

# 1. Spinstruktur

Unter dem Begriff Spin versteht man eine Eigenrotation von Elektronen im nicht klassisch-physikalischen Sinne. Hier gäbe es zwei Möglichkeiten dieser Eigenrotation: Links- und Rechtsdrehung. Daher ergeben sich für das Elektron zwei mögliche Quantenzustände mit der Spinquantenzahl  $m_s = +1/2$  oder  $m_s = -1/2$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  Spin genannt. Das „Pauliprinzip“ besagt, dass ein Atom, keine Elektronen enthalten darf, die in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen. Daraus schlussfolgert man, dass jedes Orbital nur mit zwei Elektronen, die entgegengesetzte Spins aufweisen, besetzt werden kann.

Das „Pauliprinzip“ wird durch die „Hund’sche Regel“ erweitert und vervollständigt. Die „Hund’sche Regel“ setzt fest, dass die Orbitale einer Unterschale so besetzt werden, dass die Anzahl der Elektronen mit gleicher Spinrichtung maximal wird. Um den Gesamtdrehimpuls zu berechnen spielen Spins ebenso eine wichtige Rolle, der sich aus dem Gesamtspin und dem Gesamtbahndrehimpuls zusammensetzt, mit der Quantenzahl J. Diese Quantenzahl J wird wie folgt berechnet.

$$J = S+L, S+L-1, S+L-2, \dots, S-L \quad (S \leq L) \text{ bzw. } J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, L-S \quad (L \geq S)$$

Jene ist relevant für Termsymbolik, ebenso wie die Spinmultiplizität, die die Formel  $2S+1$  hat. Aus dieser Formel kann man erkennen, ob es sich um ein Singulett ( $S=0$ ), ein Dublett ( $S=1/2$ ), oder ein Triplett handelt ( $S=1$ ).

Atomkerne, die eine ungerade Anzahl Protonen oder Neutronen oder eine ungerade Anzahl beider enthalten, besitzen einen Kernspin, welcher  $\frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)}$  beträgt, wobei h das „Planck’sche Wirkungsquantum“ und I die Kernspinquantenzahl ist. Diesen betragen genau dann 0, wenn es sich um Kerne mit gerader Anzahl von Neutronen und Protonen handelt. Es gibt außerdem verschiedene Spinorientierungen. Diese haben Auswirkungen auf den Magnetismus.

Spinorientierung		Beispiele
$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	Antiferromagnetisch	NiO, TeF <sub>2</sub> , MnF <sub>2</sub> , MnO, CoO
$\nearrow\searrow\nearrow\searrow$	Verkantet	TeF <sub>3</sub> , FeBO <sub>3</sub> (schwache Ferromagnetika)
$\curvearrowright\curvearrowleft\rightarrow\leftarrow$	Spiralförmig	Lanthanoide
$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	Ferromagnetisch	Tb, Dy, Gd, CrO <sub>2</sub> , Fe, Co, Ni
$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	Ferrimagnetisch	Ferrite, Granate

Diese Elektronenkonfiguration, die nicht der Hund'schen Regel entspricht, wird als magnetisch anomal oder als „Low Spin“ bezeichnet, verursacht durch einen starken Liganden.

Alle anderen Konfigurationen gelten als magnetisch normal, b.z.w. „High Spin“, wobei die Zentralionen mit schwachen Liganden gebunden sind.

Die Begriffe High Spin und Low Spin werden eigentlich erst durch die Ligandenfeldtheorie vollständig beschrieben.

Es gibt unterschiedliche Bestimmungsmethoden:

- Magnetische Neutronenbeugung
  - Wechselwirkung von Neutronenstrahlen mit einem Kristall
  - „Wechselwirkung des Neutronenspins mit dem Elektronenspin“
- NMR
  - Wechselwirkung eines Atomkerns mit einem äußeren Magnetfeld, Elektronen benachbarter und eigener Kerne
- Wechselwirkung beruht auf dem Eigendrehimpuls des Kerns
  - Bestimmung der Struktur der (vor allem organischen) Moleküle

Die mathematische Formulierung des „Pauliprinzips“ lautet:  $\Psi(r_2, r_1) = -\Psi(r_1, r_2)$

und besagt, dass eine 2-Elektronen Wellenfunktion ( $\Psi(r_1, r_2)$ ) eine komplizierte Funktion mit 2 Variablen ist, drei für jedes Elektron. Außerdem ändert die Wellenfunktion ihr Vorzeichen, wenn man  $r_1$  und  $r_2$  vertauscht.

Die Energie eines einzelnen Elektrons wird durch den Hamilton-Operator ( $\hat{H}$ ) dargestellt. Die Wellenfkt. ist dann eine Lösung der „Schrödinger-Gleichung“ mit  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ . Hat man nun ein 2-Elektronen Atom, erhält man also:

$$H = H_1 + H_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (\text{für beide Elektronen im gleichen Atom})$$

$H_1$  ist der Hamilton-Operator für das erste Elektron und  $H_2$  entsprechend der für das zweite Elektron.

Wenn man nun dies Elektronen unter Berücksichtigung von Pauli betrachtet, können beide den  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Spin besitzen. Durch Linearkombination ist gewährleistet, dass aber nur eines den  $\alpha$ - und eines den  $\beta$ -Spin besitzt:

$$\sigma_{+(12)} = \alpha_{(1)}\beta_{(2)} + \alpha_{(2)}\beta_{(1)} \quad \text{bzw.} \quad \sigma_{-(12)} = \alpha_{(1)}\beta_{(2)} - \alpha_{(2)}\beta_{(1)}$$

Da die obere Definition greift, ergibt sich also, dass eben die Wellenfunktion das Vorzeichen wechselt, wenn man die Spins vertauscht, also wäre das „Pauliprinzip“ erfüllt und die Spins würden sich paaren  $\rightarrow$  Spinpaarung.

Quellen:

Catherine E. Housecroft, Alan G. Sharpe; Anorganische Chemie; Pearson-Verlag; 2. Aktualisierte Auflage

Riedel, Erwin; Anorganische Chemie; 5. Auflage; deGruyter-Verlag

Atkins, P.W. Physikalische Chemie; 1. Auflage; Spektrum Verlag

Latscha, Klein; Anorganische Chemie; 9. Vollständig überarbeitete Auflage; Springer- Verlag

<http://www.chemgapedia.de>

## 2. Elektronenstruktur

Die Elektronenstruktur beschreibt die Summe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten aller Elektronen in einem Atom/Molekül/Kristall/etc. Die einzelnen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten werden in der Quantenmechanik beschrieben durch  $W = \int \Psi \cdot \Psi \, d\tau$ .

Die Elektronenstruktur beeinflusst chemische und physikalische Eigenschaften der Atome/Moleküle/Kristalle /etc. sowie deren Reaktivität.

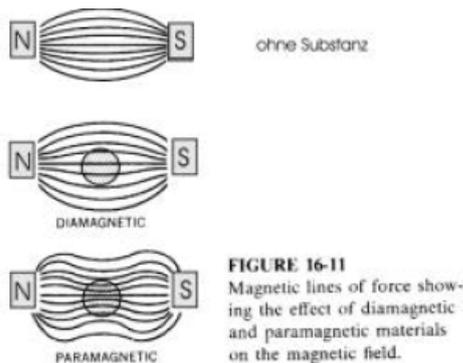
Wichtige Aspekte bezüglich der Elektronenstruktur sind ihre Statik und Dynamik. Die Statik wird beschrieben durch das Dipolmoment  $\mu$ , die Dynamik durch die Polarisierbarkeit  $\alpha$  (nicht zu verwechseln mit der Polarität). Diese beiden Eigenschaften werden für Strukturbestimmungsmethoden genutzt wie IR- und Ramanspektroskopie. Die IR-Spektroskopie beschäftigt sich mit der Änderung der Dipolmomente, die Ramanspektroskopie mit der Änderung der Polarisierbarkeiten. Neben diesen Methoden gibt es noch weitere um Elektronenstrukturen zu ermitteln.

Indirekt ist die Bestimmung über die Elektronenmikroskopie möglich. Diese unterteilt sich in Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Außer der Ermittlung der Elektronenstruktur und der Bildgebung lassen sich mit diesen Methoden auch qualitative und quantitative Analysen durchführen.

Elektronenstrukturen direkt zu bestimmen, ist mittels einer Gouy-Waage und mittels der UV/Vis-Spektroskopie möglich. Mit Hilfe der Gouy Waage lassen sich die magnetischen Eigenschaften eines Moleküls bestimmen. Über diese erhält man dann Aussagen über die Elektronenverteilung bzw. die Elektronenstruktur. Bei der UV/Vis-Spektroskopie erhält man Aussagen über Absorption, Transmission und Extinktion. Näheres zu diesen beiden Methoden folgt.

### Die Gouy-Waage:

Werden die Feldlinienverläufe zwischen den Polen eines Magneten aufgenommen, ergibt sich folgendes Bild:



Im Vergleich zu der Darstellung ohne Substanz, sieht man bei der diamagnetischen Substanz eine Vergrößerung der Feldliniendichte und bei der paramagnetischen eine Verkleinerung dieser.

Diese grobe Klassifizierung lässt sich durch die Messung mit Hilfe der Gouy-Waage bestätigen.

**Messung magnetischer Eigenschaften**

Diamagnetische Stoffe	Paramagnetische Stoffe
<ul style="list-style-type: none"> <li>erfahren Abstoßung</li> <li>werden scheinbar leichter</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>erfahren Anziehung</li> <li>werden scheinbar schwerer</li> </ul>
<p>Methode nach Gouy</p>	<p>Methode nach Faraday</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>homogenes Magnetfeld</li> <li>große Probenmengen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>inhomogenes Magnetfeld</li> <li>kleine Probenmengen</li> </ul>

Werden Substanzen in ein inhomogenes Magnetfeld gebracht, werden paramagnetische Substanzen in das Feld hineingezogen und diamagnetische Substanzen aus dem Feld herausgedrückt. Die Gouy-Waage weist die Messung der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  auf. Der Messvorgang läuft wie folgt ab:

Ein Teil der Probe befindet sich im feldfreien Raum, der andere im Magnetfeld mit Fluss  $B$ . Die Kraft  $f$  auf die Waage ent-

$$f = \frac{1}{2} \frac{1}{V_m} \chi_m A \frac{B^2}{\mu_0}$$

spricht:

mit  $A$  = Durchmesser der Probe,  $B$  = magnetischer Fluss,  $\chi_m$  = Suszeptibilität,  $V_m$  = Volumen der Probe und  $\mu_0$  = molekulare magnetische Moment

Man bestimmt den Para- und Diamagnetismus, diese beiden werden durch die Elektronenverteilung im Molekül beschrieben. So sind z.B. High-Spin-Komplexe paramagnetisch und Low-Spin-Komplexe diamagnetisch. Über diesen Zusammenhang lässt sich Magnetismus mit Elektronenstruktur verknüpfen.

**UV/Vis-Spektroskopie:**

Bei der UV/Vis-Spektroskopie handelt es sich um eine energiensensitive Methode zur Bestimmung von Absorption  $A$ , Transmission  $T$  bzw. Extinktion  $E$ . Diese Größen hängen über folgenden Zusammenhang direkt miteinander zusammen:

$$T = \frac{I_0}{I} ; E = -\log \left( \frac{I_0}{I} \right) ; A + T = 1 \rightarrow E = -\log T ; A + 10^{-E} = 1$$

Zur Bestimmung der Elektronenstruktur ist es sinnvoll die Absorption zu messen. Diese korreliert direkt mit dem Übergang der Valenzelektronen aus dem HOMO in das LUMO.

Ein Absorptionsspektrometer besteht im Wesentlichen aus vier Teilen. Zunächst sendet ein Strahler z.B. in Form einer Wolframlampe, Licht (Photonen) aus. Dieses wird durch das zweite Bauteil, den Monochromator, in seine Wellenlänge zerlegt und nur Strahlung einer Wellenlänge durchgelassen. Nun gilt auch das Lambert-Beer'sche Gesetz. Nach dem Monochromator trifft das monochromatische Licht auf die Probenhalterung mit der Küvette. Diese ist mit der zu vermessenden Probe gefüllt. Auf der anderen Seite der Küvette befindet sich der Detektor. Dieser ist oft ein Photomultiplier, der dazu dient das ankommende Licht zu verstärken und in ein elektrisches Signal umzuwandeln. Dieses wird so umgerechnet, dass die Absorption detektiert werden kann. Um die Absorption des zu untersuchenden Stoffes zu bekommen muss jedoch noch die Absorption des Lösungsmittels abgezogen werden. Falls man mit einem Einstrahlphotometer arbeitet, so muss also zu vor eine Blindprobe des Lösungsmittels vermessen und als Baseline in das Spektrum eingefügt werden. Alternativ kann man diese Baseline auch direkt von dem Spektrum seiner Probe „abziehen“. In einem Zweistrahlphotometer wird das Lösungsmittel als Referenz mit vermessen und automatisch von der Absorption der Probe subtrahiert.

Erfolgte zuvor eine Kalibrierung mit Lösungen bekannter Konzentrationen, so lässt sich beispielsweise eine Lösung mit bekannten Inhaltsstoffen vermessen und die Konzentration so bestimmen. Wird die Extinktion gemessen kann bei verdünnten Lösungen außerdem das Lambert-Beer'sche Gesetz genutzt werden. Zur Substanzidentifikation ist diese Methode nur bedingt geeignet. Durch Vergleich von Spektren bzw. Vergleich mit einer Datenbank ist dies jedoch auch möglich. Außerdem lässt sich über die Beziehung

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

die Energie eines Elektronenübergangs aus der Wellenlänge berechnen. Als Beispiel für ein Absorptionsspektrum befindet sich im Anhang ein Spektrum von verschiedenen Verdünnungen einer Lösung eines  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  – Puffers in dem Rhodamin B gelöst ist.

**Anhang:**

I Literaturverzeichnis:

- „Absorptionsspektrometrie“ von Prof. Dr. D. Winklmaier, August 2005
- <http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/rhodamineB.html>
- Skript Physikalisch-Chemisches Praktikum, V2 – pH-Abhängigkeit einer Solvolyse-reaktion, Universität Siegen, Mai 2000
- <http://www.chemie.uni-hamburg.de/skripte/pc3/Woche7-8-WS.pdf>

II Abbildungen:

Der Aufbau der beiden Photometer die in der UV/Vis-Spektroskopie genutzt werden, sieht wie folgt aus:

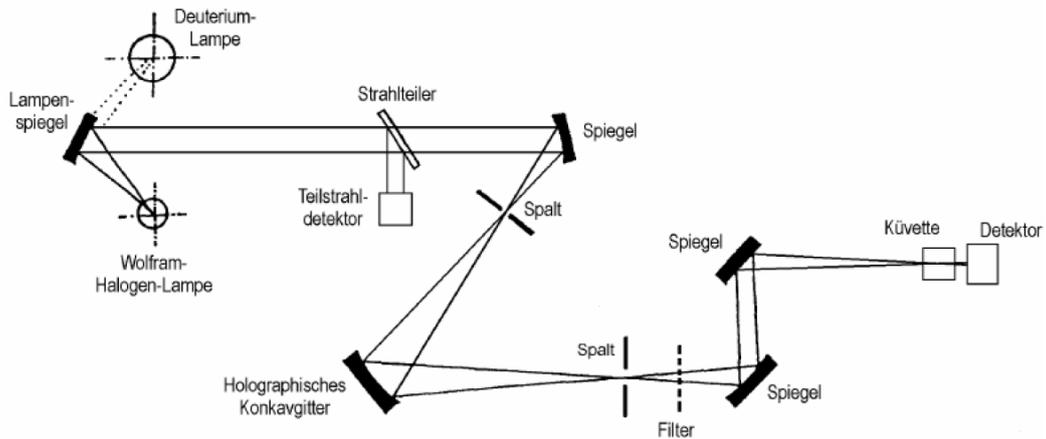


Abb. 1<sup>[1]</sup>: Schematischer Aufbau eines Einstrahlphotometers

[1] :

„Absorptionsspektrometrie“ von Prof. Dr. D. Winklmaier, August 2005

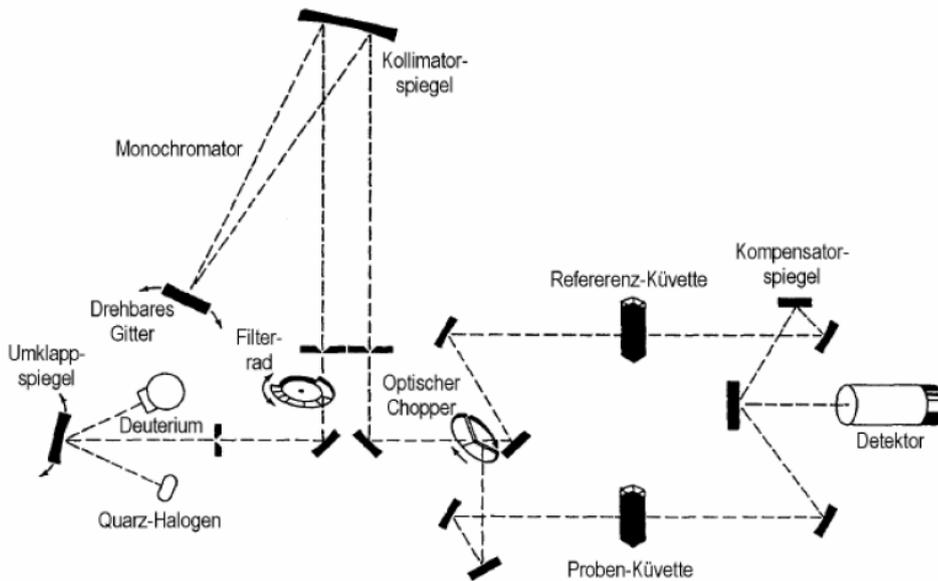


Abb. 2<sup>[1]</sup>: Schematischer Aufbau eines Zweistrahlphotometers (auch mit 2 Detektoren möglich)

Beispiel eines Absorptionsspektrums: (Laut Literatur<sup>[2]</sup> liegt das Absorptionsmaxima bei ca. 542nm)

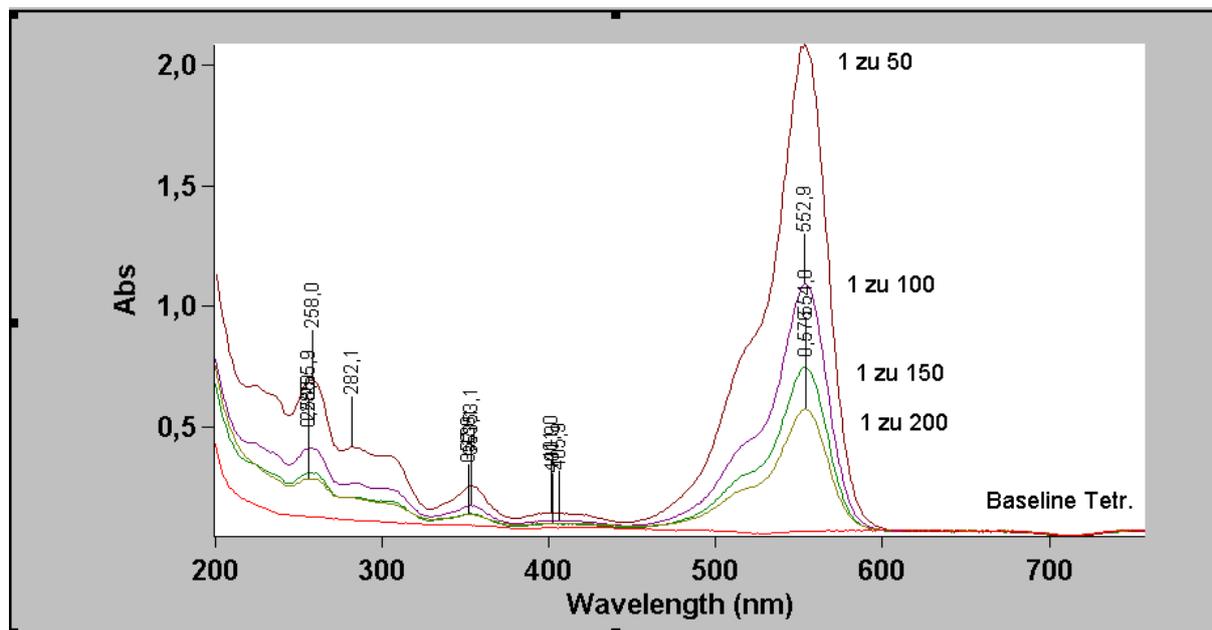


Abb. 3: Spektrum von Rhodamin B, gelöst in einem Natriumtetraboratpuffer (Selbst aufgenommen)

<sup>[2]</sup> : <http://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/rhodamineB.html>

## 3. Molekülstruktur

### 1. Molekülstrukturen

Moleküle bestehen aus Atomen, welche mittels kovalenter Bindungen verknüpft sind. Die jeweiligen beteiligten Atome legen entsprechend ihren Eigenschaften eine räumliche Struktur fest.

#### 1.1 Molekülstrukturen der Hauptgruppenelemente

Eine Möglichkeit die Molekülstruktur qualitativ zu ermitteln ist über das VSEPR-Modell möglich. Hier geht man so vor, dass man zunächst einmal die Valenzstrichformel mit der Konstitution des Moleküls zeichnet, einschließlich der freien Elektronenpaare.

Dann werden die beteiligten Liganden, Bindungen und freien Elektronenpaare so eingezeichnet, dass die Abstoßungsenergie möglichst gering wird. Dies wird dadurch ermöglicht, dass die Liganden und freien Elektronenpaare möglichst weit voneinander entfernt auf einer Kugeloberfläche eingezeichnet werden.

Die freien Elektronenpaare haben einen nicht unerheblichen Einfluß auf die Molekülgeometrie: Einerseits werden die Elektronen vom Kern angezogen, stoßen sich aber jedoch auch gegenseitig ab. Durch dieses Wechselspiel von beteiligten Atomen, Bindungsstärken, vorhandenen oder nicht vorhandenen freien Elektronenpaaren ergibt sich für die Moleküle eine räumliche Struktur, die sich mittels geometrischer Körper darstellen läßt.

Dabei erfasst man als geometrische Körper jeweils die Atome, nicht die freien Elektronenpaare.

So stellt Methan einen Tetraeder da, auch Ammoniak und Wasser leiten sich von diesem Polyeder ab, jedoch ergeben die Atome bei Ammoniak eine trigonale Pyramide, hingegen ist Wasser gewinkelt.

Dies hat weiterhin noch wichtige Auswirkungen auf die Geometrie (Punktgruppe).

Ein Beispiel:

Methan läßt sich in guter Näherung als Tetraeder beschreiben, ein fünfatomiges Molekül mit keinem freien Elektronenpaar in der Valenzschale (Bindungswinkel H-C-H jeweils  $109,47^\circ$ , Punktgruppe  $T_d$ ).

Ammoniak stellt eine trigonale Pyramide dar, ein vieratomiges Molekül mit einem freien Elektronenpaar in der Valenzschale des Stickstoffs (Bindungswinkel H-N-H jeweils  $107^\circ$ ), Punktgruppe  $C_{3v}$ .

Wasser ist ein gewinkelttes Molekül, dreiatomig mit zwei freien Elektronenpaaren in der Valenzschale des Sauerstoffs (Bindungswinkel H-O-H  $104,5^\circ$ ), Punktgruppe  $C_{2v}$ . (Punktgruppensymbole nach Schönflies)

Viele Hauptgruppenelemente lassen sich schon durch diese Strukturen beschreiben, weiterhin kommen noch lineare Strukturen, trigonal, trigonal bipyramidal, tetragonal pyramidal und oktaedrisch vor.

#### 1.2 Die Molekülstrukturen der Verbindungen der Nebengruppenelemente

Bei Verbindungen der Nebengruppenelemente sind die Wechselwirkungen zwischen den bindenden Elektronenpaaren die gleichen wie bei den Elementen der Hauptgruppen. Deshalb ergeben sich auch die gleichen Aussagen für die Molekülstruktur.

Gänzlich anders ist allerdings das Verhalten der nichtbindenden Elektronen, vornehmlich der d-Elektronen.

Die Verteilung der d-Elektronen und die stereochemischen Konsequenzen werden durch die Ligandenfeldtheorie erklärt.

Die Grundlage der Ligandenfeldtheorie ist relativ ähnlich, wie bei der VSEPR-Theorie: wie verteilen sich die d-Elektronen in ihren 5 Orbitalen, um eine möglichst geringe Abstoßung durch die bindenden Elektronen zu erfahren?

Um die relative Orientierung der Aufenthaltsbereiche von d-Elektronen und bindenden Elektronen um ein Atom zu verstehen, ist es hilfreich, ein Koordinatensystem zu Hilfe zu nehmen, dessen Ursprung sich im Mittelpunkt des Atoms befindet. Es gibt nun in diesem Koordinatensystem zwei voneinander zu unterscheidende Sätze von d-Orbitalen.

Der erste Satz hat seine Ausrichtung längs zur Koordinatenachse und umfasst zwei Orbitale. Der zweite richtet sich zu den Kantenmitten eines umschriebenen Würfels aus und umfasst drei Orbitale.

In Abhängigkeit von Anzahl und Art der Liganden und des Zentralatoms, gibt es unterschiedliche Koordinationsmuster.

#### *a) Oktaedrische Koordination*

Falls ein Atom sechs Liganden besitzt, so werden diese durch die Abstossung der bindenden Elektronen in eine oktaedrische Koordination verteilt.

Bei dieser Koordination sitzen die Liganden jeweils an beiden Richtungen der Koordinatenachsen und spannen somit einen Oktaeder auf. Nichtbindende Elektronenpaare befinden sich bevorzugt in den  $d_{xy}$ -,  $d_{yz}$ - und  $d_{xz}$ -Orbitalen, denn diese haben die Position mit der geringsten Abstossung durch die bindenden Elektronen. Diese Orbitale mit geringerer Energie werden als  $t_{2g}$ -Orbitale bezeichnet.

Die restlichen beiden Orbitale werden mit  $e_g$  bezeichnet und haben eine höhere Energie.

#### *b) Tetraedrische Koordination*

Die vier Liganden in einem tetraedrischen Ligandenfeld, kann man sich auf vier von acht Ecken eines Würfels vorstellen.

Dies bringt mit sich, dass die  $t_2$ -Orbitale den bindenden Elektronen näher sind und somit auch eine höher Energie besitzen, als die  $e_g$ -Orbitale. Die Beziehung der  $e_g$ - und  $t_2$ -Orbitale ist also ganz genau umgekehrt wie im oktaedrischen Komplex.

Neben dem Oktaeder und dem Tetraeder sind einige andere Koordinationspolyeder möglich, wie etwa: Quadrat, Dreieck, quadratische Pyramide, oder trigonale Bipyramide.

## **2. Bestimmungsmethoden**

### *a) NMR-Spektroskopie*

Die NMR Spektroskopie ist ein von den Nobelpreisträgern Bloch und Purcell entwickelte Verfahren, mit dem die magnetischen Eigenschaften von Atomen ausgelesen werden. Diese Information wird dann in molekulare Strukturen umgesetzt.

Das Prinzip beruht auf der Wechselwirkung von Radiowellen mit bestimmten Atomkernen der zu untersuchenden Probe, die sich in einem starken, homogenen Magnetfeld befindet.

Grundlage der Messungen ist, dass mit dem Kernspin eines Atoms ein magnetisches Moment verknüpft ist. Im externen Magnetfeld kann ein Kern mit einem Kernspin von  $1/2$  zwei mögliche Orientierungen annehmen. Bei der Einstrahlung von Radiowellen passender Frequenz findet unter Absorption von elektromagnetischer Strahlung ein Übergang vom Grundzustand (magnetisches Moment IN Feldrichtung) in den angeregten Zustand (magnetisches Moment GEGEN die Feldrichtung) statt.

Die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand (d.h. Ausrichtung des Kernspins IN Feldrichtung) und dem angeregten Zustand (Ausrichtung des Kernspins GEGEN die Feldrichtung) ist umso größer, je größer das Magnetfeld am Ort des Kerns ist.

Elektronen in der näheren Umgebung des beobachteten Kerns schirmen diesen gegen das externe Magnetfeld ab, d.h. das effektive Feld am Ort des beobachteten Kerns wird durch eine hohe Elektronendichte verringert. Dies aber wiederum heißt, dass ein Kern mit elektronenreicher Umgebung bei einer anderen Frequenz elektromagnetische Strahlung absorbiert als ein Kern mit elektronenarmer Umgebung.

Kerne mit elektronenarmer Umgebung findet man in einem NMR-Spektrum links; Kerne mit einer elektronenreichen Umgebung findet man im NMR-Spektrum weiter rechts. Hier spricht man auch von "Hochfeld- und Tieffeldverschiebung".

In einem NMR-Spektrum gibt es nicht nur Signale mit einem Peak (Singulett), sondern auch Signale mit mehreren Peaks (Multipllett). Ein Multipllett tritt immer dann auf, wenn das beobachtete H-Atom mind. 1 am benachbarten C-Atom befindliches (vicinal) H-Atom hat.

Für die Multiplizität eines Signals gilt die N+1 Regel, die besagt, dass ein H-Atom mit N vicinalen Nachbar-H's zu einem (N+1) Multipllett aufgespalten wird.

Aus den Informationen über die Multiplizität und der chemischen Verschiebung kann der erfahrene Anwender Strukturinformationen über die untersuchte Probe erhalten.

### *b) IR-Spektroskopie*

Die IR-Spektroskopie beruht auf der Tatsache, daß die Energien der meisten Molekülschwingungen im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegen. Daher kann auf Grund der Absorptionsbanden in IR-Spektren, auf die An- bzw. Abwesenheit bestimmter Strukturelemente im Molekül geschlossen werden. Man erhält so Informationen über den molekularen Aufbau einer Substanz, die mit anderen Methoden nur schwer oder gar nicht zu erhalten wären.

Lage und Intensität der Absorptionsbanden sind außerordentlich stoffspezifisch. Man kann daher durch direkten Vergleich von Spektren bekannter Substanzen mit Spektren unbekannter Substanzen diese Substanzen eindeutig identifizieren.

Außerdem gibt das IR-Spektrum wertvolle Hinweise auf den molekularen Aufbau von unbekanntem Verbindungen, so daß deren Struktur erkennbar wird.

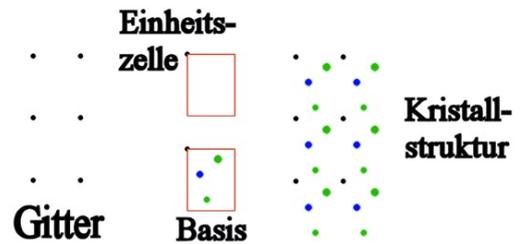
Weiterhin läßt sich hier mit Hilfe von Punktgruppen ein Erwartungsspektrum erstellen und dieses dann mit dem aufgenommenen Spektrum vergleichen, was weiterhin auch eine Abschätzung der Struktur des Moleküls erlaubt.

Verwendete Literatur:

- 1) Ulrich Müller: Anorganische Strukturchemie, 4.Auflage, Teubner Verlag
- 2) J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: Schwingungsspektroskopie, 2.Auflage, Georg Thieme Verlag.
- 3) [www.wikipedia.de](http://www.wikipedia.de)

## 4. Kristallstruktur

Ein Kristall ist ein anisotroper homogener Körper, der eine dreidimensional periodische Anordnung der Bausteine (Atome, Ionen, Moleküle) besitzt. Seine Struktur stellt die sichtbare Anordnung der Bausteine dar und kann sich als Summe von Gitter und Basis vorgestellt werden. Die Basis ist dabei die einem Gitterpunkt entsprechende Baueinheit aus Atomen, Molekülen oder Ionen und bildet die Elementarzelle. Die Elementarzelle oder auch Einheitszelle ist die kleinste geometrische Einheit eines Kristallgitters durch deren Translation ein Gitter aufgebaut werden kann. Das Kristallgitter, oder auch Raumgitter, wird durch die Basisvektoren  $a_1, a_2, a_3$  definiert. Durch eine Translation  $R = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$  mit  $l_{1-3}$  ganze Zahlen kann jeder Gitterpunkt erreicht werden. Eine Kristallstruktur entsteht somit durch lückenloses, dreidimensional periodisches Aneinanderreihen identischer Elementarzellen.



Je nach Symmetrie der Struktur können Systeme von Basisvektoren definiert werden. Insgesamt können im dreidimensionalen Raum sechs verschiedene solcher Koordinatensysteme aufgestellt werden, die als Kristallsysteme bezeichnet werden. In der Kristallographie können sie zur Strukturbeschreibung verwendet werden. Die möglichen Elementarzellen werden durch Bravais-Gitter beschrieben. Es treten wiederum im dreidimensionalen Raum 14 Gittertypen auf, die sich den einzelnen Kristallsystemen zuordnen lassen. Die Kombination der Bravais-Gitter mit den raumfüllenden Symmetrie- sowie den Translationselementen ergeben dann 230 Raumgruppen. Sie beschreiben die Symmetrie des Körperinhalts.

Weiterhin können sogenannte Netzebenen im Kristallgitter definiert werden. Betrachtet man die Eckpunkte der Elementarzellen in einem Kristall, so liegen sie jeweils auf einer Schar von parallelen Netzebenen, die alle untereinander einen konstanten Netzebenenabstand aufweisen. Es existiert eine Vielzahl solcher Netzebenenscharen in einem Kristall. Durch den Netzebenenabstand und die räumliche Lage, beschrieben in Form der Millerschen Indizes  $hkl$ , lassen sie sich charakterisieren.

In der Kristallstrukturanalyse werden Röntgenbeugungsmethoden eingesetzt (siehe unten). Um die Röntgeninterferenzbilder interpretieren zu können, wird ein Hilfsmittel gebraucht. Dazu wurde das sogenannte „reziproke Gitter“ eingeführt. Es schafft einen Zusammenhang zwischen den Netzebenenscharen des Kristalls und dem Beugungsbild. Jeder Punkt im reziproken Gitter stellt eine Netzebenenschar dar. Gleichzeitig ist jeder Punkt das Abbild eines an der jeweiligen Netzebene gebeugten Röntgenstrahls. In diesem Zusammenhang wird auch von Beugungsreflexen gesprochen. Das Beugungsbild enthält alle Informationen des Kristallgitters (finger print): Aus der Symmetrie des Beugungsbildes folgt das Kristallsystem, und zusammen mit den Reflexintensitäten lässt sich weiterhin die Raumgruppe ermitteln. Die Lage der Reflexe ermöglicht die Berechnung der Gitterkonstanten. Die Intensität der Reflexe macht zudem Aussagen über die Elektronendichte der jeweiligen Netzebenen und somit über die Elementarzelle und die Struktur der Verbindung.

### Methoden zur Kristallstrukturbestimmung

#### *Röntgenpulverdiffraktometrie*

Eine Methode zur Bestimmung der Kristallstruktur ist das phasensensitive XRD-Verfahren, auch unter dem Begriff der Pulverdiffraktometrie bekannt. Dieses Verfahren beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlung an Streuzentren von kristallinen Substanzen, den Elektronenwolken der Atome. Voraussetzung für erfolgreiche Messungen mittels XRD ist, dass die zu untersuchende Substanz in kristalliner Form vorliegt, also eine Fernordnung der Struktur aufweist. Es können Einkristalle sowie Kristallpulver gemessen werden. Die Röntgenstrahlung wird dabei mit Hilfe einer Röntgenröhre hergestellt, welche aus einer Wolframkathode und standardmäßig aus einer Kupferanode besteht. Durch Beschleunigung eines Elektronenstrahls und durch die anschließend abrupte Abbremsung der Elektronen durch das Aufstoßen und Eindringen in die Kupferanode wird Bremsstrahlung, charakteristische Röntgenstrahlung und Lilienfeldstrahlung erzeugt. Die an der Oberfläche der Kristallite gebeugte Strahlung unterscheidet sich hinsichtlich ihrer Phase von der Ausgangsstrahlung. Diese

gebeugte Strahlung wird detektiert und in ein Präzessionsdiagramm umgewandelt., welches das reziproke Gitter der vermessenen Kristallstruktur beschreibt. Jeder Gitterpunkt des reziproken Gitters beschreibt dabei eine Netzebenenschar der realen Kristallstruktur. Durch anschließende Fourier-Transformation am reziproken Gitter erhält man Gitterkonstanten der untersuchten Struktur, welche sich mit Hilfe von bereits bekannten Gitterkonstanten in einschlägigen Datenbanken vergleichen und somit bestimmen lassen. Unbekannte Gitterkonstanten weisen dabei auf eine neue, noch nicht bekannte Struktur hin. Wichtigste Voraussetzung für ein wissenschaftliches Nutzen der Röntgenbeugung ist neben dem kristallinen Charakter der Probe die Erfüllung der Bragg'schen Gleichung, die wie folgt beschrieben wird:  $n\lambda = 2d \sin \theta$   $n$  ist dabei eine ganze Zahl und  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung.  $d$  ist der Abstand der Netzebenen im Kristall zueinander und  $\theta$  der Einfallswinkel bzw. Ausfallswinkel der Röntgenstrahlung. Daraus folgt, wenn  $n$  und  $\lambda$  bekannt sind, durch Umstellen der obigen Gleichung, der Netzebenenabstand ermittelt werden kann.

### *Neutronenbeugung*

Neben Röntgenbeugung ist auch Neutronenbeugung in der Strukturanalyse von Bedeutung. Oft werden Neutronenbeugungsbilder ergänzend zu Röntgenbeugungsbildern verwendet um die 3D-Struktur von beispielsweise Kristallen zu bestimmen.

Neutronen sind ungeladene Teilchen, die Welleneigenschaften besitzen. Sie wechselwirken mit Atomkernen und den magnetischen Momenten von Elektronen. Trifft ein Neutronenstrahl auf eine kristalline Probe findet eine Wechselwirkung mit den Atomkernen statt aus der Beugungsbilder entstehen, die charakteristisch sind. Neutronen werden besonders gut von den Protonen der Wasserstoffatome gestreut, daher liefert die Neutronenbeugung wichtige Informationen über kristalline organische Verbindungen (z.B. Proteine) sowie über die Integration von Wassermolekülen in der Kristallstruktur. In der Röntgenstrukturanalyse ist Wasserstoff aufgrund seiner geringen Elektronendichte nicht sichtbar. Ein Vorteil ist, dass die Probe bei der Analyse vollständig intakt bleibt.

Allerdings ist die kontinuierliche Darstellung von Neutronen technisch schwer zu bewerkstelligen. Als Neutronenquellen kommen sowohl Kernreaktoren (Kernspaltung) als auch Spallationsquellen (Abspaltung von Neutronen) in Frage.

Interessant wäre eine Strukturanalyse mittels Neutronenbeugung auch für das in der Vorlesung vorgestellte Li-CO-Oxoselenat gewesen. Mittels Neutronenbeugung hätte man eventuelle Hydroniumionen detektieren können und somit einen wichtigen Beitrag zur Strukturaufklärung leisten können.

### Quellenangaben:

Naurer, H., Heller W., *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, 3. erw. und neubearb. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim (2002)

[www.chemgapedia.de/glossar/neutronenbeugung](http://www.chemgapedia.de/glossar/neutronenbeugung)

[www.wikipedia.de/neutron](http://www.wikipedia.de/neutron)

pdf-file: Neutronenbeugung/TU-Braunschweig/Institut für anorganische und analytische Chemie

## 5. Gitterstruktur

### Verwandte Begriffe

Atomgitter, Beugungsgitter, Bravais-Gitter, Elementarzelle, Gitteratom, Gitterfehler, Gitterpolymere, Ionengitter, Koordination, Kristallbaufehler, Kristallgitter, Kristallographie, Kristallstruktur, Metallgitter, reziproke Gitter, Schichtgitter, Symmetrie, Valenzgitter

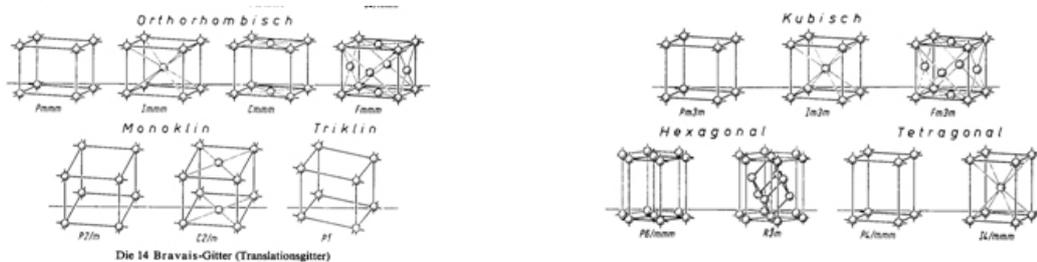


Abbildung 1: Die 14 Bravais-Gitter (Translationsgitter)

### Chemisch u. physikalisch relevante Größen

Gitterenergie, Gitterkonstante, Koordinationszahlen

### Bestimmungsmethoden

Röntgenstrukturanalyse, Röntgenbeugung (XRD)

### Definition:

Kristalle bestehen im Allgemeinen aus einem homogenen Muster. Dieses ist definiert durch eine dreidimensionale Anordnung von Punkten im Raum welche auf mathematische Gesetzmäßigkeiten beruht und die physikalischen Eigenschaften der Kristalle beeinflusst.

Die kleinste sich periodisch wiederholende Einheit eines Gitters ist die Elementarzelle. Diese enthält alle Informationen, die zum Beschreiben des Kristalls notwendig sind. Durch Translationssymmetrie wird die Elementarzelle zu einem dreidimensionalen Netz erweitert. Im dreidimensionalen Raum beschreiben die 14 Bravais-Gitter jede Möglichkeit der Zellenform. Von jedem Gitterpunkt der Zelle muss der (unendlich ausgedehnte) Kristall genau gleich aussehen. Die Kristallstruktur wird also durch Gitterstruktur und Basis definiert.

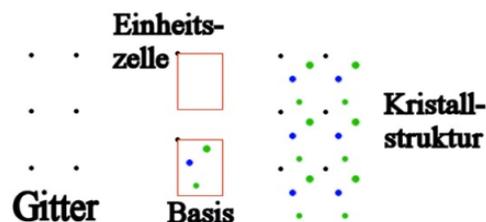


Abbildung 1 (<http://de.academic.ru/pictures/dewiki/49/180px-Kristallstruktur.jpg>)

### **Bestimmungsmethode**

Um die Art eines Kristallgitters zu bestimmen wird die zu untersuchende Substanz mit Röntgenstrahlen beschossen. Trifft diese Strahlung auf die Valenzelektronen des Kristallgitters werden Elektronen von ihrer Flugbahn abgelenkt. Je nachdem ob Beugung oder Streuung der Elektronen gemessen werden spricht man von Röntgenbeugung (international *X-Ray Diffraction*, XRD) oder Röntgenstreuung. Röntgenstrahlen zeigen die gleichen Beugungserscheinungen wie Licht und alle anderen elektrischen Wellen.

Sehr häufig wird hierfür monochromatische Röntgenstrahlung verwendet. Verwendet man Neutronenstrahlung geschieht die Beugung bzw. Streuung an den Atomkernen. Der Einsatz von Elektronenstrahlen ist auch möglich. Wegen der starken Wechselwirkungen unter den Elektronen aber noch nicht ausgereift.

Die Strukturbestimmung geschieht anhand des aufgenommenen Beugungsmusters, welches sich durch Wechselwirkungen von Elektronen mit der Strahlung ergibt. Bestimmt wird hierbei also die Elektronenverteilung in der Elementarzelle. Die Geometrie dieser kann anhand der Winkel abgeleitet werden, unter denen die Beugungsmaxima auftreten.

### **Laue-Verfahren**

Im Laue-Verfahren wird ein Einkristall polychromatischer Röntgenstrahlung ausgesetzt. Die Bragg-Gleichung wird hierbei durch Variation der Wellenlänge erfüllt. Die erhaltenen Reflexe sind nicht eindeutig den Netzebenenabständen zuzuordnen. Es wird heute noch zur Untersuchung dynamischer Prozesse, beispielsweise in Proteinkristallen verwendet.

### **Debye-Scherrer-Verfahren**

Beim Debye-Scherrer-Verfahren (auch Pulvermethode oder Pulveraufnahme genannt) wird eine Probe aus pulverisiertem, kristallinem Material mit einem feinen monochromatischen Röntgenstrahlbündel beschossen. Auf der anderen Seite wird ein fotografischer Film aufgestellt.

Auf dem Film bilden sich kreisförmige Muster. Treffen die Röntgenstrahlen ein kristallines Teilchen der Probe gerade so, dass die Bragg-Gleichung erfüllt ist, werden sie optimal gebeugt, das heißt sie verstärken sich gegenseitig (vgl. Interferenz) und erzeugen mit den anderen optimal gebeugten Strahlen einer Gitterebene einen Kegel. Das Abbild des Kegels ist auf dem Film zu sehen. Durch eine regelmäßige Rotation können für alle Gitterebenen die Kegelabbilder aufgenommen werden.

### **Quellen:**

RÖMPP Chemie Lexikon

<http://positron.physik.uni-halle.de>

## 6. Magnetische Strukturen

### 1. Charakteristika von Magnetfeldern und magnetischen Stoffen

Man beschreibt ein Magnetfeld durch die **magnetische Flussdichte  $B$**  (magnetische Induktion, Einheit  $\frac{Vs}{m^2}$ ) bzw.  $\frac{Vs}{m^2}$ ) oder durch die **magnetische Feldstärke  $H$**  (magnetische Erregung, Einheit:  $\frac{A}{m}$ ).

Im Vakuum hängen die Größen wie folgt zusammen:

$$B = \mu_0 \cdot H \quad \text{mit} \quad \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{Vs}{Am}$$

als **magnetischer Feldkonstante**.  $B$  gibt somit die Dichte der Feldlinien mit der Stärke  $H$  an.

Das magnetische Verhalten von Stoffen wird prinzipiell durch zwei stoffspezifische Größen festgelegt:

#### a) Die magnetische Permeabilität $\mu$

Wird ein Körper in ein homogenes Magnetfeld eingebracht, dann ist im Körperinneren eine neue Flussdichte  $B_{\text{innen}}$  vorhanden, die sich von der äußeren Flussdichte  $B_{\text{außen}}$  unterscheidet.

Es gilt:

$$B_{\text{innen}} = \mu_r \cdot B_{\text{außen}}$$

mit  $\mu_r$  als dimensionsloser (relativer) **Permeabilitätszahl** (Proportionalitätskonstante). Sie gibt die Durchlässigkeit eines Stoffes für die magnetischen Feldlinien an.

#### b) Die Suszeptibilität $\chi$

Es resultiert aus den Unterschieden der beiden Flussdichten eine Differenz  $\Delta B$ , die man als **magnetische Polarisation** bezeichnet. Hierfür gilt:

$$\Delta B = \chi \cdot B_{\text{außen}}$$

wobei  $\chi$  eine stoffspezifische Konstante ist, die man als **magnetische Suszeptibilität** bezeichnet. Man kann sie physikalisch als ein Maß dafür ansehen, in wie weit sich ein Stoff magnetisieren lässt, d.h. selbst magnetische Eigenschaften annimmt.

### 2. Was ist eine Magnetstruktur?

Die Magnetstruktur eines Atoms bzw. eines Moleküls wird vor allem durch die Elektronenhülle bestimmt. Jedem Elektron kann man einen **Bahndrehimpuls  $l$**  und einen **Spin  $s$**  zuordnen. Durch die dadurch bewirkte Rotation des geladenen Teilchens ergibt sich nach den Maxwell'schen Gleichungen ein **magnetisches Moment  $\mu$** . Das resultierende Moment (sofern von 0 verschieden) bewirkt dementsprechend eine magnetische Struktur des Stoffes. Man beachte, dass aber auch Atomkerne die magnetische Struktur beeinflussen (darauf beruht z.B. die NMR-Spektroskopie).

### 2. Diamagnetismus und Paramagnetismus

#### a) Diamagnetismus

Im Falle eines diamagnetischen Stoffes gilt:

$$\mu_r < 1; \chi < 0$$

Prinzipiell sind alle Atome, Ionen oder Moleküle diamagnetisch, vorausgesetzt sie haben eine abgeschlossene Unterschale / Schale. Abgeschlossene Schalen rufen kein magnetisches Moment hervor, da hierin alle Elektronen gepaart vorliegen, d.h. dass sich die magnetischen Momente der Elektronen gegenseitig kompensieren.

Befindet sich dieser Stoff nun in einem äußeren Magnetfeld, werden in den Molekülorbitalen des Stoffes elektrische Ströme induziert, die denen des äußeren Magnetfeldes entgegen gerichtet sind (Lenz'sche Regel!) und diese vollständig kompensieren. Das Resultat ist die Abstoßung des diamagnetischen Stoffes vom äußeren Magnetfeld.

### b) Paramagnetismus

Im Falle eines paramagnetischen Stoffes gilt:  $\mu_r > 1; \chi > 0$

Zu den diamagnetischen Eigenschaften eines jeden Stoffes kommen paramagnetische Eigenschaften hinzu, unter der Voraussetzung, dass dieser ungepaarte Elektronen in seinen Schalen aufweist.

Wirkt ein äußeres Magnetfeld auf einen paramagnetischen Stoff ein, so sind die magnetischen Momente der Elektronen dem äußeren Magnetfeld gleichgerichtet, da dies der energetisch günstigere Zustand ist. Dadurch wird der Stoff magnetisiert und über eine Kraft in das äußere Magnetfeld hineingezogen.

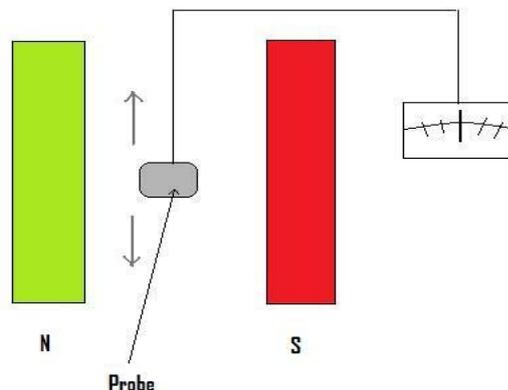
Die paramagnetische Suszeptibilität ist temperaturabhängig und folgt oberhalb einer charakteristischen Temperatur dem **Curie-Weiss'schem Gesetz**:

$$\chi_{\text{met}} = \frac{C}{T - \theta}$$

wobei  $C$  die *Curie'sche Konstante*,  $\theta$  die *Weiss'sche Konstante* und  $T$  die absolute Temperatur ist. Unterhalb dieser charakteristischen Temperatur kommt es aufgrund quantenmechanischer Spin-Spin-Kopplungen zur spontanen Magnetisierung, die auch temperaturunabhängig ist (**van Vleck'scher Paramagnetismus**).

### c) Messung der magnetischen Eigenschaften mit der Gouy-Magnetwaage

Die folgende Abbildung soll den Aufbau der Magnetwaage schematisch zeigen:



**Abb.1.: Prinzip der Gouy-Magnetwaage**

Ein rein diamagnetischer Stoff wird vom äußeren, angelegten Magnetfeld abgestoßen und der Zeiger des Messgerätes schlägt um einen bestimmten Wert nach rechts aus.

Im Falle eines paramagnetischen Stoffes erfolgt aufgrund der Anziehung des Stoffes in das Magnetfeld ein Ausschlag nach links und zwar umso stärker, je höher die Anzahl der ungepaarten Elektronen ist.

Eine besonders nützliche Anwendung findet diese Methode in der Komplexchemie, wo mit der Magnetwaage festgestellt werden kann, ob ein Komplex einen High-Spin- oder Low-Spin-Zustand einnimmt. Aus der Intensität des Zeigerausschlags kann indirekt auf die Anzahl der ungepaarten Elektronen geschlossen werden.

Man bedient sich hierzu der sog. **Spin-Only-Formel**:

$$\mu_{\text{m}} = \sqrt{n \cdot (n + 2)} \cdot \mu_{\text{B}}$$

Das so berechnete magnetische Moment  $\mu_{\text{m}}$  ist ein Vielfaches des **Bohr'schen Magnetons**  $\mu_{\text{B}} = 9,27 \cdot 10^{-24} [\text{A} \cdot \text{m}^2]$  eines Elektrons. Für  $\mu_{\text{m}}$  sind somit theoretische Werte berechenbar und mit den experimentellen Werten vergleichbar.  $n$  ist die Zahl ungepaarter Elektronen.

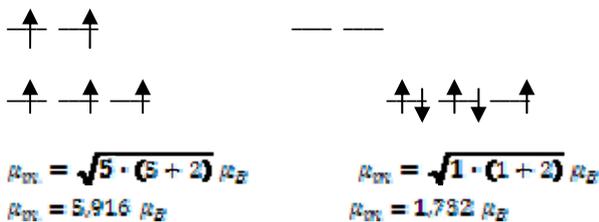
**Bsp.: [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>**

Die Messung des Komplexes mit der Magnetwaage ergab ein magnetisches Moment  $\mu_{\text{m}} = 5,3 \cdot \mu_{\text{B}}$

Die Anzahl der ungepaarten Valenzelektronen in Fe<sup>3+</sup> beträgt  $n=5$ , der Komplex ist somit paramagnetisch.

**High-Spin-Konfiguration**

**Low-Spin-Konfiguration**



Der berechnete theoretische Wert von  $\mu_{\text{m}}$  für die High-Spin-Konfiguration stimmt nahezu mit dem experimentell ermittelten Wert überein, wodurch diesem Komplex nun eindeutig die oben dargestellte High-Spin-Konfiguration zugeordnet werden kann.

**3. Die magnetische Ordnung von Festkörpern**

In Feststoffen sind die magnetischen Momente der Elektronen nur innerhalb kleiner Bereiche, der sog. Weiss'schen Bezirke geordnet. Hierbei beobachtet man weiterhin kooperative Phänomene aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung der Weiss'schen Bezirke paramagnetischer Atome, Ionen oder Moleküle über größere Bereiche im Feststoff.

**a) Ferromagnetismus**

Die magnetischen Momente der einzelnen Weiss'schen Bezirke heben sich gegenseitig auf, so dass ferromagnetische Stoffe, wie z.B. Eisen, nach außen hin nicht magnetisch erscheinen.

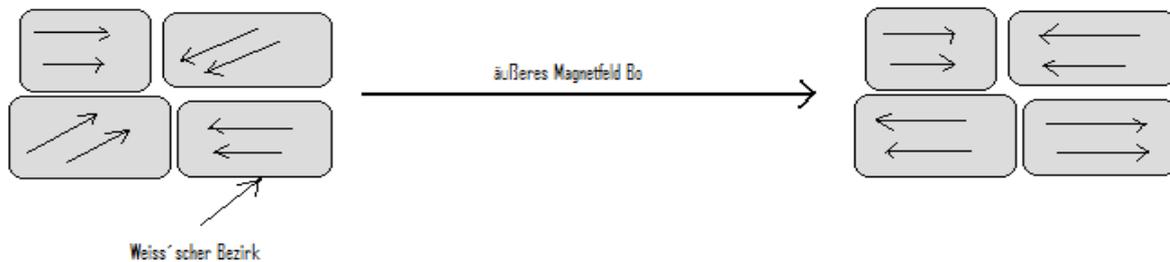
Wird ein solcher Stoff jedoch in ein Äußeres Magnetfeld eingebracht, richten sich die magnetischen Momente aller Weiss'scher Bezirke in die gleiche Richtung aus, so dass ein magnetischer Nordpol und ein Südpol entstehen, die den Polen des äußeren Magnetfeldes entgegen gerichtet sind. Dieser Stoff verhält sich dann selbst wie ein Magnet, jedoch nur so lange, wie das äußere Magnetfeld einwirkt.



**b) Antiferromagnetismus**

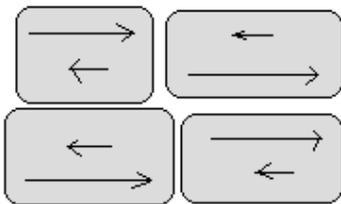
Die magnetischen Momente in den einzelnen Weiss'schen Bezirken ordnen sich bei Einwirken eines Äußeren Magnetfeldes entgegengesetzt aus, so dass sich antiferromagnetische Stoffe dann nicht magnetisch Verhalten. Ein Beispiel für einen solchen Stoff ist Mangan(II)oxid.

Die zwar vorhandenen paramagnetischen Bezirke kompensieren sich gegenseitig, und ein solcher Stoff verhält sich deshalb diamagnetisch.

**c) Ferrimagnetismus**

Ferrimagnetismus tritt in Verbindungen auf, die zwei verschiedene Kationen enthalten, die voneinander verschiedene magnetische Momente haben. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Die magnetischen Momente der verschiedenen Kationen richten sich innerhalb der Weiss'schen Bezirke entgegengesetzt aus. Dabei können aber die magnetischen Momente der kleineren Kationen die der größeren Kationen nicht kompensieren, wodurch solche Stoffe als Permanentmagnete in Erscheinung treten.



Manche paramagnetische Stoffe können bei tiefer werdenden Temperaturen ferro- bzw. antiferromagnetisch werden. Der Übergang zu einer ferromagnetischen Phase findet beim Abkühlen auf die sog. **Curie-Temperatur**  $T_C$ , der Übergang zu einer antiferromagnetischen Phase beim Abkühlen auf die sog. **Néel-Temperatur**  $T_N$  statt.

**4. Neutronenbeugung als Bestimmungsmethode der Magnetstruktur**

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Nach de Broglie besitzen auch Teilchen Wellenlängen ( $\lambda = \frac{h}{p}$ ) und können daher gebeugt werden. Die Wellenlänge von Neutronen liegt in etwa im Bereich von Atomabständen im Kristall (ca. 100 pm), man kann daher Neutronenstrahlung zur Strukturuntersuchung von Festkörpern verwenden (vgl. Röntgenbeugung).

Anders als bei der Röntgenbeugung **werden die Neutronen am Kern gestreut**. Sie durchdringen die Elektronenhülle und treten durch die starke Kernkraft, die den Atomkern zusammenhält, mit dem Kern in Wechselwirkung. Daher ist es z.B. möglich, anders als in der Röntgenbeugung, bereits benachbarte Elemente wunderbar zu unterscheiden; **Röntgenbeugung und Neutronenbeugung ergänzen sich!**

Durch den Spin, den die Neutronen aufweisen, können diese auch mit den resultierenden magnetischen Feldern *in der Elektronenhülle* wechselwirken, was das Beugungsmuster verändert. **Man kann daher durch die Neutronenbeugung Rückschlüsse auf die magnetische Ordnung des Kristalls ziehen!** Da die magnetische Wechselwirkung erst ab der Curie- bzw. Néel-Temperatur im Beugungsdiagramm sichtbar ist, lassen sich diese Temperaturen über die Neutronenbeugung bestimmen.

### **5. Literatur und Quellen**

- P. W. Atkins und J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2006.
- E. Riedel und C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York 2007
- U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 6. Auflage, Vieweg und Teubner, Wiesbaden 2008
- D. Halliday, R. Resnick und J. Walker, *Physik*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2003