


Abbildung 3.8 – Vergleich Pulverdiffraktogramme des Edukts $\text{CsKSn}_2\text{Bi}_2$ mit dem simulierten Diffraktogramm von $\text{Cs}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$; die Reflexe, die sich der Mischphase aus KBi_2 und CsBi_2 zuordnen lassen, sind mit * markiert

absolute Struktur konnte hier mit einem Wert für den Flack-Parameter von 0.018(8) bestimmt werden; Einzeldaten der Kristallmessung, Strukturlösung und -verfeinerung sind Tabelle 3.4 zu entnehmen. Eine Modellierung der Mischbesetzung an der Position Sn5/Bi5 mit dem Befehl EXYZ führte zur Ausbildung von NPDs, erst ein Splitten der Position mit 2/3 Sn und 1/3 Bi ermöglichte eine anisotrope Verfeinerung.

Tabelle 3.4 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (2)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{Cs}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	3945.29
Kristallsystem	kubisch	Raumgruppe	P4 ₁ 32 (Nr. 213)
Elementarzelle	$a = 16.46338(12) \text{ \AA}$	$\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	4462.28(5)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	4, 5.873
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	25.276	$F(000)$	6584.0
Kristallgröße [mm]	$0.36 \times 0.249 \times 0.121$	Kristallfarbe	metallisch glänzend
Temperatur [K]	123.00	Messgerät	ROD Super Nova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} [\text{\AA}]$	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	6.062 – 57.338
hkl -Bereich	$-21 \leq h \leq 22$ $-19 \leq k \leq 16$ $-21 \leq l \leq 21$		
Refl. all / indep.	17649 / 1933	R_{int}	3.36 %
Daten / Restr. / Par.	1933 / 6 / 59	Compl.	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	2.34 %, 5.06 %	GooF S	1.202
R_1, wR_2 (alle Daten)	2.38 %, 5.08 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	1.24 / -1.73
Flack-Parameter	0.018(8)		

Strukturbeschreibung

$\text{Cs}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$ verhält sich isostrukturell zu den in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Verbindungen $\text{Rb}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$ und $\text{K}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$. Vergleicht man die Gitterkonstanten und Volumina der Elementarzellen dieser 3 Clathrate, so steigen diese mit der Größe des Kations an, siehe Tabelle 3.5.

Tabelle 3.5 – Gitterkonstanten und Volumina

Verbindung	Gitterkonstanten a,b,c in \AA	Volumen [\AA^3]
$\text{K}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$	16.300(2)	4330.7(9)
$\text{Rb}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$	16.37431(15)	4390.24(12)
$\text{Cs}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$	16.46338(12)	4462.28(5)

Tabelle 3.6 – Ausgewählte interatomare Abstände/Å

	$\text{Cs}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$	$\text{Rb}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$	$\text{K}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$		$\text{Cs}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$	$\text{Rb}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$	$\text{K}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$
Sn1-Sn2	2.8828(9)	2.8776(10)	2,879(1)	Sn6-Sn6	2.894(2)	2.861(3)	2,847(3)
A3	3.9669(7)	3.9151(14)	3,884(5)	Sn5	2.936(7)	2.912(5)	2,8958(9)
A2	4.4104(11)	4.4091(5)	4,357(2)	A1	3.9021(16)	3.831(2)	3,776(6)
A1	4.4982(12)	4.5103(8)	4,559(6)	A3	4.5558(5)	4.589(3)	4,584(8)
Sn2-Sn4	2.8539(9)	2.8512(11)	2,866(1)	A1-Sn6	3.9021(16)	3.831(2)	3,776(6)
Sn4	2.8312(9)	2.8273(11)	2,864(1)	Sn4	3.8356(8)	3.8117(10)	3,793(2)
Sn2	2.8756(13)	2.8665(15)	2,863(2)	Sn2	3.8985(10)	3.8947(17)	3,886(5)
Sn1	2.8828(9)	2.8776(10)	2,879(1)	Sn3	3.8885(7)	3.8987(9)	3,906(2)
A1	3.8985(10)	3.8947(17)	3,886(5)	Sn4	4.0072(8)	4.0100(10)	4,002(2)
A1	4.0266(8)	4.0083(10)	4,009(2)	Sn2	3.8985(10)	4.0083(10)	4,009(2)
A3	4.0970(13)	4.061(2)	4,049(8)	Sn5	4.280(7)	4.254(6)	3,7317(9)
A3	4.1755(9)	4.1210(14)	4,092(4)	Sn1	4.4982(12)	4.5103(8)	4,559(6)
Sn3-Sn4	2.8712(9)	2.8678(10)	2,866(1)	A2-Sn5	3.809(7)	3.768(6)	3,7318(9)
Sn5	2.884(7)	2.872(5)	2,871(1)	Sn1	4.4104(11)	4.4091(5)	4,357(2)
A1	3.8885(7)	3.8987(9)	3,906(2)	Sn3	4.9127(9)	4.8016(12)	4,718(1)
A3	4.7892(6)	4.7480(9)	4,707(3)	A3-Sn5	3.771(7)	3.736(5)	3,679(5)
A2	4.9127(9)	4.8016(12)	4,718(1)	Sn1	3.9669(7)	3.9151(14)	3,884(5)
Sn4-Sn2	2.8312(9)	2.8274(11)	2,826(1)	Sn2	4.0970(13)	4.061(2)	4,049(8)
Sn3	2.8712(9)	2.8677(10)	2,866(1)	Sn4	4.2110(7)	4.1456(9)	4,100(2)
Sn5	2.904(7)	2.891(5)	2,888(1)	Sn4	4.3866(10)	4.3634(17)	4,359(5)
A1	3.8356(8)	3.8116(10)	3,793(2)	Sn6	4.5558(5)	4.589(3)	4,584(8)
A1	4.0072(8)	4.0100(10)	4,002(2)	Sn3	4.7892(6)	4.7480(9)	4,707(3)
A3	4.2110(7)	4.1456(9)	4,100(2)	Sn5	4.807(7)	4.795(5)	4,789(2)
A3	4.3866(10)	4.3634(17)	4,359(5)	Sn5	4.977(7)	5.000(5)	4,995(6)
Sn5-Sn3	2.884(7)	2.872(5)	2,871(1)				
Sn6	2.936(7)	2.912(5)	2,8958(9)				
A3	3.771(7)	3.736(5)	3,679(5)				
A2	3.809(7)	3.768(6)	3,7318(9)				
A1	4.280(7)	4.254(6)	4,246(5)				
A3	4.807(7)	4.795(5)	4,748(2)				
Bi5-Sn3	2.827(7)	2.852(8)		Bi5-A2	3.895(8)	3.813(8)	
Sn6	2.887(8)	2.876(8)		A3	3.830(7)	3.759(8)	
Sn4	2.871(7)	2.879(8)		A3	4.829(7)	4.818(8)	
A1	4.180(8)	4.205(9)		A3	4.972(7)	4.992(8)	

Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Tabelle der Tabelle 3 in Fässler et al.^[128] angeglichen

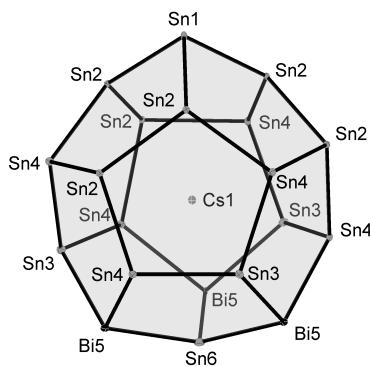


Abbildung 3.9 – Pentagonale Dodekaedereinheit von (2)

Die wichtigsten interatomaren Abstände sind in Tabelle 3.6 notiert. Auch hier befinden sich die Sn-Sn-Abstände im erwarteten Bereich von 2.82-2.91 Å. Um abzuschätzen, an welcher Stelle sich die Struktur weitert, wurde in Gleichung 3.1 der Radius der Umkugel eines pdods berechnet, auf dem alle Atome bzw. Ecken des Dodekaeders liegen. Da die pentagonalen Dodekaeder der Struktur keine idealen Dodekaeder mit gleichlangen Kanten sind, wurde aus der Häufigkeit und der Länge der Sn-Sn/Bi-Bindungen ein Mittelwert der Bindungslängen \bar{d} berechnet; der Mittelwert für die Position Sn5/Bi wurde aus den Längen der Bindungen und der Besetzung berechnet. Dieser Mittelwert wurde dann zur Berechnung des Umkreisradius verwendet, der –abzüglich der van-der-Waals-Radien von Sn bzw. Bi – als Restradius r_{rest} mit dem Ionenradius des jeweiligen Kations verglichen werden konnte. Die jeweiligen Fehler wurden nach der Größtfehlermethode berechnet, die Ergebnisse sind auf 3 Dezimalstellen gerundet:

$$r_U = \frac{a}{4} \cdot \sqrt{3} \cdot (1 + \sqrt{5}) \quad (3.1)$$

$$r_U(K_6Sn_{23}Bi_6) = 4.016(1) \text{ Å für } \bar{d}(\text{Sn-Sn/Bi}) = 2.866(1); r_{rest} = 1.861 \text{ Å} \quad (3.2)$$

$$r_U(Rb_6Sn_{23}Bi_6) = 4.016(3) \text{ Å für } \bar{d}(\text{Sn-Sn/Bi}) = 2.866(2); r_{rest} = 1.861 \text{ Å} \quad (3.3)$$

$$r_U(Cs_6Sn_{23}Bi_6) = 4.024(4) \text{ Å für } \bar{d}(\text{Sn-Sn/Bi}) = 2.872(3); r_{rest} = 1.869 \text{ Å} \quad (3.4)$$

Nach dieser Berechnungsmethode unterscheiden sich die mittleren Sn-Sn/Bi-Bindungslängen und somit auch der auf drei Dezimalstellen gerundete Umkugelradius r_U zwischen $K_6Sn_{23}Bi_6$, $Rb_6Sn_{23}Bi_6$ und $Cs_6Sn_{23}Bi_6$ kaum. Subtrahiert man von r_U den Wert $r_{vdW} = 2.155 \text{ Å}$ für den mittleren van-der-Waals-Radius^[131] eines Atoms an einer Dodekaederecke ($17 \times \text{Sn} = 2.17 \text{ Å} + 3 \times \text{Bi} = 2.07 \text{ Å}$), so erhält man eine Abschätzung über den Restradius r_{rest} , der für ein Atom/Ion im Käfiginneren zur Verfügung steht. Auch der Restradius ist bei allen

drei Verbindungen annähernd gleich und größer als die Radien der enthaltenen Ionen^[132] $r(K^+)=1.51 \text{ \AA}$, $r(Rb^+)=1.61 \text{ \AA}$ und $r(Cs^+)=1.74 \text{ \AA}$). Diese Ergebnisse sind natürlich nur Annäherungen, da die pdods keine idealen Dodekaeder darstellen. Nach Fässler et al.^[128] ermöglicht ihre Verzerrung erst das Vorhandensein einer Translationssymmetrie und somit die Ausbildung dieser speziellen Struktur. Schenkt man der Modellrechnung Glauben, so lässt sich feststellen, dass die pdod-Einheiten bei allen drei Kationen nahezu unverändert vorliegen. Eine ähnliche Analyse kann für die A2-Position durchgeführt werden: Dieses wird durch 6 Rb5-Positionen verzerrt oktaedrisch koordiniert; nimmt man den Oktaeder als regelmäßigen Oktaeder an, dann kann als Umkugelradius direkt der Abstand A2-Sn5 verwendet werden, die van-der-Waals-Abstände der Eckatome teilen sich auf 1/3 Bi und 2/3 Sn auf, daher beträgt $r_{vdW} = 2.136 \text{ \AA}$.

$$r_U(K_6Sn_{23}Bi_6) = 3.731(1) \text{ \AA}; r_{rest} = 1.595 \text{ \AA} \quad (3.5)$$

$$r_U(Rb_6Sn_{23}Bi_6) = 3.783(7) \text{ \AA}; r_{rest} = 1.646 \text{ \AA} \quad (3.6)$$

$$r_U(Cs_6Sn_{23}Bi_6) = 3.838(7) \text{ \AA}; r_{rest} = 1.701 \text{ \AA} \quad (3.7)$$

Die Berechnung zeigt, dass der Restradius r_{rest} mit der Größe des Kations jeweils um ca. 0.05 Å leicht ansteigt, d.h. die Struktur weitet sich durch das größere Kation an A2 auf. Das letzte Alkalimetallkation A3 befindet sich im Inneren eines Kanals, der durch Fünfcke der pdods gebildet wird. Laut Tabelle 3.6 weiten sich alle Abstände in der Reihenfolge Cs>Rb>K von A3 zu pdod-Atomen auf, mit Ausnahme der Abstände A3-Sn6 und A3-Sn5. Die Größe der Kationen bestimmt daher wohl die Größe der Lücken und Tunnel in der Struktur, wobei das 3-dimensionale pdod-Netzwerk nahezu unverändert beibehalten wird.

Die Eigenschaft, Gerüste mit unterschiedlich großen Hohlräumen zu bilden, ist von Clathraten bekannt: Bei den Gas-Hydraten verbreitete Typen sind z.B. Typ I, der aus pentagonalen Dodekaedern und gestützten, hexagonalen Trapezoeder-Käfigen besteht oder Typ II, der sich aus pentagonalen Dodekaedern und Hexadecaeder-Käfigen zusammensetzt^[133].

3.3.2 Zinn-Bismut-Verbindungen

[Rb@18K6]₂[Sn₂Bi₂]· 5 NH₃(3)

Das Anion [Sn₂Bi₂]²⁻ wurde 1982 in der Verbindung [K@2.2.2]crypt]₂[Sn₂Bi₂]·en als eines der ersten heteroatomaren Zintlionen von Corbett et al.^[15] röntgenografisch beschrieben. Zur Synthese dieser Verbindung konnten sowohl ein Phasengemisch aus KSn₂ und K₃Bi₂ als auch die ternäre Phase mit der nominalen Zusammensetzung KSnBi verwendet werden. 2011 gelang es der Arbeitsgruppe Dehnen^[16] ebenfalls durch Extraktion von KSnBi mit Ethylendiamin, die Verbindung [K@18Krone-6]₂[Sn₂Bi₂] zu identifizieren. Diese Reihe an Verbindungen mit dem Anion [Sn₂Bi₂]²⁻ wurde von Friedrich 2016^[14] um 9 Verbindungen stark erweitert. Im Vergleich mit der in dieser Arbeit beschriebenen Struktur sind vor allem die Verbindungen [K@18Krone-6]₂[Sn₂Bi₂]· 2 NH₃ und [Rb@18Krone-6]₂[Sn₂Bi₂]· 7 NH₃ von Friedrich^[14] hervorzuheben: Diese besitzen neben dem Anion [Sn₂Bi₂]²⁻ eine ähnliche Zusammensetzung wie die zu beschreibende Verbindung (3), unterscheiden sich aber durch die jeweils unterschiedliche Anordnung und Bindungssituation von Kation, Anion und Ammoniakmolekülen in ihren Zellparametern.

Tabelle 3.7 – Zellparameter von Verbindungen mit [Sn₂Bi₂]²⁻

Verbindung	Raumgruppe	a	b	c	α, β, γ	Vol.
[K@18K6] ₂ – [Sn ₂ Bi ₂]	F23	20.8776(15)	20.8776(15)	20.8776(15)	90°	9100.0
[K@18K6] ₂ – [Sn ₂ Bi ₂]· 2 NH ₃	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	10.408	14.499	27.679	90°	4176.8
[Rb@18K6] ₂ – [Sn ₂ Bi ₂]· 7 NH ₃	Pn	14.4392(7)	10.7785(6)	16.1610(8)	90°, 90.111(4)°, 90°	2515.2

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung [Rb@18K6]₂[Sn₂Bi₂]· 5 NH₃ konnte in Form schwarzer Kristalle durch Extraktion der Festphase RbSnBi mit flüssigem Ammoniak in Gegenwart von [18]Krone-6 erhalten werden. Die Einwaagen sind Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Eine Übersicht über die aus Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung gewonnenen Einzeldaten ist in Tabelle 3.8 zu finden. Bei freier Verfeinerung besetzen die Bi-Atome ihre Positionen jeweils nur zu 95%, d.h. es ist ein geringer Mischbesetzungsanteil mit Sn zu vermuten, allerdings verschlechterte eine Verfeinerung mit EXYZ die Gütefaktoren, so dass die Sn/Bi-Besetzungen auf jeweils 100 % fixiert wurden.

Tabelle 3.8 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (3)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{24}H_{63}Bi_2N_5O_{12}Rb_2Sn_2$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	1440.07
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Elementarzelle	$a = 8.87522(17)$ Å $b = 33.7249(5)$ Å $c = 14.9891(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 91.3356(16)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [Å ³]	4485.24(13)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	4, 2.133
μ [mm ⁻¹]	11.126	$F(000)$	2712.0
Kristallgröße [mm]	$0.286 \times 0.083 \times 0.076$	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.01	Messgerät	ROD Super Nova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	5.908 – 54.206
hkl -Bereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-43 \leq k \leq 43$ $-19 \leq l \leq 19$		
Refl. all / indep.	50410 / 9805	R_{int}	3.79 %
Daten / Restr. / Par.	9805 / 0 / 429	Compl.	99 %
$R_1, wR_2[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	3.54 %, 7.33 %	Goof S	1.100
R_1, wR_2 (alle Daten)	4.70 %, 7.71 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	1.69 / –1.63

Strukturbeschreibung

Die Abstände der Atome im Sn_2Bi_2 -Tetraeder liegen im Vergleich zu den bekannten Werten^[14–16] im erwarteten Bereich: Die homoatomare Bi–Bi-Bindung ist länger als die entsprechende Sn–Sn-Bindung, die heteroatomaren Sn–Bi-Bindungslängen liegen zwischen den Werten für die homoatomaren Bindungen.

Tabelle 3.9 – Bindungslängen in $[Rb@18]\text{Krone-6}]_2[Sn_2Bi_2] \cdot 5\text{NH}_3$

A–A	d/Å	A–A	d/Å	A–A	d/Å
Bi2–Bi1	2.9974(3)	Bi1–Sn2	2.9597(5)	Bi2–Sn2	2.9590(5)
Bi1–Sn1	2.9800(4)	Bi2–Sn1	2.9762(5)	Sn2–Sn1	2.8934(5)
Bi1–Rb1	4.0175(6)	Rb2–N1	3.393(6)	N1–N4	3.201(8)
Bi2–Rb1	4.0499(6)	Rb2–N2	3.320(7)	N5–N2	3.179(9)
Sn1–Rb1	3.8184(6)	Rb2–N3	3.059(5)	N3–N4	3.330(5)

Die in der Struktur vorhandenen Kationen sind jeweils in ein [18]Krone-6-Molekül eingeschlossen. Das Kation Rb1 überkappt analog zu $[Rb@18K6]_2[Sn_2Bi_2] \cdot 7\text{NH}_3$ den $[Sn_2Bi_2]^{2-}$ -

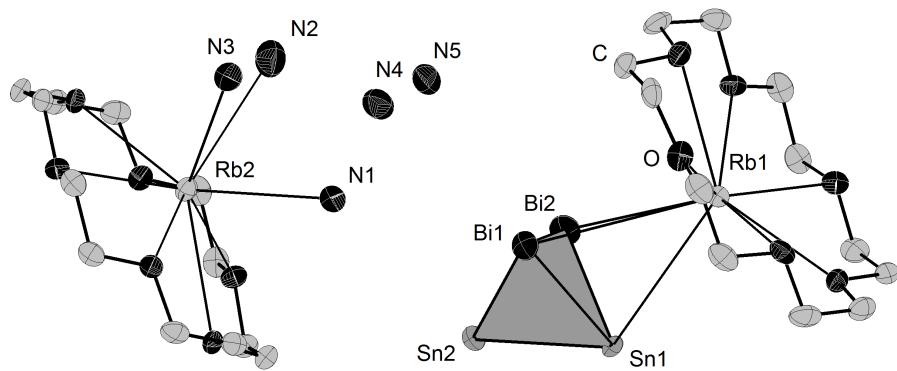


Abbildung 3.10 – Asymmetrische Einheit von $[\text{Rb@18Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 5 \text{NH}_3$; H-Atome sind nicht dargestellt

Tetraeder an den Atomen Bi1, Bi2 und Sn1 μ^3 -artig, was in Abbildung 3.10 zu sehen ist. Es ist um 1.0405(17) Å aus der Kronenetherebene ausgelenkt. Die Rb–Bi-Abstände dieser Ion–Ion–Wechselwirkung, zu finden in Tabelle 3.9, sind hier im Vergleich zur Strukturbeschreibung von $[\text{Rb@18K6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 7 \text{NH}_3$ mit durchschnittlich 4.0337 Å allerdings größer als der Rb–Sn-Abstand mit 3.8184 Å, was einer größeren elektrostatischen Anziehung des Kations durch die Bi-Atome wie bei Friedrich^[14] widerspricht. Der Abstand von Rb1 zur Ebene Sn1–Bi1–Bi2 beträgt 3.5542(4) Å. Kation Rb2 ist nicht direkt an das Anion gebunden, stattdessen steht Rb2 mit drei Ammoniakmolekülen mittels Ion–Dipol–Wechselwirkungen in Kontakt, die Abstände sind Tabelle 3.9 zu entnehmen. Rb2 ist um 1.0922(17) Å aus der Kronenetherebene ausgelenkt. Den drei an Rb2 gebundenen Ammoniakmolekülen sind zwei weitere Ammoniakmoleküle benachbart, die möglicherweise über schwache, gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen mit den 3 Ammoniakmolekülen verbunden sind. Darauf deuten die im Vergleich zu den Van-der-Waals-Radien^[131] kurzen Abstände der Stickstoffatome von N–N = 3.179–3.330 Å hin^[134]. Da die Wasserstoffatome mit AFIX 23 an den Kohlenstoffatomen bzw. 137 an den Stickstoffatomen festgesetzt wurden, lassen sich nur begrenzt Aussagen über die Geometrie von möglichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ammoniakmolekülen treffen: Eine Überprüfung auf Wasserstoffbrückenbindungen mit der in Platon^[38] integrierten Funktion HCALC weist auf mögliche Bindungen zwischen N3, N4 mit einem Donator–Akzeptor–Abstand von 3.331(8) Å und zwischen N3, N5 mit einem Abstand von 3.306(9) Å hin. Die Abstände Bi2–N5 = 4.195(6), Bi1–N4 = 4.137(6) und N3–Sn2

$= 4.004(6)$ zwischen den Ammoniakmolekülen und der anionischen Einheit lassen auf keine gerichteten Wechselwirkungen zwischen den Zellbestandteilen schließen.

Die Lage der Strukturelemente lässt sich Abbildung 3.11 entnehmen: Dabei kann der Aufbau in c-Blickrichtung als 2 schichtig interpretiert werden, wobei eine Schicht durch abwechselnd gegeneinander verkippte $[\text{Rb}@\text{18K6}][\text{Sn}_2\text{Bi}_2]$ -Einheiten gebildet wird, die in der Abbildung oben und unten zu sehen sind. In der Mitte wäre bei dieser Interpretation eine aus 2 zueinander versetzten $[\text{Rb}@\text{18K6}]$ -Einheiten aufgebaute, positiv geladene Schicht, bei der jeder $[\text{Rb}@\text{18K6}]^+$ -Komplex wie vorher beschrieben an drei NH_3 -Moleküle koordiniert. Die restlichen NH_3 -Moleküle lagern sich als freies Kristallammoniak zwischen den Schichten ein.

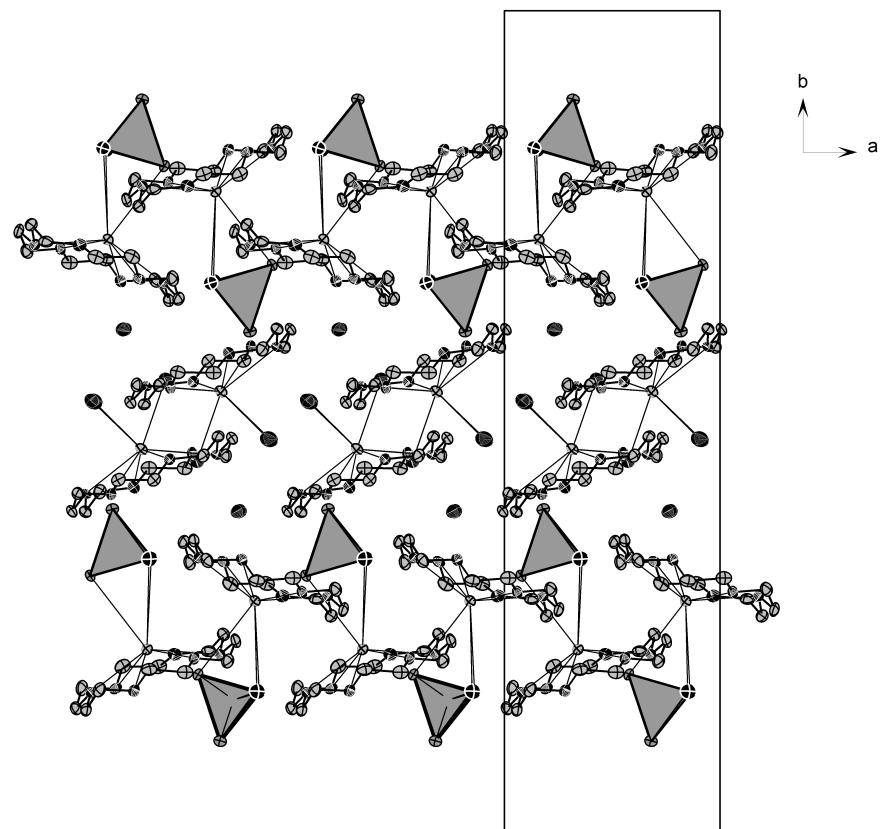


Abbildung 3.11 – Inhalt der Elementarzelle bei $[\text{Rb}@\text{18K6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 5\text{NH}_3$; H-Atome sind nicht dargestellt

K@[2.2.2]crypt]₃[Sn₃Bi₅]_{0.07}[Bi₇]_{0.93}·8.93 NH₃(4)**Darstellung und Einkristallstrukturanalyse**

Schwarze Plättchen der Verbindung K@[2.2.2]crypt]₃[Sn₃Bi₅]_{0.07}[Bi₇]_{0.93}·9 NH₃ konnten durch Umsetzung von KSnBi mit K₂[Ni(CN)₄], elementarem Kalium, [18]Krone-6 und [2.2.2]crypt erhalten werden. Die jeweiligen Massen sind Tabelle 3.1 zu entnehmen. Bei der Lösung der Struktur wurden die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen der drei enthaltenen K@[2.2.2]crypt-Komplexe mit HFIX 23 konstruiert. Die Auslenkungsparameter eines der Komplexe sind dabei stärker verzerrt; eine Verfeinerung mit Splitpositionen resultierte nicht in besseren R-Werten, sondern führte zu NPDs an den gesplitteten Atomen. Die Wasserstoffatome wurden mit HFIX 23 an die Kryptanden gefixt. Die restliche Elektronendichte befindet sich nahe an der anionischen Einheit der Verbindung, was auf ein „Wobbeln“ der Einheit schließen lässt. Zusätzlich zur im Folgenden beschriebenen Mischbesetzung aus [Sn₃Bi₅]³⁻ und [Bi₇]³⁻ konnte keine weitere diskrete Splitposition eines der beiden Käfige an der Anionenposition verfeinert werden. Die Auslenkungsparameter der Atome des mit nur 7 % besetzten Käfigs wurden mit SIMU 0.005 beschränkt. Die Verfeinerung mit freier Besetzung der Ammoniak-Stickstoffatome führte zu einer Festlegung der Besetzung von N9 und N10 auf 0.5, wobei sich der R-Wert minimal um 0.03 % verbesserte. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 3.10 notiert.

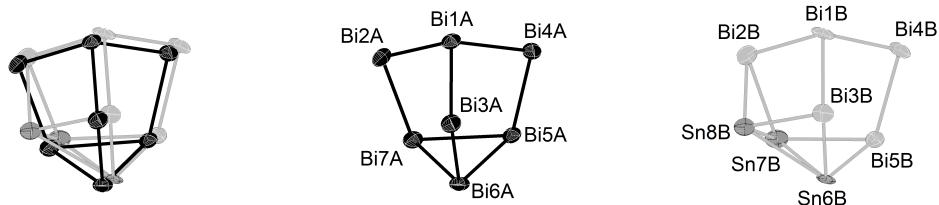
Strukturbeschreibung

Bei der Beschreibung der Verbindung [Rb@[2.2.2.]crypt]₃[Sn₃Bi₅]·8.87 NH₃ vermutete Friedrich^[14] eine Mischbesetzung des Anions mit dem ähnlich gebauten [Bi₇]³⁻, konnte diese jedoch nicht bestätigen. Im Falle der Verbindung (4) konnte eine solche Mischbesetzung mit 93 % [Bi₇]³⁻ und 7 % [Sn₃Bi₅]³⁻ nun nachgewiesen werden. Die Ladung der Käfige kann mithilfe des Zintl-Klemm-Busmann-Konzepts erklärt werden: Die 3-bindigen Bi-Atome in [Bi₇]³⁻ tragen nach der 8-N-Regel keine Ladung, die 2-bindigen Bi-Atome sind jeweils 1-fach negativ geladen, wodurch sich eine dreifach negative Gesamtladung ergibt. Der [Sn₃Bi₅]³⁻-Käfig wurde von Friedrich^[14] als ein mit Sn²⁺ überkappter [Sn₂Bi₅]⁵⁻-Käfig beschrieben, in dem nur das apikale und das basale Bi-Atom keine 1-fach negative Ladung tragen.

An der Anionenposition befinden sich die in Abbildung 3.12 abgebildeten nortricyclanartigen Käfige. Diese liegen bis auf das überkappende Atom Sn8B in [Sn₃Bi₅]³⁻ fast identisch an der Position vor. Die Bindungslänge der beiden vorhandenen Käfige sind in Tabelle 3.11 zu finden: Dabei sind homoatomaren Sn-Sn-Bindungen wie erwartet die längsten Bindungen, wobei vor allem die Bindung Sn8B-Sn7B verlängert erscheint. Die Länge der Bi-Bi-

Tabelle 3.10 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (4)

Kristallografische Daten			
Summenformel	$C_{54}H_{108}Bi_{6.86}K_3N_{14.93}O_{18}Sn_{0.21}$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	2830.39
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Elementarzelle	$a = 12.7493(6) \text{ \AA}$ $b = 16.5283(6) \text{ \AA}$ $c = 24.5094(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 93.671(3)^\circ$ $\beta = 103.960(3)^\circ$ $\gamma = 111.741(4)^\circ$	
Volumen [\AA^3]	4587.8(3)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g}/\text{cm}^3]$	2, 2.050
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	13.435	$F(000)$	2636.0
Kristallgröße [mm]	$0.368 \times 0.17 \times 0.046$	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.00	Messgerät	ROD S.-Nova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} [\text{\AA}]$	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	5.806 – 54.204
hkl -Bereich	$-15 \leq h \leq 16$ $-21 \leq k \leq 21$ $-31 \leq l \leq 31$		
Refl. all / indep.	42452 / 20106	R_{int}	5.00 %
Daten / Restr. / Par.	20106 / 39 / 958	Compl.	99 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	5.13 %, 10.30 %	GooF S	1.081
R_1, wR_2 (alle Daten)	8.36 %, 11.64 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	1.76 / -2.11

**Abbildung 3.12** – Anionische Einheit; links: Mischbesetzung der Anionenposition, Mitte: $[Bi_7]^{3-}$, rechts: $[Sn_3Bi_5]^{3-}$

Bindungen entspricht in etwa der Länge der Sn-Bi-Bindungen. Die Abstände innerhalb der Käfige lassen sich in vier Kategorien unterteilen: Ü für Bindungen an das überkappende Atom Sn8B in $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$, A für Bindungen zum apikalen Atom Bi1, B für Bindungen der basalen Atome an die Atome B2, B3, B4 und C für die Bindungen innerhalb der basalen Atome Bi5, Sn/Bi6, Sn/Bi7.

Tabelle 3.11 – Bindungslängen in $\text{K}@\text{[2.2.2]crypt}_3[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]_{0.07}[\text{Bi}_7]_{0.93} \cdot 8.93 \text{ NH}_3$

A–A	d/Å	Typ	A–A	d/Å	Typ	A–A	d/Å	Typ
Bindungslängen $[\text{Bi}_7]^{3-}$								
Bi2A–Bi1A	2.9733(18)	A	Bi1A–Bi3A	2.9866(14)	A	Bi7A–Bi5A	3.0575(15)	C
Bi2A–Bi7A	2.9192(17)	B	Bi4A–Bi5A	2.9248(19)	B	Bi7A–Bi6A	3.0735(13)	C
Bi1A–Bi4A	2.9798(14)	A	Bi3A–Bi6A	2.9381(15)	B	Bi5A–Bi6A	3.0608(14)	C
Bindungslängen $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$								
Sn8B–Bi2B	3.08(2)	Ü	Bi2B–Bi1B	3.04(3)	A	Bi4B–Bi5B	3.00(3)	B
Sn8B–Bi3B	2.844(19)	Ü	Bi2B–Sn7B	2.92(3)	B	Bi3B–Sn6B	2.90(3)	B
Sn8B–Sn6B	3.06(3)	Ü	Bi1B–Bi4B	2.97(2)	A	Sn7B–Bi5B	3.04(3)	C
Sn8B–Sn7B	3.33(3)	Ü	Bi1B–Bi3B	3.02(2)	A	Sn7B–Sn6B	3.20(4)	C
Bi5B–Sn6B	2.99(3)	C						

Die Mittelwerte der Bindungslängen für den Bismut-Käfig ergeben sich zu A = 2.979 Å, B = 2.927 Å und C = 3.063 Å, damit stimmen die Längen mit der für homoatomare Nortrityclankäfige üblichen Längenabfolge^[14,135] B < A < C überein. Die mittleren Bindungsabstände für A und B sind gegenüber den Daten von Perla et al.^[135] mit 0.05 Å bzw. 0.03 Å etwas verlängert, für C fast identisch. Die Mittelwerte des überkappten Sn/Bi-Käfigs betragen Ü = 3.078 Å, A = 3.01 Å, B = 2.94 Å und C = 3.076 Å. Sie sind gegenüber den Werten von Friedrich^[14] für C, A und Ü mit 0.05 Å, 0.04 Å und 0.02 Å geringfügig verlängert, wobei sich diese Unterschiede im Größenbereich der Bindungslängenfehler bewegen. Übertragen auf das Verhältnis B:A:C gestalten sich die Unterschiede der mittleren Bindungslängen wie in Tabelle 3.12 angegeben;

Tabelle 3.12 – Verhältnis der mittleren Bindungslängen B:A:C

Käfigtyp	Verhältnis B:A:C	Käfigtyp	Verhältnis B:A:C
$[\text{Bi}_7]^{3-}$	1:1.017:1.046	$[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$	1:1.024:1.047
$[\text{Bi}_7]^{3-}$, Perla et al. ^[135]	1:1.011:1.060	$[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$, Friedrich ^[14]	1:1.013:1.033

Die Abfolge der Längen stimmt mit den Literaturwerten überein; die Abweichungen der Bindungslängen sind wohl –wie auch bei Friedrich^[14] vermutet– auf die verbleibende Fehlordnung an der Anionenposition zurückzuführen, an der, wie vorher erwähnt, auch die verbleibende Restelektronendichte zu finden ist. Die Fehlordnung ist auch dadurch zu erklären, dass die Käfiganionen mit den drei vorhandenen Kaliumkationen durch Bildung von $\text{K}@\text{[2.2.2]} \text{crypt}$ -Komplexen keine direkten Kation-Anion-Kontakte ausbilden können. Die in der Struktur enthaltenen Ammoniakmoleküle befinden sich als freier Kristallammoniak in der Zelle. Aufgrund der kurzen Distanz $\text{N7-Sn8B} = 2.43(2) \text{ \AA}$ wurde das Ammoniakmolekül mit dem Besetzungsfaktor 0.93 der Hauptkomponente $[\text{Bi}_7]^{3-}$ verfeinert. Aufgrund des kurzen Abstandes N7-Sn8B wurde N7 der Bi_7 -Einheit zugeordnet, d.h. nur bei Vorkommen des Bi_7 -Käfigs befindet sich dort auch ein Ammoniakmolekül.

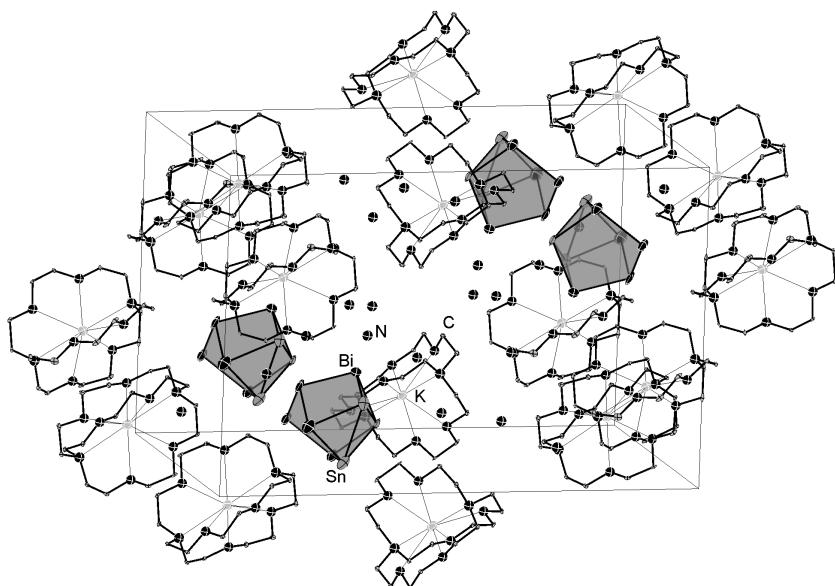


Abbildung 3.13 – Inhalt der Elementarzelle von (4), Ellipsoide der Kohlenstoffatome mit 5% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome nicht abgebildet

3.3.3 Zinn-Verbindungen

[Cs@18K6]₃Cs[Ni_{0.1}@Sn₉]·3NH₃(5)

Das Cluster-Anion $[\text{Sn}_9]^{4-}$ wurde bereits in zahlreichen Arbeiten beschrieben: Die ersten Charakterisierungen des $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Anions wurden von Diehl et al.^[136] anhand der Verbindung $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$ und von Corbett^[137] bei $(\text{Na}@\text{[2.2.2]crypt})_4\text{Sn}_9^{4-}$ veröffentlicht. Mittlerweile ist eine große Zahl an Sn_9^{4-} -Clustern mit unterschiedlichen Kationen und Chelatreaktenzen bekannt, beispielsweise von Korber et al. $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{Sn}_9] \cdot \text{NH}_3$ ^[138] und $[\text{Rb}@18\text{Krone-6}][\text{Rb}@\text{[2.2.2]crypt}]\text{Rb}_2[\text{Sn}_9] \cdot 5\text{ NH}_3$ in flüssigem Ammoniak, des Weiteren von Fässler et al. $[\text{K}@\text{[2.2.2]crypt}]\text{Cs}_7[\text{Sn}_9]_2 \cdot 3\text{ en}$ ^[139], $[\text{K}@18\text{Krone-6}]_3\text{K}[\text{Sn}_9] \cdot \text{en}$ ^[140] und Sevov et al. $[\text{K}@(12\text{Krone-4})_2][\text{K}@12\text{Krone-4}] [\text{Sn}_9] \cdot 4\text{ en}$ ^[141] in Ethyldiamin. Friedrich^[14] erweiterte die Reihe an Verbindungen um $[\text{K}@DB-18\text{Krone-6}]_4[\text{Sn}_9] \cdot 9\text{ NH}_3$, $[\text{Cs}@18\text{Krone-6}]_7\text{Cs}[\text{Sn}_9]_2 \cdot 11\text{ NH}_3$, $[\text{Rb}@2.2.2]\text{crypt}]\text{Rb}_6[\text{Sn}_9](\text{OH})_3 \cdot 5\text{ NH}_3$, $\text{Rb}_{15}[\text{Sn}_9]_3(\text{OH})_3 \cdot 43\text{ NH}_3$ und $\text{Cs}_5\text{Sn}_9(\text{OH}) \cdot 4\text{ NH}_3$.

Die hier beschriebene Struktur wurde – mit 2 Unterschieden – bereits in der Dissertation von Fendt^[142] beschrieben: Zum einen konnte jetzt die Struktur in der höhersymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe Pnma (vollständige Schreibweise: $\text{P}2_1/\text{n}2_1/\text{m}2_1/\text{a}$) anstatt der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ (vollständige Schreibweise: $\text{P}12_1/\text{n}1$) gelöst werden, zum Anderen zeigte sich bei der Strukturlösung ein Anteil an Ni von 0.1 pro Formeleinheit, der in den Sn_9^{4-} -Käfig eingelagert ist. Die vorgestellte Struktur weist in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}2_1/\text{m}2_1/\text{a}$ im Vergleich zur Raumgruppe $\text{P}12_1/\text{n}1$ zusätzliche Symmetrieelemente auf, wobei die Zellkonstanten umgestellt werden: In Richtung der b -Achse befindet sich eine 2_1 -Schraubenachse mit dazu senkrecht stehender Spiegelebene, die den Sn_9^{4-} -Käfig an den Positionen $\text{Sn}4\text{-Sn}3\text{-Sn}5$ und den kaum fehlgeordneten $[18]\text{Krone-6}\text{-Cs}^{+}$ -Komplex mit 2 koordinierten Ammoniakmolekülen durchschneidet. Die Schraubenachse erzeugt eine Kette aus $\text{Sn}_9^{4-}\text{-Cs}^{+}$ -Einheiten, wobei die Sn_9^{4-} -Käfige um die Position $\text{Sn}4$ geschraubt werden. In Richtung der kristallographischen c -Achse ist eine weitere 2_1 -Schraubenachse mit dazu senkrecht stehender a -Gleitspiegelebene, die knapp oberhalb und annähernd parallel der Fläche $\text{Sn}2\text{-Sn}3\text{-Sn}2\text{-Sn}5$ mit Translation in Richtung der a -Achse verläuft. Die Daten der Messung sind in Tabelle 3.13 aufgeführt.

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Durch Umsetzung von CsSnBi mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$, $[18]\text{Krone-6}$ und $[2.2.2]\text{crypt}$ konnten schwarz-bläuliche, stäbchenförmige Kristalle der Verbindung $[\text{Cs}@18\text{K6}]_3\text{Cs}[\text{Ni}@\text{Sn}_9] \cdot 3\text{NH}_3$ erhalten werden. Die jeweiligen Einwaagen sind in Tabelle 3.1 vermerkt.

Tabelle 3.13 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (5)

Kristallografische Daten			
Summenformel	$C_{36}H_{81}Cs_4N_3Ni_{0.1}O_{18}Sn_9$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	2446.73
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Elementarzelle	$a = 25.6381(3) \text{ \AA}$ $b = 18.5963(2) \text{ \AA}$ $c = 14.66990(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	6994.22(12)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	4, 2.324
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	5.289	$F(000)$	4527.0
Kristallgröße [mm]	$0.57 \times 0.104 \times 0.09$	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.15	Messgerät	ROD Super Nova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\mathring{A}]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [$^\circ$]	5.936 – 55.752
hkl -Bereich	$-33 \leq h \leq 33$ $-23 \leq k \leq 24$ $-19 \leq l \leq 19$		
Refl. all / indep.	137934 / 8585	R_{int}	4.62 %
Daten / Restr. / Par.	8585 / 0 / 392	Compl.	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	3.29 %, 7.47 %	GooF S	1.094
R_1, wR_2 (alle Daten)	3.92 %, 7.74 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	1.62 / –0.96

Strukturbeschreibung

Durch die höhere Anzahl an Symmetrieelementen besteht die asymmetrische Einheit, wie in Abbildung 3.14 zu sehen, aus 1.5 Cs@[18]Krone-6-Einheiten, drei Ammoniakmolekülen, einem fehlgeordneten Cs⁺-Ion und sechs Atomen des vierfach negativ geladenen [Ni@Sn₉]^{4–}-Käfigs. Die Ladung des Käfigs kann aus der Formeleinheit abgeleitet werden, was wiederum Rückschlüsse auf die Form des Nonatetrelidanions erlaubt: Das in der Struktur enthaltene, vierfach negativ geladene Sn₉^{4–} tritt als einfach überkappter, quadratisch-antiprismatischer nido-Cluster mit einer Molekülsymmetrie von annähernd C_{4v} auf. Das Diagonalenverhältnis der quadratischen Flächen sollte hierbei eins betragen, die Flächen selbst sollten planar sein. Ist der Nonatetrelidcluster hingegen zweifach negativ geladen, so führt dies zu einem closo-Cluster mit dreifach überkappter, trigonal-prismatischer Struktur in der Molekülsymmetrie D_{3h}. In dieser Struktur sollte die Höhe h der Kantenlänge e des Prismas entsprechen. Der von Fendt^[142] beschriebene Cluster konnte aufgrund der abweichenden Abstände innerhalb des Clusters weder dem Strukturtyp D_{3h} noch C_{4v} eindeutig zugeordnet werden. Auch in der neu gemessenen Struktur zeigt sich diese Ambivalenz: Das Verhältnis h/e liegt mit 1.21 deutlich über dem Wert für die trigonal-prismatische Struktur, aber auch die Diagonalenverhältnisse passen mit 0.77-0.78 nicht zu einer eindeutig quadratisch-antiprismatischen

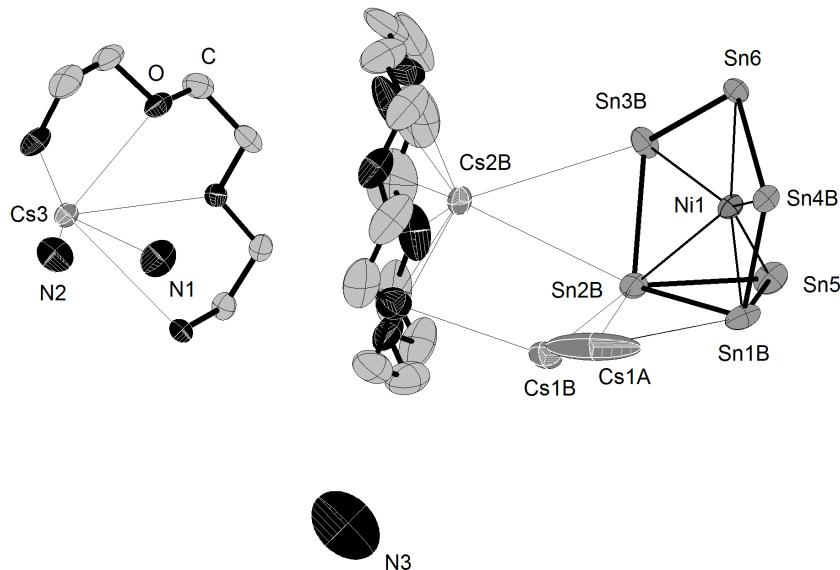


Abbildung 3.14 – Darstellung der asymmetrischen Einheit der Verbindung, H-Atome nicht dargestellt

Struktur: Die Einlagerung des Ni-Atoms, welches bei freier Verfeinerung eine Besetzung von 10.3 % aufweist, sorgt für eine Verzerrung des Sn_9^{4-} -Anions. Eine weitere Erklärung für die abweichenden Abstände bietet die Besetzungsfehlordnung des Anions: Sie wurde durch Splitpositionen für die Atome Sn1, Sn2, Sn3 und Sn4 in einem Verhältnis von 0.3 zu 0.7 modelliert. Die Fehlordnung ist auch bei Cs^+ und Cs^{2+} zu beobachten: Das an die Käfigfläche Sn6-Sn4-Sn1-Sn2 koordinierende Cs^+ ist über einen Bereich von ca. 3.76 Å fehlgeordnet, Cs^{2+} konnte im [18]Krone-6-Ring mit Splitpositionen verfeinert werden.

Tabelle 3.14 – Ausgewählte interatomare Abstände in $[\text{Ni}@\text{Sn}_9]^{4-}$

\varnothing h	3.60552(4)	\varnothing (h/e)	1.21	d_1/d_2	0.77
\varnothing e	2.969(3)	\varnothing (c/e)	0.99		0.78
\varnothing c	2.943(2)				0.78

Zwischen den mittleren Bindungslängen der beiden Strukturen gibt es nur geringe Unterschiede: Die Bindungslängen der offenen und der überkappten Vierecksfläche unterscheiden sich nur um ca. 0.01 bzw. 0.02 Å. Die Abstände zum Kappenatom sind mit ca. 0.6 deutlicher gegenüber den Werten von Fendt^[142] verlängert und entsprechen eher den Werten

für den leeren Sn_9^{4-} -Cluster^[137]. Die mittleren Abstände zu dem eingelagerten Ni-Atom für das überkappende Sn-Atom $2.732(8)$ Å, für die überkappte Vierecksfläche $2.510(6)$ Å und die offene Vierecksfläche $2.526(6)$ Å deuten wie bei Gillett-Kunnath et al.^[143] beschrieben, im Vergleich zu den Werten eines leeren Sn_9^{4-} -Käfigs (2.768 Å für das überkappende Atom, 2.435 Å für die überkappte Vierecksfläche und 2.613 Å für die offene Vierecksfläche) auf eine leichte Verschiebung des Ni-Atoms in Richtung offene Vierecksfläche hin.

Die Bindungssituation des Sn_9^{4-} -Käfigs kann mithilfe der Wadeschen Regeln^[144] beschrieben werden: Beispielsweise stehen abzüglich der freien Elektronenpaare $9 \cdot 2 + 4 = 22$ Elektronen ($2n+4$) für den Aufbau des Käfiggerüsts zur Verfügung, somit ergibt sich für Sn_9^{4-} ein nido-Cluster. Die Bindungen sind hierbei über das gesamte Deltaeder delokalisiert. Lösliche Tetrel-Cluster dieser Art gelten bis zu einer Anzahl von 10 Clusteratomen als stabil^[145,146]. Gelingt es, einzelne Metallatome in diese Käfige einzuschleusen, so können nicht nur intermetalloide Käfiganionen mit 9 oder 10 Gerüstatomen erhalten werden, sondern auch größere Exemplare wie z.B. $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ ^[145] oder auch $[\text{Pd}_2@\text{Sn}_{18}]^{4-}$ ^[147]. Ein eindrucksvolles Beispiel intermetalloider Cluster bei Pnictiden stellt das Anion $[\text{As}@\text{Ni}_{12}@\text{As}_{20}]^{2-}$ dar. Hierbei dient ein Ni_{12} -Cluster mit zentralem As-Atom als stabilisierendes Gerüst eines umhüllenden As_{20} Pentagondodekaeders.

3.3.4 Nebenprodukte

$[\text{Cs},\text{K}]_2[\text{Pt}_2(\text{CN})_6](6)$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Darstellung von $[\text{Cs},\text{K}]_2[\text{Pt}_2(\text{CN})_6]$ erfolgte durch Einwaage der in Tabelle 3.1 verzeichneten Verbindungen und anschließendem Versetzen des Gemisches mit flüssigen Ammoniak. Nach kurzer Zeit verfärbte sich die dunkelblaue Elektrid-Lösung bräunlich. Einige Wochen später konnten schwarze Kristalle des Produktes aus der Lösung isoliert werden. Tabelle 3.15 bietet eine Übersicht über die Daten der Einkristallstrukturanalyse. Die Schwingungsellipsoide der Stickstoffatome der in der Struktur enthaltenen Ammoniakmoleküle sind stark verzerrt: Jedes der Stickstoffatome wurde testweise gesplittet und mit restaints/-constraints wie SIMU und EAPD verfeinert, wobei sich die Gütefaktoren der Struktur nicht verbesserten, sondern die ADPs weiterhin verzerrt oder als NPD dargestellt wurden. Auf die Addition von Wasserstoffatomen zu den Stickstoffatomen wurde deswegen verzichtet. Da auch die anisotropen Auslenkungsparameter des Cs^+ -Kations recht groß erschienen, wurde dieses testweise gesplittet und auch als Cs/K -Mischbesetzung verfeinert. Dadurch konnten die Auslenkungsparameter der gesplitteten Cs^+ - oder Cs^+/K^+ -Ionen und auch die Güteparameter nicht verbessert werden.

Strukturbeschreibung

Die erhaltene Verbindung ist isostrukturell zur Verbindung $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$, deren Struktur 1970 von Jarchow et al. aufgeklärt wurde. Die Strukturlösung von Jarchow et al. erfolgte in der niedersymmetrischen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$; die hier beschriebene Struktur der Verbindung $[\text{Cs},\text{K}]_2[\text{Pt}_2(\text{CN})_6]$ konnte in der tetragonalen Raumgruppe $\text{P}4_32_12$ gelöst werden. Das Anion der Verbindung $[\text{Cs},\text{K}]_2[\text{Pt}_2(\text{CN})_6]$ enthält eine Pt-Pt-Hantel mit 6 umgebenden Cyanidliganden, die zusammen ein Dimer formen: Jeweils drei Liganden, die einem Pt-Atom zugeordnet sind, liegen in einer Ebene, woraus die beteiligten Atome maximal um $0.287419(4)$ Å ausgelenkt werden. Die interatomaren Abstände sind in Tabelle 3.16 notiert. Vergleicht man diese mit den Bindungslängen der isostrukturellen Anionen in $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$ ^[148], $[\text{Pd}_2(\text{CNMe})_6][\text{PF}_6]_2$ ^[149] und dem Kation $[\text{Pt}_2(\text{CO})_6]^{2+}$, so lässt sich feststellen, dass die C-N-Bindungen mit Bindungslängen zwischen 1.13-1.17 Å gut zu den Werten von 1.11-1.15 Å der bereits beschriebenen Strukturen passen. Die Länge der C-Pt-Bindungen liegt im Vergleich zu $[\text{Pt}_2(\text{CO})_6]^{2+}$ im erwarteten Bereich, bei beiden Molekülen ist die C-Pt-Bindung in Verlängerung der Pt-Pt-Bindungsachse (hier: Pt1-C3) etwas gegenüber den beiden anderen Bindungen (Pt1-C1, Pt1-C2) verlängert. Der Abstand zwischen

Tabelle 3.15 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (6)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_6Cs_2K_2N_{11}Pt_2$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	960.37
Kristallsystem	tetragonal	Raumgruppe	P4 ₃ 2 ₁ 2 (Nr. 96)
Elementarzelle	$a, b = 8.79487(16) \text{ \AA}$ $c = 28.6373(9) \text{ \AA}$	$\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	2215.09(9)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	4, 2.880
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	16.253	$F(000)$	1668.0
Kristallgröße [mm]	$0.308 \times 0.188 \times 0.184$	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.01(10)	Messgerät	ROD Super Nova
Röntgenquelle, λ [\text{\AA}]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [$^\circ$]	6.298 – 59.148
hkl -Bereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-11 \leq k \leq 12$ $-39 \leq l \leq 39$		
Refl. all / indep.	19102 / 3115	R_{int}	5.76 %
Daten / Restr. / Par.	3115 / 0 / 109	Compl.	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	2.60 %, 6.03 %	GooF S	1.120
R_1, wR_2 (alle Daten)	2.76 %, 6.12 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	1.01 / -1.46
Flack parameter	-0.002(6)		

den Platinatomen ist 2.58 Å kurz und liegt damit recht nahe am Wert für Pt-Pt von 2.70 von $[\text{Pt}_2(\text{CO})_6]^{2+}$ und dem Wert Pd-Pd von 2.53 bei $[\text{Pd}_2(\text{CNMe})_6][\text{PF}_6]_2$. Der kovalente Radius eines Pt-Atoms für eine Einfachbindung liegt nach Pykkö et al.^[150] bei 123 pm, womit die Pt-Pt-Bindung 2.46 Å betragen sollte. Man kann daher von einer Pt-Pt-Einfachbindung ausgehen. Die vierfach negative Ladung des Anions kann formal durch die 6 CN^- -Liganden an den beiden einfach positiv geladenen Platinatomen erklärt werden, der Ladungsausgleich kommt durch je zwei Kalium- und Caesiumkationen zustande.

Tabelle 3.16 – Ausgewählte interatomare Abstände in $[\text{Cs},\text{K}]_2[\text{Pt}_2(\text{CN})_6]$

A–A	d/Å	A–A	d/Å	A–A	d/Å
Pt1-Pt1	2.5896(6)	Cs1-N1(1)	3.271(8)	Cs1-N3	3.929(9)
Pt1-C1	1.983(8)	Cs1-N1(2)	3.364(8)	K1-N1	2.796(8)
Pt1-C2	1.982(9)	Cs1-N4(1)	3.329(9)	K1-N2(1)	3.079(9)
Pt1-C3	2.046(8)	Cs1-N4(2)	3.371(9)	K1-N2(2)	2.892(9)
C1-N1	1.170(11)	Cs1-N2	3.322(9)	K1-N3(1)	2.868(9)
C2-N2	1.160(11)	Cs1-N5	3.57(2)	K1-N3(2)	3.019(8)
C3-N3	1.136(11)	Cs1-N6	3.725(14)	K1-N6	2.849(11)

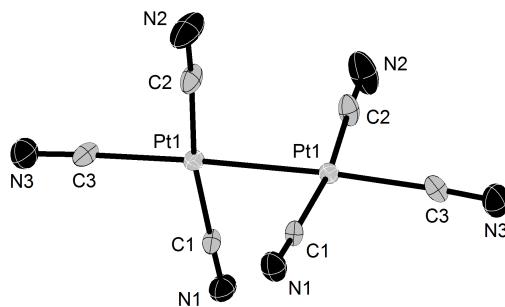


Abbildung 3.15 – Darstellung des Anions $[\text{Pt}_2(\text{CN})_6]^{4-}$

Jarchow et al.^[148] beschreiben die Ebenenwinkel in $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$ mithilfe von Ebenen der idealen Molekülsymmetrie $\bar{4}2\text{m}$ (III und IV), die sich bei genau 90° schneiden, und Ebenen (I und II) der deformierten Struktur der Symmetrie 211, die sich bei 82° schneiden. In der vorliegenden Struktur sind die durch jeweils 3 Cyanidliganden und ein Platinatom aufgespannten Ebenen um $95.0(2)^\circ$ bzw. $85.0(2)^\circ$ zueinander verdreht. Auch bei mehreren anderen Winkeln liegen die Werte zwischen denen der idealen Molekülgeometrie und denen der deformierten Struktur, siehe Tabelle 3.17: Die Abweichung des Winkels Pt1-C-N von 180° liegt hier bei durchschnittlich bei ca. 3° statt 6° im Vergleich zu $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$; die Winkel Pt1-Pt1-C3 weichen um ca. 3.5° statt 11° von 180° ab. Die Winkel Pt1-Pt1-C1, Pt1-Pt1-C1, C2-Pt1-C3 und C1-Pt1-C3 weichen maximal um 5° von 90° ab, im Gegensatz zu 14° bei Jarchow et al.

Tabelle 3.17 – Ausgewählte Bindungswinkel in $[\text{Pt}_2(\text{CN})_6]^{4-}$

A–A–A	$\triangle/\text{°}$	A–A–A	$\triangle/\text{°}$	A–A–A	$\triangle/\text{°}$
C1-Pt1-Pt1	85.2(2)	C3-Pt1-Pt1	176.5(2)	C1-Pt1-C3	94.8(3)
C2-Pt1-Pt1	86.5(2)	C1-Pt1-C2	171.7(3)	C2-Pt1-C3	93.5(3)
Pt1-C2-N2	177.1(8)	Pt1-C1-N1	177.4(8)	Pt1-C3-N3	176.3(8)

An den Kationenpositionen konnte keine Mischbesetzung mit Cs^+ und K^+ festgestellt werden; die Cs^+ -Position ist von acht Stickstoffatomen umgeben, wovon sich N1, N2 und N4 mit ca. 3.3 \AA Abstand näher an Cs^+ befinden, als N3, N5 und N6. K^+ ist von 6 Stickstoffatomen im Abstand von $2.78\text{--}3.07\text{ \AA}$ verzerrt oktaedrisch koordiniert. In der Einheitzelle lässt sich in ein Schichtverlauf identifizieren, die senkrecht zur langen c-Achse ausgerichtet ist: Die Schichten unterteilen sich in eine Platincomplexschicht, in der sich auch die Am-

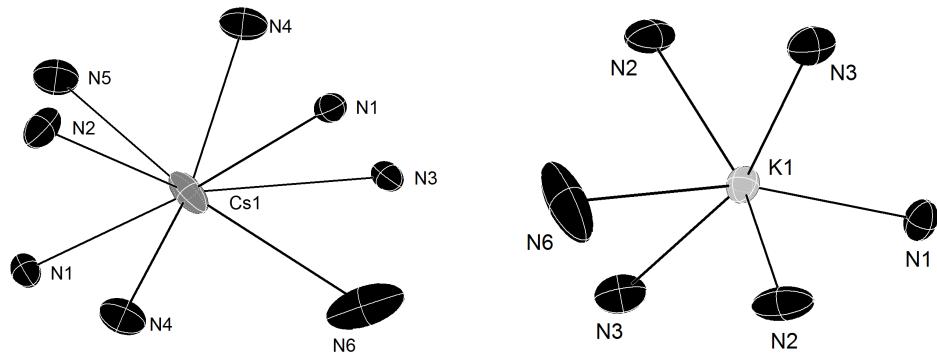


Abbildung 3.16 – Koordination der Kationen

moniakmoleküle befinden, und eine Schicht, die aus Alkalimetallkationen besteht. Dabei sind die Inhalte der Schichten innerhalb der Einheitszelle auf vier unterschiedliche Arten angeordnet, so dass die Schichtabfolge als A1–B1–A2–B2–A3–B3–A4–B4 bezeichnet werden kann. Die Schichten 1 und 3 bzw. 2 und 4 sind antiparallel angeordnet, d.h. sie sind identisch, verlaufen aber gegengleich.

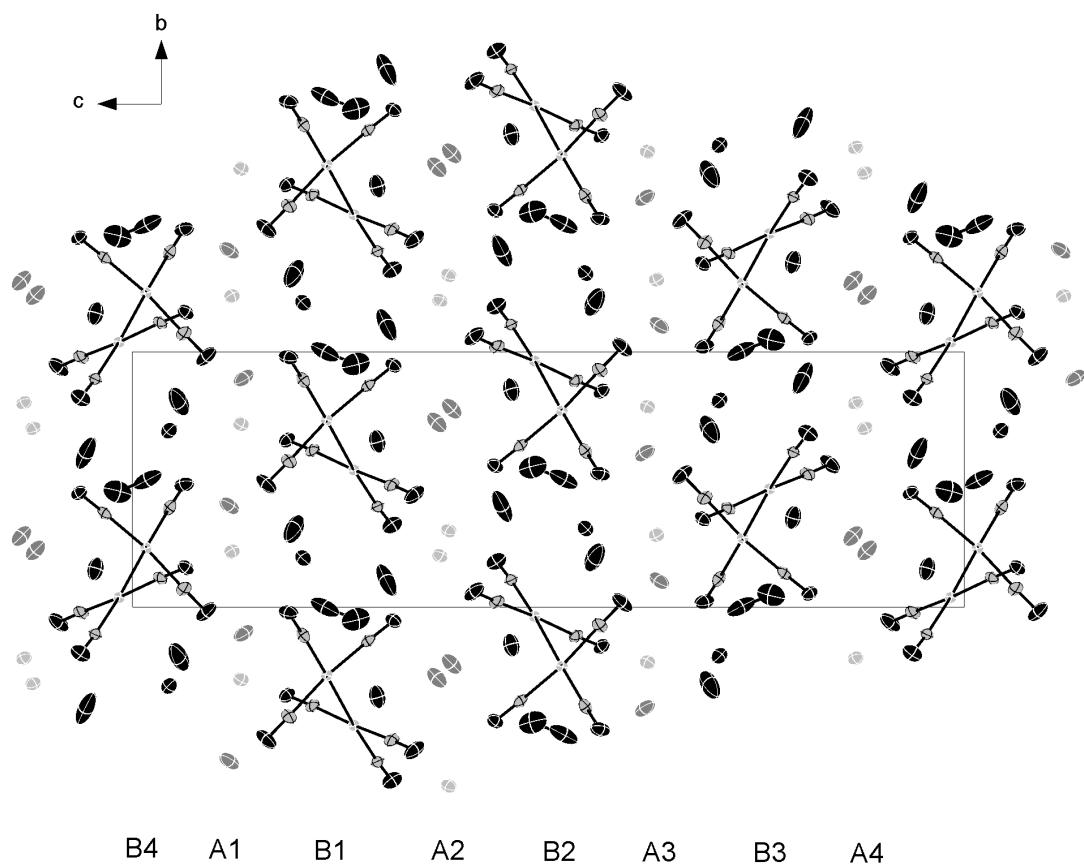
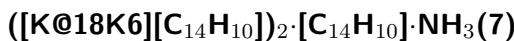


Abbildung 3.17 – Inhalt der Elementarzelle mit Schichtverlauf



Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Zur Darstellung von $([\text{K@18K6}][\text{C}_{14}\text{H}_{10}])_2 \cdot [\text{C}_{14}\text{H}_{10}] \cdot \text{NH}_3$ wurde KSnBi mit [18]Krone-6 und $[\text{K}(\text{dme})_2][\text{Co}(\text{anth})_2]$ in flüssigem Ammoniak gelöst; später konnten schwarze Kristalle aus dem Schlenk gewonnen werden. Die Einwaagen sind Tabelle 3.1 zu entnehmen. Tabelle 3.18 enthält alle Daten zur Messung, Strukturlösung und -verfeinerung der Verbindung. Alle Wasserstoffatome wurden im Falle der Kronenether mit HFIX 23 versehen, die Anthracen/Anthracidwasserstoffe wurden mit HFIX 43 auf den Kohlenstoffatomen reitend fixiert, die Wasserstoffatome des Ammoniakmoleküls sind frei verfeinert. Eine Lösung in der von [Platon](#)^[38] bei ADDSYM vorgeschlagenen möglichen Raumgruppe C2/m erbrachte kein Resultat.

Tabelle 3.18 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (7)

Kristallografische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{66}\text{H}_{82}\text{K}_2\text{NO}_{12}$	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1159.52
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$\text{P}2_1/c$ (Nr. 14)
Elementarzelle	$a = 13.1859(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 18.6816(2)$ Å	$\beta = 115.5919(19)^\circ$	
	$c = 13.4179(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	2981.01(7)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	2, 1.292
μ [mm ⁻¹]	0.223	$F(000)$	1238.0
Kristallgröße [mm]	$0.365 \times 0.247 \times 0.206$	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.01	Messgerät	ROD Super Nova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	6.148 – 55.756
hkl -Bereich	$-17 \leq h \leq 17$ $-24 \leq k \leq 24$ $-17 \leq l \leq 17$		
Refl. all / indep.	54958 / 7063	R_{int}	3.22 %
Daten / Restr. / Par.	7063 / 0 / 375	Compl.	99 %
R_1, wR_2 [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	3.48 %, 9.46 %	GooF S	1.053
R_1, wR_2 (alle Daten)	4.74 %, 10.20 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.24 / -0.33

Strukturbeschreibung

Die eingesetzte Verbindung $[\text{K}(\text{dme})_2][\text{Co}(\text{anth})_2]$ enthält das 2002 von Brennessel et al. beschriebene^[151] Bis(1,2,3,4- η 4-Anthracen)Cobaltat¹⁻, dessen Anthracenliganden leicht

durch andere kleine Moleküle ausgetauscht werden können: Im Falle der hier beschriebenen Struktur koordiniert von dieser Verbindung stammendes, einfach negativ geladenes Anthracenanion (im Folgenden auch ANT^- genannt) an das in [18]Krone-6 koordinierte K^+ , dessen Koordinationsphäre zusätzlich durch ein Ammoniakmolekül abgesättigt wird. Von dem mittleren Ring der ANT^- -Einheit wird K^+ dabei η^4 -artig koordiniert, die Abstände hierfür liegen im erwarteten Bereich von ca. 3.214-3.457 Å. K^+ ist um 0.7560(5) Å aus der Ebene ausgelenkt, die die Sauerstoffatome im Kronenether bilden. Neben der Kation-Anion-Einheit liegt ein halbes, ungeladenes Anthracenmoleköl in der asymmetrischen Einheit vor, welches auf dem Inversionszentrum liegt.

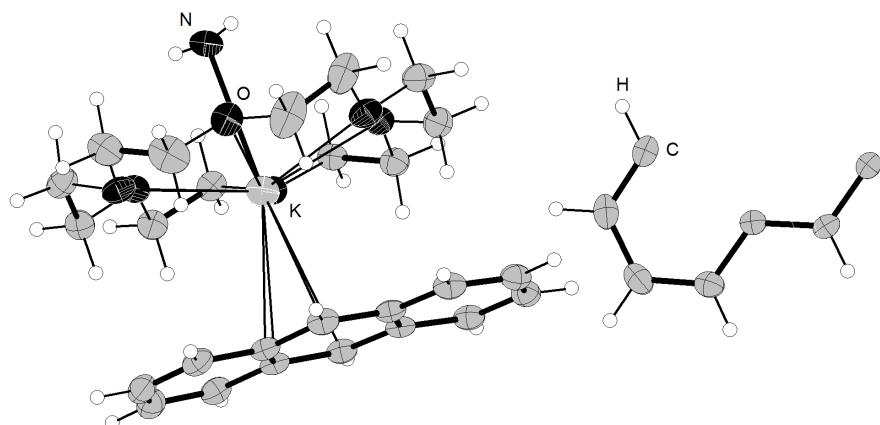


Abbildung 3.18 – Asymmetrische Einheit der Verbindung

Für Verbindungen mit ANT^- -Anion gibt es mehrere Beispiele: Bock et al.^[152] produzierten schwarze Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Na}^+(\text{diglyme})_2][\text{ANT}^-]$, in Rosokha^[153] sind die Verbindungen $[\text{K}^+(\text{THF})_n][\text{ANT}^-]$ und $[\text{K}^+(\text{18-crown-6})(\text{THF})_2][\text{ANT}^-]$ aufgeführt. In letztergenannter Verbindung findet sich eine vergleichbare Separation von Kation und Anion durch einen Kronenether wie in $([\text{K}@\text{18K6}][\text{C}_{14}\text{H}_{10}])_2 \cdot [\text{C}_{14}\text{H}_{10}] \cdot \text{NH}_3$. Zwei Beispiele für direkte Kation-Anthracen-Koordination sind in der Dissertation von Pfisterer^[154] zu finden: $\text{K}^+[\text{ANT}^-] \cdot 2 \text{NH}_3$ und $\text{Rb}^+[\text{ANT}^-] \cdot 2 \text{NH}_3$. Abstände der Bindungen innerhalb der Anthraceneite der genannten Verbindungen sind in Tabelle 3.19 aufgeführt. Die Benennung der Bindungen in Abbildung 3.19 folgt dem Schema von Pfisterer^[154] bzw. Rosokha^[153].

Die Werte für die Bindungen der hier gemessenen Struktur ordnen sich sowohl für die Werte von ANT^- als auch für das ungeladene Anthracenmoleköl gut in die bisherigen Daten ein,

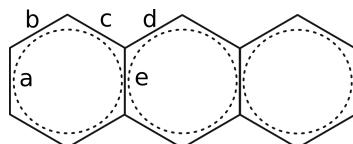


Abbildung 3.19 – Schema der Bindungsnomenklatur

Tabelle 3.19 – Bindungslängen von ANT^- und Anthracen in verschiedenen Verbindungen

Verbindung	a/Å	b/Å	c/Å	d/Å	e/Å
$([\text{K@18K6}][\text{C}_{14}\text{H}_{10}]) \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot \text{NH}_3$ ANT ⁻ -Anion	1.3983(17) 1.3950(19)	1.3862(18) 1.3820(19) 1.3848(17) 1.3797(18)	1.4149(17) 1.4134(17) 1.4153(17) 1.4138(17)	1.4095(17) 1.4092(17) 1.4141(17) 1.4130(16)	1.4504(16) 1.4490(15)
$([\text{K@18K6}][\text{C}_{14}\text{H}_{10}]) \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot \text{NH}_3$ ungeladenes Anthracen	1.418(2)	1.3606(19) 1.3573(18)	1.4296(16) 1.4300(16)	1.3983(16) 1.3970(15)	1.4358(16)
$\text{K}^+ (18\text{-crown-6})(\text{THF})_2[\text{ANT}^-]^{[153]}$	1.389(5) 1.382(5) 1.389(5) 1.382(5)	1.377(4) 1.376(4) 1.366(4) 1.378(4) 1.370(4) 1.371(4) 1.380(4) 1.383(4)	1.404(4) 1.404(4) 1.424(4) 1.413(4) 1.417(4) 1.420(4) 1.428(4) 1.401(4)	1.395(4) 1.405(4) 1.395(4) 1.403(4) 1.397(4) 1.393(4) 1.398(4) 1.414(4)	1.443(4) 1.454(4) 1.445(4) 1.451(3)
$\text{Na}^+ (\text{diglyme})_2[\text{ANT}^-]^{[152]}$	1.394	1.384	1.413	1.406	1.416
$\text{K}^+ (\text{THF})_n[\text{ANT}^-]^{[153]}$	1.390	1.377	1.408	1.395	1.396
				1.408	1.406
$\text{K}^+ [\text{ANT}^-] \cdot 2\text{NH}_3^{[154]}$	1.400	1.395	1.426	1.423	1.449
$\text{Rb}^+ [\text{ANT}^-] \cdot 2\text{NH}_3^{[154]}$	1.404	1.386	1.414	1.420	1.449
Anthracen ^[155]	1.425	1.354	1.432	1.397	1.434

siehe Tabelle 3.19. Dabei fällt für ANT^- im Vergleich zu ungeladenem Anthracen auf, dass die Bindungen b und d bei den Anionen recht einheitlich verlängert erscheinen, die Bindungen a,c jedoch geringere Werte aufweisen. Die Unterschiede der Bindungslängen verringern sich bei ANT^- , was bei Rosokha et al.^[153] mit einer erhöhten Aromatizität im Vergleich zum Neutralmolekül in Verbindung gebracht wird. Füllt man die Elementarzelle auf, so lässt sich in Richtung der b-Achse gut die Schichtung aus Anthracen– ANT^- – $\text{K@}[18]\text{Krone-6-NH-3-K@}[18]\text{Krone-6-ANT}^1$ – – Anthracen erkennen.

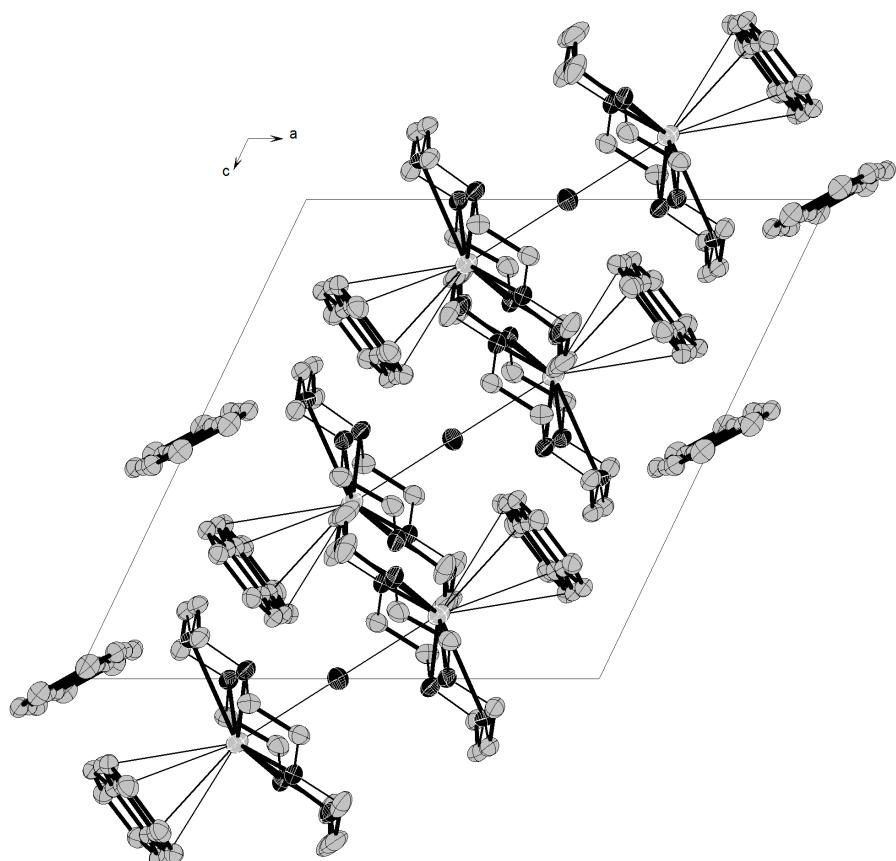


Abbildung 3.20 – Einheitszelle der Verbindung, H-Atome nicht dargestellt

Cs[C₁₄H₁₀]·2 NH₃(8)**Darstellung und Einkristallstrukturanalyse**

Zur Darstellung von Cs[C₁₄H₁₀]·2 NH₃ wurde CsSnBi mit [18]Krone-6 und [K(dme)₂][Co(anth)₂] in flüssigem Ammoniak gelöst. Nach einigen Wochen konnten schwarze, nadelförmige Kristalle aus dem Schlenk gewonnen werden. Die Einwaagen sind Tabelle 3.1 zu entnehmen. Tabelle 3.20 enthält alle Daten zur Messung, Strukturlösung und -verfeinerung der Verbindung. Alle Wasserstoffatome der Anthracenmoleküle sind mit HFIX 43 konstruiert, die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten frei verfeinert werden.

Tabelle 3.20 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (8)

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₁₄ H ₁₆ CsN ₂	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	345.20
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Elementarzelle	$a = 7.19538(18)$ Å	$\alpha = 91.8659(19)^\circ$	
	$b = 9.8596(2)$ Å	$\beta = 92.9488(19)^\circ$	
	$c = 10.0753(2)$ Å	$\gamma = 104.529(2)^\circ$	
Volumen [Å ³]	690.24(3)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	2, 1.661
μ [mm ⁻¹]	2.662	$F(000)$	338.0
Kristallgröße [mm]	$0.384 \times 0.091 \times 0.062$	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.01(10)	Messgerät	ROD Super Nova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	6.026 – 54.96
<i>hkl</i> -Bereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-12 \leq k \leq 12$ $-13 \leq l \leq 13$		
Refl. all / indep.	29596 / 3157	R_{int}	6.15 %
Daten / Restr. / Par.	3157 / 0 / 174	Compl.	100 %
R_1, wR_2 [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	2.33 %, 5.22 %	GooF S	1.044
R_1, wR_2 (alle Daten)	2.66 %, 5.38 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.97 / -0.67

Strukturbeschreibung

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Cs⁺-Ion, die Hälften zweier kristallographisch unterschiedlicher Anthracenmoleküle und zwei Ammoniakmoleküle. Vergleicht man die Bindungslängen der Anthraceneinheiten mit den Bindungslängen des negativ geladenen ANT⁻ aus Abschnitt 3.3.4 und eines neutralen Anthracenmoleküls, so wird deutlich, dass

es zwei Hälften von ANT^- -Anionen sind. Zusammen mit dem Alkalimetallion ergibt sich so Ladungsneutralität in der Verbindung.

Tabelle 3.21 – Vergleich der Bindungslängen in den Anthraceneinheiten in verschiedenen Verbindungen

Verbindung	a/ Å	b/ Å	c/ Å	d/ Å	e/ Å
$\text{Cs}[\text{C}_{14}\text{H}_{10}] \cdot 2 \text{NH}_3$ (1)	1.402(4)	1.379(3)	1.415(3)	1.412(3)	1.445(3)
		1.378(4)	1.419(3)	1.412(3)	
$\text{Cs}[\text{C}_{14}\text{H}_{10}] \cdot 2 \text{NH}_3$ (2)	1.396(4)	1.388(4)	1.417(3)	1.418(3)	1.438(3)
		1.383(4)	1.412(4)	1.407(3)	
2(K^{+} @18K6)·2($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$)·($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$)· NH_3 ANT ⁻ -Anion	1.3983(17)	1.3862(18)	1.4149(17)	1.4095(17)	1.4504(16)
	1.3950(19)	1.3820(19)	1.4134(17)	1.4092(17)	1.4490(15)
		1.3848(17)	1.4153(17)	1.4141(17)	
		1.3797(18)	1.4138(17)	1.4130(16)	
$\text{K}^{+}[\text{ANT}^-] \cdot 2 \text{NH}_3$ ^[154]	1.400	1.395	1.426	1.423	1.449
Anthracen ^[155]	1.425	1.354	1.432	1.397	1.434

Cs^+ koordiniert η^6 -artig an die Kohlenstoffatome C5, C6 und C7 im mittleren Ring des Anthracenmoleküls (1); die Abstände der Kohlenstoffatome zum Kation liegen im Bereich von 3.404(2)-3.608(2) Å, im Mittel etwas gegenüber $\text{K}[\text{C}_{14}\text{H}_{10}] \cdot 2 \text{NH}_3$ mit 3.172(8)-3.620(2) Å für Molekül A bzw. 3.235(7)-3.588(3) Å für Molekül B verlängert. Das Kation sitzt nicht exakt mittig über der Ebene, die die Kohlenstoffatome bilden, daher sind die Bindungen zu den symmetriegenerierten Atomen C6 und C7 mit 3.608(2) Å minimal länger als die restlichen 4 Atome (maximaler Abstand 3.540(2) Å). Gleichzeitig werden die Atome C9-C13 des Anthracenmoleküls (2) von Cs^+ ebenfalls η^6 -artig an einem äußeren Ring koordiniert. Die Abstände liegen hier bei 3.502(2)-3.597(2), auch hier ist das Kation mit 3.579(2) Å bzw. 3.597(2) Å etwas weiter von zwei Atomen C9 und C14 (maximaler Abstand 3.560(2) Å) entfernt. Zusätzlich koordiniert Cs^+ η^3 -artig rückseitig an die Atome C8, C13 und C14 mit Abständen zwischen 3.502(2)-3.860(2) Å, die Koordinationssphäre von Cs^+ wird durch die zwei Ammoniakmoleküle abgesättigt, die Abstände betragen $\text{Cs1-N1} = 3.236(2)$ Å und $\text{Cs1-N2} = 3.381(3)$ Å.

In Abbildung 3.22 ist in Richtung der a-Achse die Schichtabfolge aus dem am mittleren Ring koordinierten ANT^- (1)-Ion und der Einheit aus ANT^- (2)-Ion, dem Kation Cs^+ und den Ammoniakmolekülen zu sehen. Der Aufbau der Einheit ist noch etwas besser in Abbildung 3.23 zu erkennen: Durch das Inversionszentrum wird durch ein Ammoniakmolekül und Cs^+ eine Art Raute zwischen jeweils 2 Anthracenmolekülen (1) und (2) gebildet.

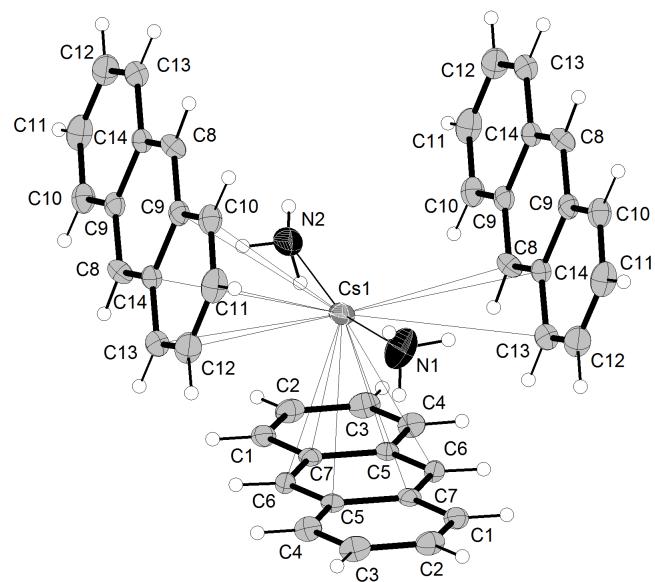


Abbildung 3.21 – Koordination der Anthraceneinheiten durch das Kation

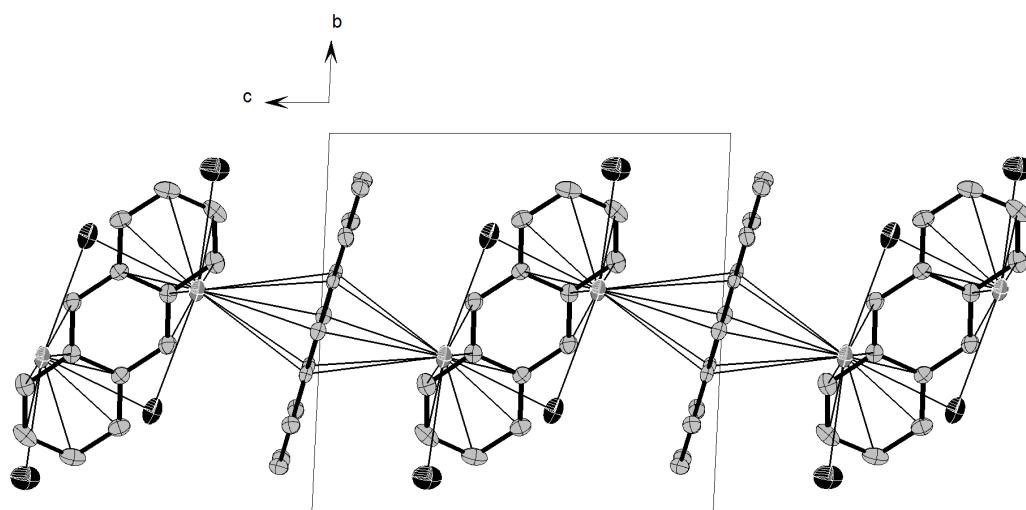


Abbildung 3.22 – Schichtaufbau der Verbindung, Blickrichtung a-Achse

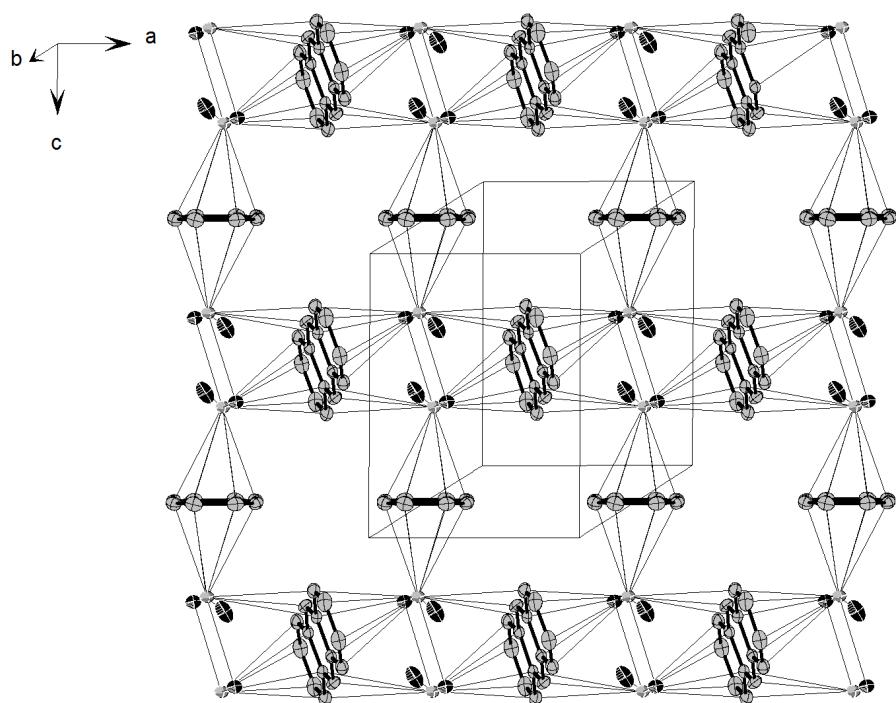


Abbildung 3.23 – Schichtaufbau der Verbindung

Literatur

- [1] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung, Bd. 8*, Springer, **2015**.
- [2] H. H. Otto, X-Ray Powder Diffraction: Why not Use Cu- $K\beta$ Radiation?, **Feb. 2017**, <https://www.researchgate.net/publication/313383288>.
- [3] R. D. Thomas Holz (F.-G. zur Förderung der angewandten Forschunge.V.), WO2002065481A1, **22. Aug. 2002**.
- [4] J. W. Tukey, *Exploratory data analysis*, Reading, Mass., **1977**.
- [5] C. Jürgen, L. Uwe, *Data Mining*, De Gruyter Oldenbourg, Berlin, Boston, **2016**.
- [6] J. Han, J. Pei, M. Kamber, *Data mining: concepts and techniques*, Elsevier, **2011**.
- [7] F. Laves in *Die Naturwissenschaften*, Springer, **1941**, S. 244–256.
- [8] M. Joannis, *C. R. Hebd. Acad. Sci.* **1891**.
- [9] D. J. Chapman, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, PMID: 18510308, 6009–6013.
- [10] D. Rios, M. M. Gillett-Kunnath, J. D. Taylor, A. G. Oliver, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, PMID: 21294520, 2373–2377.
- [11] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Chem-Eur. J.* **2004**, *10*, 3727–3733.
- [12] A. Nienhaus, R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3213–3215.
- [13] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, PMID: 15913347, 7676–7677.
- [14] U. S. Friedrich, Diss., Universität Regensburg, **2016**.
- [15] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3286–3290.
- [16] F. Lips, M. Raupach, W. Massa, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 859–863.
- [17] J. Rüttgers, *Forschung mit Röntgenstrahlen: Bilanz eines Jahrhunderts (1895–1995)*, Springer-Verlag, **2013**.

- [18] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel in *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2009**, S. 155–216.
- [19] Typical X-ray Spectra by Anode Material, Oxford Instruments, **2015**, <https://www.oxford-instruments.com/OxfordInstruments/media/x-ray-technology/application-notes/Typical-X-ray-Spectra-by-Anode-Material.pdf>.
- [20] M. Deutsch, G. Hölzer, J. Härtwig, J. Wolf, M. Fritsch, E. Förster, *Phys. Rev. A* **Jan. 1995**, *51*, 283–296.
- [21] M. Deutsch, E. Förster, G. Hölzer, J. Härtwig, K. Hämäläinen, C.-C. Kao, S. Huotari, R. Diamant, *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol. Apr.* **2003**, *109*, 75–98.
- [22] G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, E. Förster, *Phys. Rev. A* **Dez. 1997**, *56*, 4554–4568.
- [23] E. Prince, A. J. C. Wilson, *International tables for crystallography, Bd. Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables*, Kluwer., **1999**.
- [24] M. Berger, J. Hubbell, S. Seltzer, J. Chang, J. Coursey, R. Sukumar, D. Zucker, K. Olsen, XCOM: Photon Cross Sections Database, NIST Standard Reference Database 8 (XGAM), NIST, PML, Radiation Physics Division, **1998**, <https://www.nist.gov/pml/xcom-photon-cross-sections-database>.
- [25] W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink, H. U. Freund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price, P. V. Rao, *Rev. Mod. Phys. Okt.* **1972**, *44*, 716–813.
- [26] P. Auger, *Sur les rayons [beta] secondaires produits dans un gaz par des rayons x*, Gauthier-Villars, **1925**.
- [27] D. Coster, R. D. L. Kronig, *Physica* **1935**, *2*, 13–24.
- [28] J. H. Hubbell, I. Overbo, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1979**, *8*, 69–106.
- [29] J. J. DeMarco, P. Suortti, *Phys. Rev. B* **1971**, *4*, 1028.
- [30] G. Zanella, R. Zannoni, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1998**, *406*, 93–102.
- [31] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *X rays and crystal structure*, Bell, **1915**.
- [32] D. W. Bennett, *Understanding single-crystal x-ray crystallography*, John Wiley & Sons, **2010**.
- [33] S. M. S. J. H. Hubbell, X-Ray Mass Attenuation Coefficients, National Institute of Science und Technology, **2004**, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>.

- [34] J. Hubbell, *Bibliography of photon total cross section (attenuation coefficient) measurements 10 eV to 13. 5 GeV, 1907-1993*, Mai 1994.
- [35] D. C. Creagh, J. H. Hubbell, *Acta Crystallogr. A* Jan. 1987, 43, 102–112.
- [36] D. C. Creagh, J. H. Hubbell, *Acta Crystallogr. A* Mai 1990, 46, 402–408.
- [37] Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlisPRO, Yarnton, Oxfordshire, England, 2015–2018.
- [38] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. D* Feb. 2009, 65, 148–155.
- [39] D. Creagh, J. Hubbell, *International tables for crystallography Vol. C* 1992, 100, 200–206.
- [40] D. Koningsberger, R. Prins, *X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*, Jan. 1988.
- [41] D. Koningsberger, B. Mojet, G. van Dorssen, D. Ramaker, *Topics in Catalysis* 1. Mai 2000, 10, 143–155.
- [42] M. Wilke, F. Farges, P.-E. Petit, G. E. Brown, Jr., F. Martin, *Am. Min.* 2001, 86, 714.
- [43] S. Brennan, P. L. Cowan, *Rev. Sci. Instrum.* 1992, 63, 850–853.
- [44] J. Hubbell, P. Trehan, N. Singh, B. Chand, D. Mehta, M. Garg, R. Garg, S. Singh, S. Puri, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1994, 23, 339–364.
- [45] M. O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1979, 8, 307–327.
- [46] A. Brunetti, M. S. del Rio, B. Golosio, A. Simionovici, A. Somogyi, *Spectrochim. Acta Part B* 2004, 59, 17th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, 1725–1731.
- [47] M. Krause, C. J. Nestor, C. J. Sparks, E. Ricci, *X-ray fluorescence cross sections for K and L x rays of the elements*, Juni 1978.
- [48] D. Creagh, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* 1990, 295, 417–434.
- [49] R. James, G. Bell, *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, 1948.
- [50] H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Chirality* 2008, 20, 681–690.
- [51] J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeeman, A. J. van Bommel, *Nature* Aug. 1951, 168, 271–272.
- [52] H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Acta Crystallogr. A* Sep. 1999, 55, 908–915.
- [53] L. Sohncke, *Entwickelung einer Theorie der Krystallstruktur*, BG Teubner, 1879.
- [54] H. D. Flack, *Helv. Chim. Acta* 2003, 86, 905–921.

- [55] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr. März* **1965**, *18*, 502–510.
- [56] D. Rogers, *Acta Crystallogr. A Sep.* **1981**, *37*, 734–741.
- [57] A. L. Thompson, D. J. Watkin, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, Special Issue in Celebration of the 65th Birthday of Professor George Flee, 712–717.
- [58] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. B März* **1976**, *32*, 870–877.
- [59] H. Flack, U. Shmueli, *Acta Crystallogr. A* **2007**, *63*, 257–265.
- [60] U. Shmueli, M. Schiltz, H. D. Flack, *Acta Crystallogr. A Juli* **2008**, *64*, 476–483.
- [61] H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Acta Crystallogr. A Juli* **2008**, *64*, 484–493.
- [62] H. D. Flack, U. Shmueli, *Acta Crystallogr. A Mai* **2007**, *63*, 257–265.
- [63] H. D. Flack, G. Bernardinelli, *J. Appl. Crystallogr. Aug.* **2000**, *33*, 1143–1148.
- [64] A. J. B. et al., *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*, 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2009**.
- [65] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr. Apr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [66] R Development Core Team, R: A Language and Environment for Statistical Computing, ISBN 3-900051-07-0, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, **2008**.
- [67] RStudio Team, RStudio: Integrated Development Environment for R, RStudio, Inc., Boston, MA, **2015**.
- [68] U. M. Fayyad, G. Piatetsky-Shapiro, P. Smyth, R. Uthurusamy, *Advances in knowledge discovery and data mining, Bd. 21*, AAAI press Menlo Park, **1996**.
- [69] S. M. Gruner, S. E. Ealick, *Structure* **1995**, *3*, 13–15.
- [70] M. Montel, *X-Ray Microscopy and Microradiography* **1957**, 135–150.
- [71] C. Sheppard, *Pure and Applied Optics: Journal of the European Optical Society Part A* **1995**, *4*, 665.
- [72] K. Shimizu, K. Omote, *The Rigaku Journal* **2008**, *24*.
- [73] S. M. Gruner, J. Milch, G. Reynolds, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **1978**, *NS-25*, 562–565.
- [74] G. Zanella, R. Zannoni, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1996**, *381*, 157–160.
- [75] G. Zanella, R. Zannoni, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. A* **1995**, *359*, 474–477.

- [76] M. Stanton, W. C. Phillips, Y. Li, K. Kalata, *Journal of Applied Crystallography* **Okt. 1992**, *25*, 638–645.
- [77] T. Taguchi, C. Brönnimann, E. F. Eikenberry, *Powder Diffr.* **2008**, *23*, 101–105.
- [78] M. Locker, P. Fischer, S. Krimmel, H. Kruger, M. Lindner, K. Nakazawa, T. Takahashi, N. Wermes, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **Aug. 2004**, *51*, 1717–1723.
- [79] W. P. Burmeister, *Acta Crystallogr. D* **März 2000**, *56*, 328–341.
- [80] A. Gonzalez, C. Nave, *Acta Crystallogr. D* **Nov. 1994**, *50*, 874–877.
- [81] M. Warkentin, R. E. Thorne, *Acta Crystallogr. D* **Okt. 2010**, *66*, 1092–1100.
- [82] P. Seiler, J. D Dunitz, *Aust. J. Phys.* **Juni 1985**, *38*, 405–412.
- [83] A. E. Goeta, J. A. K. Howard, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 490–500.
- [84] T. Schulz, K. Meindl, D. Leusser, D. Stern, J. Graf, C. Michaelsen, M. Ruf, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **Okt. 2009**, *42*, 885–891.
- [85] R. E. Stenkamp, L. H. Jensen, *Acta Crystallogr. A* **Mai 1984**, *40*, 251–254.
- [86] P. A. Karplus, K. Diederichs, *Science* **2012**, *336*, 1030–1033.
- [87] P. P. Ewald, *Kristalle und Röntgenstrahlen, Bd. 6*, Springer-Verlag, **2013**.
- [88] V. Honkimäki, J. Sleight, P. Suortti, *J. Appl. Crystallogr.* **Okt. 1990**, *23*, 412–417.
- [89] N. Spielberg, *Philips Res. Rept* **1959**, *14*, 215–236.
- [90] F. W. K. Rissanen, Copper vs. Molybdenum on a Dual Source SuperNova, Techn. Ber., Agilent Technologies, Inc., **2012**.
- [91] J. H. Williams, *Phys. Rev.* **Aug. 1933**, *44*, 146–154.
- [92] J. H. Scofield, *Phys. Rev. A* **März 1974**, *9*, 1041–1049.
- [93] J. H. McCrary, L. V. Singman, L. H. Ziegler, L. D. Looney, C. M. Edmonds, C. E. Harris, *Phys. Rev. A* **Nov. 1971**, *4*, 1745–1750.
- [94] S. I. Salem, T. H. Falconer, R. W. Winchell, *Phys. Rev. A* **Dez. 1972**, *6*, 2147–2150.
- [95] D. Berenyi, G. Hock, S. Ricz, B. Schlenk, A. Valek, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **1978**, *11*, 709.
- [96] S. T. Manson, D. J. Kennedy, *At. Data Nucl. Data Tables* **1974**, *14*, 111–120.
- [97] K. Jankowski, M. Polasik, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1989**, *22*, 2369.
- [98] K. F. J. Heinrich, C. E. Fiori, R. L. Myklebust, *J. Appl. Phys.* **1979**, *50*, 5589–5591.
- [99] V. W. Slivinsky, P. J. Ebert, *Phys. Rev. A* **Apr. 1972**, *5*, 1581–1586.

- [100] N. V. Rao, S. B. Reddy, G. Satyanarayana, D. Sastry, *Physica B+C* **1986**, *138*, 215–218.
- [101] L. F. S. Coelho, M. B. Gaspar, J. Eichler, *Phys. Rev. A* **Okt.** **1989**, *40*, 4093–4096.
- [102] A. Kucukonder, Y. Sahin, E. Buyukkasap, A. Kopya, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1993**, *26*, 101.
- [103] A. Perujo, J. A. Maxwell, W. J. Teesdale, J. L. Campbell, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **1987**, *20*, 4973.
- [104] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **Jan.** **2015**, *71*, 3–8.
- [105] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **Jan.** **2015**, *71*, 3–8.
- [106] T. R. Schneider, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. D* **Okt.** **2002**, *58*, 1772–1779.
- [107] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. A* **Nov.** **1983**, *39*, 876–881.
- [108] E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, P. Ballester, *Acta Crystallogr. B* **Aug.** **2014**, *70*, 660–668.
- [109] S. Parsons, H. D. Flack, T. Wagner, *Acta Crystallogr. B* **Juni** **2013**, *69*, 249–259.
- [110] R. W. W. Hooft, L. H. Straver, A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **Feb.** **2008**, *41*, 96–103.
- [111] R. W. W. Hooft, L. H. Straver, A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **Aug.** **2010**, *43*, 665–668.
- [112] L. Fahrmeir, R. Künstler, I. Pigeot, G. Tutz, *Statistik: Der Weg zur Datenanalyse*, 7. Aufl., Springer-Verlag, **2011**.
- [113] R. P. Olaf Stefanczyk, Dariusz A. Zajac, XANES study of copper complexes towards structural characterization of cyano-bridged bimetallic networks, annual, Jagiellonian University, Cracow, Poland, **2009**.
- [114] T. Mayr, T. Grassl, N. Korber, V. Christoffel, M. Bodensteiner, *IUCrData* **Feb.** **2017**, *2*, x170276.
- [115] W. David, R. Ibberson, T. Matsuo in *Proc. R. Soc. Lond. A, Bd. 442*, The Royal Society, **1993**, S. 129–146.
- [116] M. Merli, *Acta Crystallogr. A* **Juli** **2005**, *61*, 471–477.
- [117] S. Parsons, T. Wagner, O. Presly, P. A. Wood, R. I. Cooper, *J. Appl. Crystallogr.* **Juni** **2012**, *45*, 417–429.
- [118] P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, K. Prout, D. J. Watkin, CRYSTALS version 12: software for guided crystal structure analysis, **2003**.

- [119] C. Marquardt, T. Kahoun, A. Stauber, G. Balázs, M. Bodensteiner, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14828–14832.
- [120] S. C. Capelli, H.-B. Bürgi, B. Dittrich, S. Grabowsky, D. Jayatilaka, *IUCrJ Sep.* **2014**, *1*, 361–379.
- [121] F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **1. Juni 1977**, *44*, 129–138.
- [122] M. Woińska, S. Grabowsky, P. M. Dominiak, K. Woźniak, D. Jayatilaka, *Sci. Adv.* **2016**, *2*, e1600192.
- [123] T. Kassner, C. Youngdahl, *Metall. Mater. Trans. B* **1973**, *4*, 2663–2664.
- [124] U. Kattner, W. J. Boettinger, *J. Electron. Mater.* **1994**, *23*, 603–610.
- [125] G. P. Vassilev, *J. Alloys Compd.* **2004**, *365*, 164–167.
- [126] B. Eisenmann, M. Asbrand, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1992**, *198*, 283–284.
- [127] M. Asbrand, B. Eisenmann, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1993**, *205*, 323–324.
- [128] T. F. Fässler, C. Kronseder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 561–568.
- [129] H. Von Schnering, R. Kröner, W. Carrillo-Cabrera, K. Peters, R. Nesper, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1998**, *213*, 705–706.
- [130] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, *5*, 17–26.
- [131] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.
- [132] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [133] E. D. Sloan Jr, C. Koh, *Clathrate hydrates of natural gases*, CRC press, **2007**.
- [134] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80.
- [135] L. G. Perla, A. G. Oliver, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, PMID: 25314100, 872–875.
- [136] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3404–3418.
- [137] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3313–3317.
- [138] N. Korber, A. Fleischmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 383–385.
- [139] R. Hauptmann, R. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2220–2224.
- [140] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 526–529.
- [141] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 373–376.

- [142] F. Fendt, Diss., Universität Regensburg, **2016**.
- [143] M. M. Gillett-Kunnath, J. I. Paik, S. M. Jensen, J. D. Taylor, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11695–11701.
- [144] K. Wade in *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry*, Bd. 18, Elsevier, **1976**, S. 1–66.
- [145] T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6400–6406.
- [146] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3538–3541.
- [147] Z.-M. Sun, H. Xiao, J. Li, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9560–9561.
- [148] O. Jarchow, H. Schulz, R. Nast, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 43–44.
- [149] S. Z. Goldberg, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 535–541.
- [150] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem-Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [151] W. W. Brennessel, V. G. Young, Jr., J. E. Ellis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1211–1215.
- [152] H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2393–2394.
- [153] S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, PMID: 17137362, 9357–9365.
- [154] P. K., Diss., Universität Regensburg, **2002**.
- [155] C. P. Brock, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. B* **1990**, *46*, 795–806.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematisches Röntgenspektrum	4
2.2	Typisches energieaufgelöstes Röntgenspektrum einer Mo- und einer Cu-Röhre	4
2.3	Energieaufgelöste Übersicht über die relativen Anteile der Wechselwirkungskomponenten bei dem Element Fe	6
2.4	Energieaufgelöste Übersicht (oben logarithmische Skala, unten lineare Skala) über den Anteil der kohärenten elastischen Strahlung bei ausgewählten Elementen	9
2.5	Übersicht über die absoluten μ/ρ -Werte der Elemente bei Cu-K $_{\alpha}$ -, Cu-K $_{\beta}$ -, und Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung	13
2.6	Änderung des μ/ρ -Wertes verschiedener Elemente in Abhängigkeit der Wellenlänge	14
2.7	Übersicht über die Differenz der μ/ρ -Werte zwischen Cu-K $_{\beta}$ - und Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung bei den Elementen im Periodensystem	15
2.8	Übersicht über die Differenz der μ/ρ -Werte zwischen Cu-K $_{\beta}$ - und Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung bei den Elementen im Periodensystem	16
2.9	Übersicht über die Differenz der μ/ρ -Werte zwischen Cu-K $_{\alpha}$ - und Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung bei den Elementen im Periodensystem	17
2.10	Struktur Ylid-Molekül C ₁₁ H ₁₀ O ₂ S	18
2.11	Vergleich der μ -Werte aus CrysAlisPro ^[37] (links) mit den berechneten Werten bei Cu-K $_{\alpha}$, Cu-K $_{\beta}$ und Mo-K $_{\alpha}$ -Messung (rechts) für Ylid	19
2.12	μ -Werte der Verbindungen 1-6 bei Cu-K $_{\alpha}$, Cu-K $_{\beta}$ und Mo-K $_{\alpha}$	21
2.13	Transmissions-Werte der Verbindungen 1-6 bei Cu-K $_{\alpha}$, Cu-K $_{\beta}$ und Mo-K $_{\alpha}$ in Prozent bei verschiedenen Kristallgrößen	22
2.14	Schematische Darstellung einiger Übergänge zwischen Energieniveaus	24
2.15	Fluoreszenzquerschnitte bei unterschiedlichen Energien für Ni	25
2.16	Vergleich der interpolierten Gesamtfluoreszenzquerschnitte für Cu-K $_{\alpha}$, Cu-K $_{\beta}$ und Mo-K $_{\alpha}$	26
2.17	Vergleich der Fluoreszenzquerschnitte von Cu-K $_{\beta}$ und Mo-K $_{\alpha}$	27
2.18	Vergleich der Fluoreszenzquerschnitte von Cu-K $_{\beta}$ und Mo-K $_{\alpha}$	28
2.19	Vergleich der Fluoreszenzquerschnitte von Cu-K $_{\beta}$ und Mo-K $_{\alpha}$	29

2.20	Vergleich der Fluoreszenzquerschnitte bei unterschiedlichen Wellenlängen für C und O	31
2.21	Vergleich der f'' -Werte aller Elemente bis U in Abhängigkeit der Wellenlänge	33
2.22	Übersicht über die Differenz der f'' -Werte zwischen Cu-K $_{\beta}$ - und Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung bei den Elementen im Periodensystem	35
2.23	Übersicht über die Differenz der f'' -Werte zwischen Cu-K $_{\beta}$ - und Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung bei den Elementen im Periodensystem	36
2.24	Übersicht über die Differenz der f'' -Werte zwischen Cu-K $_{\alpha}$ - und Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung bei den Elementen im Periodensystem	37
2.25	Friedif-Werte der Verbindungen 1-6 bei Cu-K $_{\alpha}$, Cu-K $_{\beta}$ und Mo-K $_{\alpha}$	38
2.26	Ablaufschema der Datenverarbeitung	42
2.27	graphische Benutzeroberfläche von Auto_Script_Platon	43
2.28	Aufbau Goniometer GV alt	45
2.29	Schema Astix-f 1000/260 Cu-K $_{\beta}$ -Spiegel und Strahlengang	47
2.30	Aufbau Goniometer GV alt	50
2.31	Verschobenes und korrektes Reflexbild vor Kollimatorinstallation	50
2.32	Einstellungsmöglichkeiten der Spiegelkammer	51
2.33	Reflexprofil bei Cu-K $_{\alpha}$ (links) und Cu-K $_{\beta}$ (rechts) bei ca. 0.8 Å	57
2.34	Ewald-Konstruktion	61
2.35	Benennungsschema Ylide	71
2.36	Ylid: Zahl unabhängige/gemessene Reflexe, μ -Wert, Daten-Parameter-Verhältnis, Completeness	72
2.37	Ylid: Intensität, I/σ , Rint, RSigma	73
2.38	Ylid: Verlauf der Intensitäten bzw. I/σ bzgl. der Auflösung d	74
2.39	Ylid: Verteilung der Reflexintensitäten	74
2.40	Ylid: R-Werte, Goof, $\Delta\rho_{max/min}$	75
2.41	Ylid: Darstellung des R1-Wertes für unterschiedliche Auflösungsbereiche .	75
2.42	Ylid: Ausgewählte interatomare Abstände	76
2.43	Ylid: Ueq-Werte für ausgewählte Atome	76
2.44	Ylid: Flack, Hooft und Friedif-Werte	77
2.45	Ylid: Zahl unabhängige/gemessene Reflexe, μ -Wert, Daten-Parameter-Verhältnis, Completeness	78
2.46	Ylid: Intensität, I/σ	79
2.47	Ylid: Verteilung der Reflexintensitäten	80
2.48	Ylid: Rint, Rsigma	80
2.49	Ylid: R-Werte, Goof, $\Delta\rho_{max/min}$	81
2.50	Ylid: Flack, Hooft und Friedif-Werte	82

2.51	Ylid: Ausgewählte interatomare Abstände	83
2.52	Ylid: Ueq-Werte für ausgewählte Atome	83
2.53	Benennungsschema Saccharose	86
2.54	Saccharose: Zahl unabhängige/gemessene Reflexe, μ -Wert, Daten-Parameter-Verhältnis, Completeness	87
2.55	Saccharose: Intensität, I/σ , Rint, RSigma	88
2.56	Saccharose: Verlauf der Intensitäten bzw. I/σ bzgl. der Auflösung d	89
2.57	Saccharose: Verteilung der Reflexintensitäten	89
2.58	Saccharose: R-Werte, Goof, $\Delta\rho_{max/min}$	90
2.59	Saccharose: Darstellung des R1-Wertes für unterschiedliche Auflösungsbereiche	90
2.60	Saccharose: Ausgewählte interatomare Abstände	91
2.61	Saccharose: Ueq-Werte für ausgewählte Atome	91
2.62	Saccharose: Flack, Hooft und Friedif-Werte	92
2.63	Benennungsschema Kaliumhydrogentartrat	94
2.64	Kaliumhydrogentartrat: Zahl unabhängige/gemessene Reflexe, μ -Wert, Daten-Parameter-Verhältnis, Completeness	95
2.65	Kaliumhydrogentartrat: Intensität, I/σ , Rint, RSigma	96
2.66	Kaliumhydrogentartrat: Verlauf der Intensitäten bzw. I/σ bzgl. der Auflösung d	97
2.67	Kaliumhydrogentartrat: Verteilung der Reflexintensitäten	97
2.68	Kaliumhydrogentartrat: R-Werte, Goof, $\Delta\rho_{max/min}$	98
2.69	Kaliumhydrogentartrat: Darstellung des R1-Wertes für unterschiedliche Auflösungsbereiche	98
2.70	Kaliumhydrogentartrat: Ausgewählte interatomare Abstände	99
2.71	Kaliumhydrogentartrat: Ueq-Werte für ausgewählte Atome	99
2.72	Kaliumhydrogentartrat: Flack, Hooft und Friedif-Werte	100
2.73	Benennungsschema Strontiumbromid	102
2.74	Strontiumbromid(1): Zahl unabhängige/gemessene Reflexe, μ -Wert, Daten-Parameter-Verhältnis, Completeness	103
2.75	Strontiumbromid(1): Intensität, I/σ , Rint, RSigma	104
2.76	Strontiumbromid(1): Verlauf der Intensitäten bzw. I/σ bzgl. der Auflösung d	105
2.77	Strontiumbromid(1): Verteilung der Reflexintensitäten	105
2.78	Strontiumbromid(1): R-Werte, Goof, $\Delta\rho_{max/min}$	106
2.79	Strontiumbromid(1): Darstellung des R1-Wertes für unterschiedliche Auflösungsbereiche	106
2.80	Strontiumbromid(1): Ausgewählte interatomare Abstände	107

2.81	Strontiumbromid(1): Ueq-Werte für ausgewählte Atome	107
2.82	Strontiumbromid(1): Flack, Hooft und Friedif-Werte	108
2.83	Strontiumbromid(2): Zahl unabhängige/gemessene Reflexe, μ -Wert, Daten-Parameter-Verhältnis, Completeness	109
2.84	Strontiumbromid(2): Intensität, I/σ , Rint, RSigma	110
2.85	Strontiumbromid(2): Verlauf der Intensitäten bzw. I/σ bzgl. der Auflösung d	111
2.86	Strontiumbromid(2): Verteilung der Reflexintensitäten	111
2.87	Strontiumbromid(2): R-Werte, Goof, $\Delta\rho_{max/min}$	112
2.88	Strontiumbromid(2): Darstellung des R1-Wertes für unterschiedliche Auflösungsbereiche	112
2.89	Strontiumbromid(2): Ausgewählte interatomare Abstände	113
2.90	Strontiumbromid(2): Ueq-Werte für ausgewählte Atome	113
2.91	Strontiumbromid(2): Flack, Hooft und Friedif-Werte	114
2.92	Benennungsschema Kupfersulfat	116
2.93	Kupfersulfat: Zahl unabhängige/gemessene Reflexe, μ -Wert, Daten-Parameter-Verhältnis, Completeness	117
2.94	Kupfersulfat: Intensität, I/σ , Rint, RSigma	118
2.95	Kupfersulfat: Verlauf der Intensitäten bzw. I/σ bzgl. der Auflösung d . . .	119
2.96	Kupfersulfat: Verteilung der Reflexintensitäten	119
2.97	Kupfersulfat: R-Werte, Goof, $\Delta\rho_{max/min}$	120
2.98	Kupfersulfat: Darstellung des R1-Wertes für unterschiedliche Auflösungsbereiche	120
2.99	Kupfersulfat: Ausgewählte interatomare Abstände	121
2.100	Kupfersulfat: Ueq-Werte für ausgewählte Atome	121
2.101	Benennungsschema Bleiacetat	123
2.102	Bleiacetat: Zahl unabhängige/gemessene Reflexe, μ -Wert, Daten-Parameter-Verhältnis, Completeness	124
2.103	Bleiacetat: Intensität, I/σ , Rint, RSigma	125
2.104	Bleiacetat: Verlauf der Intensitäten bzw. I/σ bzgl. der Auflösung d . . .	126
2.105	Bleiacetat: Verteilung der Reflexintensitäten	126
2.106	Bleiacetat: R-Werte, Goof, $\Delta\rho_{max/min}$	127
2.107	Bleiacetat: Darstellung des R1-Wertes für unterschiedliche Auflösungsbereiche	127
2.108	Bleiacetat: Ausgewählte interatomare Abstände	128
2.109	Bleiacetat: Ueq-Werte für ausgewählte Atome	128
2.110	Pulverdiffraktogramm Phtalsäure 1	138
2.111	Pulverdiffraktogramm Phtalsäure 2	139
2.112	Pulverdiffraktogramm Phtalsäure 3	139

2.113 Pulverdiffraktogramm Cannabidiol 1	140
2.114 Pulverdiffraktogramm Cannabidiol 2	140
2.115 Pulverdiffraktogramm Cannabidiol 3	141
2.116 Saccharose: Flack, Friedif, η -Parameter	143
2.117 Kaliumhydrogentartrat: Flack, Friedif, η -Parameter	144
2.118 Ylid: Flack, Friedif, η -Parameter	145
2.119 η -Parameter versus u_z , z	146
2.120 Valenzstrichformel und Struktur von Cannabidiol	149
2.121 Fehlgeordnete 18-Krone6-Komplexe in Verbindung 4 ^[119]	150
2.122 Anionenteilstruktur von Verbindung 4 ^[119]	151
3.1 Schutzgasapparatur	153
3.2 Ammoniakanlage	155
3.3 Apparatur zur Kristallsuche	156
3.4 Vergleich Pulverdiffraktogramme des Edukts $\text{NaRbSn}_2\text{Bi}_2$ mit dem simulierten Diffraktogramm von $\text{Rb}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$	160
3.5 links: Asymmetrische Einheit von $\text{Rb}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$; rechts: Pentagonale Dodekaedereinheit pdod	162
3.6 Ausschnitt aus dem 3-dimensionalen pdod-Netzwerk	164
3.7 Koordination von Rb_2 und Rb_3	165
3.8 Vergleich Pulverdiffraktogramme der Festphase $\text{CsKSn}_2\text{Bi}_2$ mit dem simulierten Diffraktogramm von $\text{Cs}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$	166
3.9 Pentagonale Dodekaedereinheit von (2)	169
3.10 Asymmetrische Einheit	173
3.11 Inhalt der Elementarzelle	174
3.12 Anionische Einheit	176
3.13 Inhalt der Elementarzelle von (4)	178
3.14 Darstellung der asymmetrischen Einheit der Verbindung	181
3.15 Darstellung des Anions	185
3.16 Koordination der Kationen	186
3.17 Inhalt der Elementarzelle mit Schichtverlauf	187
3.18 Asymmetrische Einheit der Verbindung	189
3.19 Schema der Bindungsnomenklatur	190
3.20 Einheitszelle der Verbindung	191
3.21 Koordination der Anthraceneinheiten durch das Kation	194
3.22 Schichtaufbau der Verbindung, Blickrichtung a-Achse	194
3.23 Schichtaufbau der Verbindung	195

Tabellenverzeichnis

2.1	Wellenlängen der K-Spektren in Å ^[22]	5
2.2	Verhältnisbereiche der Werte für Wechselwirkungsquerschnitte kohärenter Strahlung	10
2.3	Maximale Differenz $\Delta\mu$ zwischen μ -Werten aus CrysAlisPro ^[37] und berechneten μ -Werten	19
2.4	Verbindungen 1-6	20
2.5	Fluoreszenzausbeute ω_i einiger ausgewählter Atome ^[45]	23
2.6	f'' -Werte einiger ausgewählter Elemente, abhängig von der verwendeten Strahlung ^[23]	34
2.7	Spezifikationen der Einkristalldiffraktometer	45
2.8	Spezifikationen des Pulverdiffraktometers STOE Stadi P	52
2.9	Maximale Auflösung bei unterschiedlichen Wellenlängen	60
2.10	Literaturwerte für das Intensitätsverhältnis Mo-K α /Cu-K α	62
2.11	Literaturwerte für das Intensitätsverhältnis Cu-K β /Cu-K α und Cu-K α /Cu-K β	63
2.12	Intensitäten der Primärstrahlen bei einem Verstärkungsfaktor von 100	63
2.13	Durchschnitts- und Verhältniswerte der Primärstrahlen bei einem Verstärkungsfaktor von 100	64
2.14	Kristalldaten von Ylid	70
2.15	Messstrategie bei dem Ylid-Kristall	71
2.16	Maximale Differenz der Gütefaktoren bei identischen Ylid-Messungen	83
2.17	Kristalldaten von Saccharose	85
2.18	Messstrategie bei Saccharose	85
2.19	Kristalldaten von Kaliumhydrogentartrat	93
2.20	Messstrategie bei Saccharose	93
2.21	Kristalldaten von Strontiumbromid	102
2.22	Messstrategie bei Strontiumbromid	102
2.23	Kristalldaten von Kupfersulfat	115
2.24	Messstrategie bei Kupfersulfat	115
2.25	Kristalldaten von Bleiacetat	122
2.26	Messstrategie bei Bleiacetat	122

2.27 Zusammenfassung der Werte für die Intensitätsverhältnisse	130
2.28 Differenz von Rint, Rsigma	130
2.29 Differenz der R-Werte in Prozentpunkten für vollständige Datensätze	132
2.30 Differenz der R-Werte in Prozentpunkten für abgeschnittene Datensätze	132
2.31 Differenz von Goof-, $\Delta\rho$ -, Flack-, und Hooftwerten	134
2.32 Fehlerdifferenz von interatomaren Abständen und Ueq-Werten	135
2.33 Fehlerdifferenz von interatomaren Abständen und Ueq-Werten	136
3.1 Einwaagen der erhaltenen Verbindungen	158
3.2 Kristalldaten von (1)	161
3.3 Ausgewählte interatomare Abstände/Å	163
3.4 Kristalldaten von (2)	167
3.5 Gitterkonstanten und Volumina	167
3.6 Ausgewählte interatomare Abstände/Å	168
3.7 Zellparameter von Verbindungen mit $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$	171
3.8 Kristalldaten von (3)	172
3.9 Bindungslängen in $[\text{Rb}@[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 5\text{NH}_3$	172
3.10 Kristalldaten von (4)	176
3.11 Bindungslängen in $\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_3[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]_{0.07}[\text{Bi}_7]_{0.93} \cdot 8.93\text{NH}_3$	177
3.12 Verhältnis der mittleren Bindungslängen B:A:C	177
3.13 Kristalldaten von (5)	180
3.14 Ausgewählte interatomare Abstände in $[\text{Ni}@\text{Sn}_9]^{4-}$	181
3.15 Kristalldaten von (6)	184
3.16 Ausgewählte interatomare Abstände in $[\text{Cs},\text{K}]_2[\text{Pt}_2(\text{CN})_6]$	184
3.17 Ausgewählte Bindungswinkel in $[\text{Pt}_2(\text{CN})_6]^{4-}$	185
3.18 Kristalldaten von (7)	188
3.19 Bindungslängen von ANT^- und Anthracen in verschiedenen Verbindungen	190
3.20 Kristalldaten von (8)	192
3.21 Vergleich der Bindungslängen in den Anthraceneinheiten in verschiedenen Verbindungen	193

Inhalt des beigefügten Datenträgers

