

Röntgenpulverdiffraktometrie

Betreuer: Christian Klein
Tel.: 47260
E-Mail: ch.klein@physik.uni-frankfurt.de
Arbeitsgruppe: Prof. Dr. Krellner
Praktikumsräume: _0.417 und _0.420



Goethe-Universität Frankfurt am Main
Fachbereich Physik
Physikalisches Institut
Fortgeschrittenenpraktikum

Stand: 09/2018

1. Einführung

Röntgenbeugung ermöglicht Aussagen über den Aufbau von kristallinen Festkörpern. Die industrielle Hauptanwendung der Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) liegt in der Phasenanalyse und Charakterisierung von Syntheseprodukten. In der Materialforschung dient die Pulverdiffraktometrie zur strukturellen Charakterisierung von Materialproben. Typische Anwendungen sind die Bestimmung von Gitterparametern, Kristallitgrößen und die Strukturlösung unbekannter Verbindungen.

2. Besondere Hinweise

Im Versuch wird mit einem Diffraktometer D8 von Bruker gearbeitet. Eine Inbetriebnahme darf ausschließlich in Rücksprache mit dem zuständigen Assistenten erfolgen. Es handelt sich bei dem verwendeten Gerät um eine Vollschutzapparatur. Bei ordnungsgemäßer Funktion und Bedienung ist eine gesundheitlich bedenkliche Belastung mit ionisierender Strahlung ausgeschlossen.

Im Versuch wird mit Gefahrstoffen gearbeitet. Bei ordnungsgemäßer Handhabung sind gesundheitliche Gefahren durch die verwendeten Stoffe weitgehend auszuschließen. Schwangerschaften sind im Vorfeld anzuzeigen.

3. Vorzubereitende Inhalte

- Kristallographie
 - Kristallsysteme
 - Bravais-Gitter
 - Reziprokes Gitter
 - Miller'sche Indizes
 - Symmetrieelemente im Festkörper / Raumgruppen
 - Bindungsarten / strukturbildende Wechselwirkungen im Kristall

- **Strukturbestimmung**
 - Strukturfaktor
 - Formfaktor
 - Phasenproblem
 - Erzeugung von Röntgenstrahlung, typische Strahlung im Labor
 - Monochromator-Arten, Aufbau und Funktion
 - Einkristall- vs. Pulverdiffraktometrie
 - Probenanforderungen an die einzelnen Methoden

 - **Strukturlösung**
 - Librationseffekte
 - Reitermodell für Strukturlösung
 - Patterson-Synthese
 - Rietveld-Verfeinerung
 - Informationsgewinnung anhand Reflex-Lage und Reflex-Intensität
 - Auslöschungsregeln
 - Textur-Effekte
 - Transmissions- vs. Reflexionsmessungen

 - **Kristallqualität**
 - Paarverteilungsfunktion
 - Kristallitgröße / Scherrer-Gleichung
 - Untergrund

 - **Anwendung des Verfahrens**
 - Qualitative Phasenanalyse
 - Probenscreening
 - Syntheseunterstützung

- **Realisierungen im Labor**
 - Debye-Scherrer-Verfahren
 - Guinier-Geometrie
 - Bragg-Brentano-Geometrie

4. Aufgabenstellung

1. Präparieren Sie eine Pulverprobe einer unbekanntes Kristallmischung.
2. Nehmen Sie ein Röntgenpulverdiffraktogramm der unbekanntes Probe auf und führen Sie im Anschluss eine qualitative Phasenanalyse durch.
3. Nehmen Sie jeweils ein Pulverdiffraktogramm der Proben **1, 2 und 3** auf. Um Welche Verbindung handelt es sich? Welche Aussagen können Sie anhand der Diffraktogramme über die Kristall- und Probenqualität der Verbindung machen? Diskutieren Sie Ihre Erkenntnisse und begründen Sie die getroffenen Aussagen!

Hinweise zur Durchführung:

Probe 1: Es handelt sich hier um das Rohprodukt. Die Probe wird vom Assistenten zur Verfügung gestellt.

Probe 2: Präparieren Sie die Probe wie bei Aufgabe 1. Bringen Sie einen leichten Haftgrund auf den Träger auf, dann das Material vorsichtig leicht mörsern und vorsichtig aufstreuen.

Probe 3: Mörsern Sie das Material kräftig für 5 Minuten! Bringen Sie es dann auf dem Probenträger auf.

4. Nehmen Sie Stellung zum Zusammenhang von Bindungstyp, Kristallstruktur und Eigenschaften als Werkstoff bei gleicher Elementverteilung. Erläutern Sie dies am Beispiel der Modifikationen des Kohlenstoffs. Erläutern Sie vor diesem Hintergrund die Relevanz der Phasenanalyse als Ergänzung zur Elementaranalyse.
5. Bestimmen Sie die Gitterkonstante a inklusive Fehler einer kubischen Elementarzelle anhand der Werte aus Tabelle 1. Um Welches Element handelt es sich? Welcher Strukturtyp liegt hier vor?

h k l	2θ [°]
110	40,262
200	58,251
211	73,184
220	86,996
310	100,632
222	114,923
321	131,171
400	153,535

Tabelle 1: Indizierte Reflexlagen einer unbekanntes Verbindung, gemessen mit $\text{Cu-K}\alpha_1$

5. Literaturempfehlungen

- W. Massa, „Kristallstrukturbestimmung“, Teubner-Verlag
- W. Borchardt-Ott, „Kristallographie“, Springer Spektrum
Sehr gut verständlich, Grundlagen werden erklärt und die Anwendungen aufgezeigt.
- W. Kleber, „Einführung in die Kristallographie“, De Gruyter-Verlag
Das Standardwerk der Kristallographie! Sehr zu empfehlen für alle, die sich dauerhaft vorstellen können im Bereich der Festkörperforschung zu bleiben.
- C. Kittel, „Einführung in die Festkörperphysik“, Oldenbourg-Verlag
- A. West, „Solid-state chemistry and its applications“, Wiley-VCH
Klassische Lehrbücher für die wissenschaftliche Grundausbildung. Nicht so ausführlich wie die oben genannten, aber das Wesentliche ist drin.

Software-Empfehlung für Abbildungen oder Auswertung von Kristallstrukturen zu Hause:

- Mercury
 - <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/csd-community/freemercury/>

Freeware-Programm, kann mit der Cambridge Structural Data Base („CSDB“) kombiniert werden. Das Programm kann mit .cif-Files Kristallstrukturen darstellen, Pulverdiffraktogramme simulieren und Strukturen auswerten.

6. Hinweise für Studierende zum Selbsttest

Folgende Fragen sollten Sie nach der Vorbereitung **problemlos** im Eingangsgespräch beantworten können:

1. Skizzieren Sie ein Pulverdiffraktogramm und erklären Sie, welche Informationen man daraus ableiten kann und wie man das macht.
2. Zeichnen Sie den „Strahlengang“ bei der Bragg-Brentano-Geometrie.
3. Wie wird Röntgenstrahlung erzeugt und warum hat sich Kupfer als Quelle etabliert?
4. Was unterscheidet einen Kristall von einem amorphen Festkörper?
5. Welche strukturbildenden Wechselwirkungen gibt es im Kristall (sortiert nach Stärke)?
6. Warum soll eine Pulverprobe homogen fein gemahlen sein (Hinweis → Statistik/Textur)?