

Heft 13
STRUKTURANALYSE - GRUNDLAGE DER CHEMISCHEN
FORSCHUNG (-)

Chemische Forschung, also die Synthese neuer Substanzen oder die Entwicklung neuer Methoden zur Synthese bereits bekannter Substanzen, ist nur möglich, wenn das Ergebnis dieser Arbeit analysiert werden kann, wenn also die chemische Struktur einer unbekannten Substanz bestimmt werden kann. Zur Lösung dieser Aufgabenstellung wurden ursprünglich ebenfalls chemische Methoden eingesetzt. Diese Methoden trifft man heute jedoch außer im Anfängerpraktikum des Chemie-Studiums kaum noch irgendwo an. Statt dessen werden ganz überwiegend physikalische Methoden eingesetzt. Wegen der z.T. äußerst komplexen Funktionsweise der hierfür entwickelten physikalischen Geräte bildet die chemische Strukturanalyse sowohl in der industriellen Anwendung wie auch in der wissenschaftlichen Fortentwicklung dieser Methoden ein Arbeitsgebiet, in dem auch viele Physiker tätig sind. Ich werde im folgenden die wichtigsten dieser Methoden darstellen, mich dabei aber, ähnlich wie z.B. im Abschnitt 12.13, darauf beschränken, die Funktionsweise und das typische Anwendungsfeld zu skizzieren. Als weiterführende, aber immer noch die Strukturanalyse als ganzes behandelnde Literatur nenne ich [1].

Die Analyse einer unbekannten Substanz findet praktisch immer in (mindestens) 2 Stufen statt:

1. Die selektive (*Auf-*)*Trennung* der Ausgangssubstanz in eine Anzahl von (mehr oder weniger fein unterteilten) Gruppen und Untergruppen und danach
2. der (qualitative oder quantitative) *Nachweis* der in der jeweiligen Gruppe vorhandenen (oder auch nicht vorhandenen) Substanzen.

Ein wichtiges Charakteristikum dieser Vorgehensweise besteht darin, dass der 2. Schritt des (qualitativen oder auch quantitativen) Nachweises der jeweiligen Substanz um so (substanz-)unspezifischer erfolgen kann, je (substanz-)spezifischer der voraus gegangene 1. Schritt arbeitet. Das führt dazu, dass man heute bei vielen modernen Analysen-Verfahren überhaupt nur noch von dem 1. Schritt spricht, obwohl natürlich erst die korrekte Ausführung des 2. Schritts zum erwünschten Ergebnis führen kann. Diese Bemerkung trifft insbesondere für die Mehrzahl der chromatographischen Analysen-Verfahren zu.

In vielen Fällen muss man diesem 2-Stufen-Prozess noch einen weiteren Arbeitsgang vorschalten, den *Aufschluss*: Hierbei wird die Ausgangssubstanz in ihrer physikalischen Konsistenz o.ä. dahingehend modifiziert, dass sie für den Einsatz der nachfolgenden Prozedur geeignet ist. Z.B. kann es erforderlich sein, eine massive feste Probe zu zermahlen und/oder in einem für die nachfolgenden Verfahren zulässigen Lösungsmittel zu lösen.

Auch bei der traditionellen Arbeitsweise der chemischen Analytik anorganischer Substanzen (s.o.) wird nach einem analogen Schema vorgegangen, nämlich:

1. Aufschluss der zu analysierenden, als von fester Konsistenz angenommenen Probe durch Mahlen in einem Mörser und anschließende vollständige Lösung in einem ausreichend aggressiven Lösungsmittel, z.B. in Chrom-Schwefelsäure.
2. Sequenzielle selektive Trennung der in der Probe enthaltenen Anionen durch Fällung mit einem bestimmten Fällungsmittel und durch Einstellen wohl definierter Bedingungen (Konzentrationen, pH-Wert). In der richtigen Reihenfolge ausgeführt erhält man so eine Serie von Fällungsergebnissen, von denen man jeweils weiß, welche Anionen in ihm enthalten sein können. Das Ergebnis der 2. Fällung (ausgeführt mit H_2S) z.B. besteht aus den Anionen *Bi*, *Cu*, *Cd*, *As*, *Sn* und *Sb*.
3. Ausführen der für jedes ausgewählte Anion spezifischen Nachweis-Reaktion. Bei der qualitativen Analyse sind dies bevorzugt Reaktionen, die zu einem empfindlichen Farbumschlag der Lösung führen. Eine derartige Nachweis-Reaktion z.B. für Kobalt ist die Reaktion mit einem Thiocyanat in Amylalkohol als Lösungsmittel gem. der Reaktion



Das gebildete Kobalt-Thiocyanat färbt die Lösung tiefblau.

4. Nachweis der Kationen in der durch die voran gegangenen Arbeitsschritte von den (ursprünglichen) Anionen befreiten Restlösung.

Ergebnis dieser traditionellen Analytik sind (waren) die qualitativen Aussagen über das Vorhandensein oder das Fehlen (in signifikanten Anteilen) der verschiedenen Anionen (Metalle, Halbmetalle etc.) und Kationen (Cl^{-} , SO_4^{2-} etc.) in der Untersuchungs-Substanz. Durch geeignete Modifikation der Trennungsgang-Schritte und der Nachweis-Reaktion lässt sich auch auf klassisch-chemo-analytischem Wege eine **quantitative** Analyse bestimmter Komponenten ausführen.

(XXX: Der an dieser Stelle vorgesehene weitere Text innerhalb des Kopftextes für das Heft *Strukturanalyse - Grundlage der chemischen Forschung* ist noch nicht verfügbar. Darauf folgt:)

Der generellen Konzeption dieses Lehrbuch folgend hätte dieses Heft eigentlich direkt auf das Heft 8 (*Thermodynamik*) folgen müssen. Dann aber hätte ich eine Vielzahl von Fakten als bekannt voraussetzen müssen, die erst danach behandelt werden, insbesondere die erst im Heft 11 (*Optik*) beschriebenen Details spektroskopischer Geräte.

13.1 Verfahren zur Trennung chemisch unterschiedlicher Substanzen (-)

(XXX: Der Kopftext des Kapitels *Verfahren zur Trennung chemisch unterschiedlicher Substanzen* ist noch nicht verfügbar.)

13.1.1 Chromatographische Trenn-Verfahren (-)

Alle in diesem Abschnitt skizzierten Trennverfahren beruhen auf einem gemeinsamen Prinzip, das den Namen *Chromatographie* (eigtl. *Farben schreiben*) erhalten hat. Es beruht auf der Erfahrung, dass Substanzen unter geeigneten Bedingungen ein substanz-spezifisches **Transportverhalten** zeigen. Diese *geeigneten Bedingungen* lassen sich wie folgt präzisieren: Die Messsubstanz wird in dem als *mobile Phase* oder *Eluens* bezeichneten Trägermedium molekular-dispers gelöst. Sodann durchströmt diese Lösung ein meist als *Trennsäule* bezeichnetes Rohr, das mit einem geeigneten Material gefüllt ist. Diese *gepackte Säule* bezeichnet man als die *stationäre Phase* des Systems. Diese setzt nun der Strömung der mobilen Phase einen derart hohen Widerstand entgegen, dass Diffusionsprozesse eine signifikante, wenn nicht dominierende Rolle für die stationär sich einstellende (mittlere) Strömungsgeschwindigkeit bilden (XXX: präzisieren). Das führt dazu, dass die effektive Strömungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels deutlich höher ist als die der in ihm gelösten Stoffe, und dass deren Geschwindigkeit sich auch für die unterschiedlichen Stoffe signifikant unterscheidet. Zur Verstärkung dieses Effektes wird nun die stationäre Phase derart modifiziert, dass sie die Adsorption der zu analysierenden Substanzen bevorzugt. Dies kann z.B. durch Tränkung mit einer geeigneten hochviskosen Flüssigkeit geschehen oder durch eine Oberflächenbeschichtung der die stationäre Phase bildenden Partikel. Die geometrische Länge des Strömungsweges wird so gewählt, dass die sich als Folge der unterschiedlichen effektiven Strömungsgeschwindigkeiten ergebenden Differenzen in der Laufzeit (*Retention*) zwischen den verschiedenen Stoffen Werte annehmen, die für die nachfolgenden Arbeitsschritte ausreichen. Typische Werte für die Laufzeit einer Messsubstanz durch die Trennsäule liegen in der Größenordnung $10 \cdot \text{min}$. Bei jeder Messung wird nun der bereits stationär ablaufenden Strömung des reinen Lösungsmittels die in hoher Konzentration in demselben Lösungsmittel gelöste Messsubstanz in definierter Menge und innerhalb einer ausreichend kurzen Zeit vor dem Eingang der Säule zudosiert. Mit einem geeigneten Detektor wird dann am Ausgang der Säule gemessen, mit welcher Laufzeit und mit welcher relativen Intensität die verschiedenen in der Messsubstanz vorhandenen Bestandteile an diesem Detektor vorbeiströmen.

Erste Versuche zu einem papierchromatographischen Trennverfahren unternahm 1855 Friedlieb Ferdinand Runge (* 1794 in Hamburg-Billwerder; † 1867 in Oranienburg als em. Prof. der Universität Breslau). Hierbei dient ein geeignet ausgewähltes Filterpapier als stationäre Phase des Systems.

Erste Versuche in Richtung Gas-Chromatographie unternahm bereits Bunsen (XXX: präzisieren). Als Geburtsjahr der modernen Gas-Chromatographie gilt das Jahr 1951. Die Erfinder dieses chromatographischen Trennverfahrens, die britischen Chemiker *Archer John Porter Martin* (* 1910 in London; † 2002 in Llangarron/England) und *Richard Laurence Millington Synge* (* 1914 in Liverpool; † 1994 in Norwich), erhielten für diese bahnbrechende Entwicklung bereits 1952 den Nobelpreis für Chemie.

Als *mobile Phase* werden heute die verschiedensten Gase und Flüssigkeiten eingesetzt. Je nach deren Auswahl und der genauen Konfiguration der chromatographischen Trennanordnung unterscheidet man zwischen Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (*gas liquid chromatography* GLC oder auch einfach **Gas-Chromatographie** GC), Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (**high performance liquid chromatography** HPLC), Gel-Chromatographie (**gel permeation chromatography** GPC), Dünnschicht-Chromatographie und anderen. Die wichtigsten dieser alle nahe mit einander verwandten Methoden werde ich im Folgenden skizzieren.

Gaschromatographie (-)

Die *Gaschromatographie* (GC) ist das heute in der chemischen Analytik am häufigsten eingesetzte Trennverfahren. Als *mobile Phase* werden Inertgase eingesetzt, insbesondere H_2 , He oder N_2 . Wichtigste Beschränkung der Verwendbarkeit der GC ist die Bedingung, dass das zu analysierende Produkt **ohne chemische Zersetzung** verdampfbar sein muss. In vielen konkreten Fällen ist die GC-Trennung bereits ausreichend spezifisch, um bereits mit einem relativ unspezifischen Detektor allein über die gemessene Laufzeit eine quantitative Aussage machen zu können über die Konzentration einer bestimmten Substanz in der Probe. Voraussetzung ist allerdings, dass die Vielfalt der Substanzen, die in dem zu analysierenden Produkt enthalten sein können, in bekannter Weise eingeschränkt ist. Diese Bedingung ist z.B. bei der routinemässigen Qualitätskontrolle von Reaktionsprodukten in der chemischen Industrie i.a. gegeben. Deshalb findet die GC z.B. einen breiten Einsatz in der Überwachung chemischer Reaktionsprozesse.

Besteht die *stationäre Phase* aus **ausschließlich** festem Material, so spricht man oft von einer *gas solid chromatography* (GSC) im Gegensatz zur *gas liquid chromatography* (GLC), bei der die stationäre Phase in der Realität meist ebenfalls aus einem festen, porösen Material besteht (z.B. Silicagel), das aber zusätzlich mit einer hochviskosen Flüssigkeit getränkt ist, die für die auf die jeweilige Anwendung optimierten Adsorptionseigenschaften sorgt.

Die Detektoren sind meist relativ unspezifisch bzgl. der verschiedenen Pro-

duktbestandteile. Sie zeigen jedoch sehr empfindlich an, ob das aktuell an der Messstelle vorbei strömende Eluat lediglich aus dem Trägergas besteht, oder zusätzlich noch Beimengungen anderer Stoffe enthält. Häufig benutzt werden Wärmeleitungsdetektoren oder **F**lamm**i**onisations**d**etektoren (FID). Der FID ist besonders für jede Art von organischem Material hochempfindlich: In einer Flamme wird das vorbei strömende Material oxidiert. Die hierbei (zu einem Anteil im ppm-Bereich) entstehenden Ionen werden durch ein angelegtes elektrisches Feld abgesaugt und detektiert. Da jede Messung eines elektrischen Stromes hochempfindlich ist, lassen sich mit diesem Detektor noch kleinste Substanzmengen sicher detektieren. Die Abb. 1 zeigt das

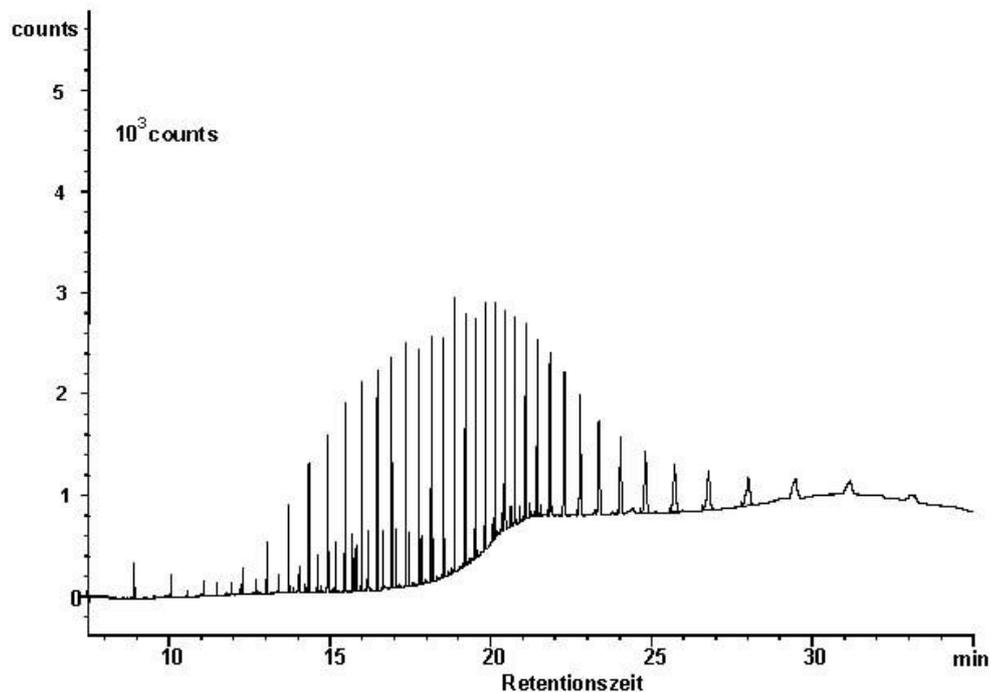


Abb. 1 Mit einem FID aufgenommenes GC-Diagramm des mit Aceton extrahierten LMWS-Anteils eines kommerziellen Silikonöls

GC-Diagramm einer praxisnahen Probe: von einem kommerziellen Silikonöl (Bayer-MPH-100) wurde der niedermolekulare Anteil (low massweight siloxane LMWS) mit Aceton extrahiert und sodann vermessen. Jeder der registrierten peaks entspricht einem anderen linearen oder cyclischen Siloxan.

Benötigt man einen substanz-spezifischen Detektor, entscheidet man sich heute oft für ein Massenspektrometer als Detektor und spricht dann von einer GC/MS-Kopplung.

Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie* ist noch nicht verfügbar.)

Dünnschicht-Chromatographie (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Dünnschicht-Chromatographie* ist noch nicht verfügbar.)

Gel-Chromatographie (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Gel-Chromatographie* ist noch nicht verfügbar.)

Papier-Chromatographie (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Papier-Chromatographie* ist noch nicht verfügbar.)

Pyrolyse (-)

Unter *Pyrolyse* versteht man allgemein die thermische Zersetzung eines Produktes unter Sauerstoffabschluss. Aus den dabei entstehenden Zersetzungsprodukten kann man - in beschränktem Umfang - auf die in der Probe ursprünglich vorhanden gewesenen Bestandteile schließen. Je schonender diese thermische Zersetzung abläuft, um so aussagekräftiger ist diese Vorgehensweise. In jedem Fall ist die Pyrolyse eine mit vergleichsweise geringem Zeit- und Arbeitsaufwand durchführbare Trennungsmethode. Die Entscheidung zu Gunsten der Pyrolyse wird der Analytiker bevorzugt immer (erst) dann wählen, wenn sich andere Trennungsverfahren als erfolglos oder zu aufwendig erwiesen haben, z.B. bei Materialien, die in allen verfügbaren Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind, z.B. weil sie besonders hochmolekular sind.

(XXX: Der weitere Text des Absatzes *Pyrolyse* ist noch nicht verfügbar.)

Weitere Trenn-Verfahren) (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Weitere Trenn-Verfahren* ist noch nicht verfügbar.)

13.2 Verfahren zur Aufklärung der chemischen Struktur (-)

Verfahren zur detaillierten Aufklärung der chemischen Struktur einer zu untersuchenden Substanz sind insbesondere zur Begleitung und Unterstützung der Syntheseforschung unverzichtbar. Anders als bei der Produktionskontrolle gut beherrschter chemischer Produktionsprozesse ist in diesem Fall die Klasse der in Frage kommenden chemischen Substanzen schwer einengbar. Ein (voreiliges) Vertrauen auf

das Ergebnis eines Trennungsvorganges mit einem vergleichsweise wenig selektiven Detektor kann nun zu gravierenden Fehlinterpretationen führen. Wir werden daher in diesem Kapitel vorzugsweise solche analytischen Verfahren behandeln, die nahezu ohne *a priori*-Annahmen auskommen und dennoch sehr konkrete Hinweise auf die vorliegende chemische Struktur der Probesubstanz liefern.

13.2.1 Spektroskopische Verfahren (-)

Gemeinsamer theoretischer Hintergrund aller spektroskopischer Verfahren zur Strukturaufklärung ist die insbesondere im Heft 7 (Quantenmechanik) an vielen Stellen eingehend behandelte Tatsache, dass ein physikalisches System (in diesem Fall also ein Atom, ein Molekül, ein Molekül-Cluster oder ein ganzer Festkörper) durch Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Strahlungsfeld von einem Zustand in einen anderen übergehen kann, wobei es bei diesem Übergang die Differenz in der Energie der beiden Zustände mit dem Strahlungsfeld **austauscht**, sei es durch Strahlungsabsorption oder durch Strahlungs-Emission. Gemessen wird nun die Intensitätsverteilung der absorbierten bzw. emittierten Strahlung über die Energie, die bei der (inkohärenten) Überlagerung einer Vielzahl dieser Elementarprozesse auftritt. Diese Strahlungsverteilung liefert detaillierte Informationen über die verschiedenen Energien, die zu den Zuständen gehören, in denen das untersuchte System existieren kann, sowie über die relative Häufigkeit, mit der die strahlungsinduzierten Übergänge auftreten. Hierüber kann man seinerseits (bei entsprechenden Vorkenntnissen) auf die chemische Struktur der vorliegenden Substanz schließen. Je nach dem betrachteten Energie-Bereich erhält man primär Informationen über die Strukturen **innerhalb** der Atome (d.h. über die Art der vorliegenden Atome), über die Struktur des Atomverbundes, also über die vorliegenden chemischen Bindungen oder über die Anordnung der Moleküle innerhalb des Festkörpers.

Atomabsorptions-Spektrometrie (-)

Die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ist eine Methode zur qualitativen und quantitativen **Elementanalyse**. Ihre physikalischen Grundlagen legten bereits Kirchhoff und Bunsen in den 1860-er Jahren. Sie führten das Licht einer Glühlampe durch eine brennende Flamme, in die sie bestimmte Metallsalze zudosierten, und analysierten sodann die spektrale Verteilung dieses Lichtes. Das aufgenommene kontinuierliche Spektrum enthielt dann eine Reihe von spektral scharf begrenzten **dunklen** Linien, die offensichtlich für das jeweilige Metall spezifisch waren.

Das Elektronensystem eines jeden Atoms kann durch elektromagnetische Strahlung angepasster Wellenlänge von seinem Grundzustand in einen seiner Zustände höherer Energie angeregt werden. Diese angeregten Zustände und die Strukturierung ihrer Anregungsenergien haben wir im Abschnitt 7.13.1 behandelt. Hiervon benötigen wir an dieser Stelle lediglich, dass diese Anregungsenergien elementspezifisch sind, und dass sich für jedes Element eine Anregungsenergie finden lässt, die relativ deutlich von den verschiedenen Anregungsenergien der übrigen Elemente separiert ist. Damit

diese ausgewählte Anregungsenergie wohl definiert ist, muss das Atomkollektiv in einem wohl definierten Zustand vorliegen, vorzugsweise als ungebundene Atome im Grundzustand des Elektronensystems. Die Anregungsenergie wird nun so gewählt, dass nur die äußersten Elektronen angeregt werden können.

Bestrahlt man nun eine derartige Probe mit Licht von genau dieser ausgewählten Wellenlänge, dann tritt nur dann eine signifikante Absorption auf, wenn in der Probe signifikante Anteile des ausgewählten Elements enthalten sind. Der Betrag der Absorption ist dann ein relatives Maß für den Gehalt der Probe an diesem Element. Das know-how bei dieser Technik besteht insbesondere darin,

- für die Messung immer dieselbe Probenmenge in das optisch wirksame Volumen zu bringen und
- sicher zu stellen, dass zum Zeitpunkt der Messung die Messsubstanz in atomarer Form vorliegt.

Der optische Aufbau eines AAS ist denkbar einfach. Er entspricht einem Transmissions-Densitometer (s. Abschnitt 11.11.3): Als Strahlungsquelle benutzt man i.a. spezielle, für jedes zu analysierende Element spezifische Gasentladungslampen, deren abgegebene Strahlung überwiegend aus dem Linienspektrum des zu messenden Elementes besteht. Als Filterelement, das hieraus die gewünschte Spektrallinie auswählt, dient ein Monochromator(XXX Bezug ergänzen) und als Detektor ein beliebiger, im ausgewählten Spektralbereich ausreichend empfindlicher und stabiler Photoempfänger, z.B. ein Photomultiplier PMT (s. Abschnitt 11.9.5). Die ausgewählte Messstrahlung liegt oft im UV-Bereich.

Für die Einbringung der Probe in das Messvolumen existieren eine Reihe von Methoden, von denen jede ihre Vor- und Nachteile hat. In jedem Fall muss die primäre Probensubstanz zunächst in eine flüssige, vorzugsweise wässrige Phase gebracht werden.

(XXX: Der weitere Text zu den Methoden der Proben-Zugabe ist noch nicht verfügbar.)

Die erreichbare Nachweisgrenze ist stark abhängig von dem zu analysierenden Element und von der gewählten Methode der Proben-Zugabe. Die von modernen AAS-Geräte erreichte untere Nachweisgrenze liegt in der Größenordnung

- $150 \cdot \frac{\mu\text{g}}{\text{dm}^3}$ (für *As*) bis $0,1 \cdot \frac{\mu\text{g}}{\text{dm}^3}$ (für *Mg*) bei der Flammentechnik;
- $2 \cdot \frac{\mu\text{g}}{\text{dm}^3}$ (für *Se*) bis $5 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\mu\text{g}}{\text{dm}^3}$ (für *Zn*) beim Einsatz eines Graphitrohrs;

Die relative Messgenauigkeit beträgt etwa

- $\pm 0,01$ bei der Flammentechnik;
- $\pm 0,05 \dots 0,10$ beim Einsatz eines Graphitrohrs.

Eine effektive Methode der Untergrundkorrektur macht sich den Effekt der Zeemann-Aufspaltung (s. Absatz S. 1811) zu Nutze: Für den Probenraum wird ein statisches Magnetfeld zugeschaltet von einer Feldstärke, die ausreicht, um die nun in mehrere Linien aufgespaltete Absorptionslinie vollständig aus dem von der Messblende erfassten Winkelbereich heraus zu lenken. Der nun erhaltene Messwert entspricht dem Untergrundsignal in genau dem Intervall des Spektrums, der auch von der aktiven Messung erfasst wurde.

IR-Spektrometrie (-)

Beim Einsatz der Infrarot-Spektroskopie zur Aufklärung einer chemischen Struktur macht man sich zu Nutze, dass alle Moleküle außer in ihrem quantenmechanischen Grundzustand in einer Vielzahl von angeregten Zuständen existieren können, und dass die Energien $E^{(i)}$ dieser Zustände sich von dem Grundzustand um Werte $\Delta E^{(i)}$ unterscheiden, die einer elektromagnetischen Strahlung im μm -Bereich entspricht:

$$\Delta E^{(i)} = E^{(i)} - E_0 = \frac{h \cdot c_0}{\lambda} \quad (13.2)$$

wobei i.a.

$$3 \cdot \mu m \lesssim \lambda \lesssim 20 \cdot \mu m \quad (13.3)$$

$$4000 \cdot cm^{-1} \gtrsim \lambda^{-1} \gtrsim 600 \cdot cm^{-1} \quad (13.4)$$

Wegen dieser Eigenschaft wird der durch die Gl. 13.3 festgelegte Spektralbereich oft auch als der *Fingerprint*-Bereich bezeichnet. Mit dem Index (i) ist an dieser Stelle die Gesamtheit aller Quantenzahlen gemeint, die den angeregten Zustand festlegen. In quasiklassischer Interpretation entsprechen diese angeregten Zustände des Moleküls mechanischen Schwingungen von Teilen des Moleküls, z.B. Streck- oder Kippschwingungen innerhalb einer C – C-Kette, Rotationsschwingungen einer Seitengruppe etc. . Bestimmt man nun für eine Probe die Absorption für elektromagnetische Strahlung in diesem Wellenlängenbereich, so erhält man an jeder Wellenlänge, für die ein angeregter Zustand des Probenmaterials existiert, der die Gl. 13.3 erfüllt, ein Maximum der Absorption. Die Anregungsenergien ähnlicher angeregter Zustände liegen nun aber derart nahe beieinander, dass sie in einem typischen Messspektrum spektral nicht aufgelöst werden können. Das typische Strukturelement eines IR-Spektrums ist daher nicht eine einzelne Lorentzkurve sondern die Überlagerung eines ganzen Paketes derartiger Kurven unterschiedlicher, aber eng benachbarter spektraler Lage und unterschiedlicher Intensität. Das daraus resultierende Strukturelement eines IR-Spektrums wird meist als *Bande* bezeichnet. Der primäre quantenmechanische Prozess, der zu dieser molekülspezifischen Absorption im infraroten Strahlungsbereich führt, resultiert aus der Wechselwirkung des elektromagnetischen Strahlungsfeldes mit dem elektrischen Feld des Moleküls (XXX: Bezug nennen). Daher erreicht der Wirkungsquerschnitt dieser Wechselwirkung nur an den Stellen des Moleküls relevante Werte,

an denen das elektrische Feld des Moleküls einen signifikanten Dipolanteil aufweist. Umgekehrt zeigen symmetrisch aufgebaute Moleküle und Molekülbausteine keine IR-Absorption, da das Dipolmoment ihrer elektrischen Felder wegen dieser Symmetrie verschwindet.

Das apparative Konzept eines IR-Spektrometers ist weitgehend mit dem eines im sichtbaren Wellenlängenbereich arbeitenden Spektrometers identisch, s. Abschnitt 11.11.3. Allerdings müssen jetzt alle benutzten optischen Elemente für den IR-Bereich tauglich sein. Als Strahlungsquelle dient meist

- ein Stift aus einer Mischung von Zirkonoxid (ZrO) und Yttriumoxid (Y_2O_3), der auf eine Temperatur von etwa $1900 \cdot K$ aufgeheizt wird und nach seinem Erfinder oft als *Nernst-Stift* bezeichnet wird, s. Abschnitt 11.8.2; oder (heute eher)
- ein Stift aus SiC , der elektrisch auf $1280 \cdot K$ bis $1950 \cdot K$ aufgeheizt wird und meist als *Globalar* bezeichnet wird.

Als Detektor werden meist sog. Bolometer eingesetzt, deren Temperaturerhöhung durch die auffallende Messstrahlung als Messsignal dient. Für den kurzwelligen Spektralbereich ($1,4 \dots 3,0 \cdot \mu m$) kann man auch Halbleiterdetektoren verwenden. Als optisch abbildende Elemente werden ganz überwiegend Spiegel und keine Linsen eingesetzt. Wegen seiner grundsätzlichen Vorteile insbesondere bzgl. des Messsignals, also letztlich der Messzeit und des Signal/Untergrund-Verhältnisses, und der spektralen Genauigkeit und Auflösung werden heute ganz überwiegend **F**ourier**t**ransformations- **IR**-Spektrometer (FTIR) eingesetzt.

Jede chemisch reine Substanz hat also ein wohl bestimmtes IR-Absorptionsspektrum. Bzgl. der Abhängigkeit dieses Spektrums von der Messgeometrie und der Probendicke (bzw. dem Produkt aus Schichtdicke und Konzentration, wenn die Messsubstanz in einem nicht absorbierenden Lösungsmittel gelöst ist) gelten alle im Abschnitt 11.2.2 hergeleiteten Aussagen. Die Arbeit des IR-Spektroskopikers wird nun entscheidend durch folgende Erfahrungstatsache erleichtert: Bei der überwiegenden Zahl von Molekülen (chemischen Verbindungen) ergibt sich die Menge $\{\Delta E^{(i)}\}$ der möglichen molekularen Anregungsenergien in guter Näherung als additive Überlagerung der Anregungsenergien der in diesem Molekül vorhandenen *Gruppen* oder *Segmente*. Einige typische Beispiele derartiger Gruppen sind in der Abb. XXX wiedergegeben. (XXX: Diese Abb. XXX ist noch nicht verfügbar.) Der erfahrene IR-Spektroskopiker erkennt daher an dem von ihm gemessenen IR-Spektrogramm unmittelbar, welche chemischen Gruppen in der Probe vorhanden sind. Durch Vergleich mit Referenzspektren kann er sogar aus dem Intensitätsverhältnis der gemessenen Banden das Anzahlverhältnis abschätzen, mit dem diese Gruppen in der Probe vertreten sind. Leichte spektrale Verschiebungen der Banden gegenüber den jeweiligen Referenzspektren geben überdies Hinweise auf leicht veränderte chemische Umgebungen dieser Gruppen.

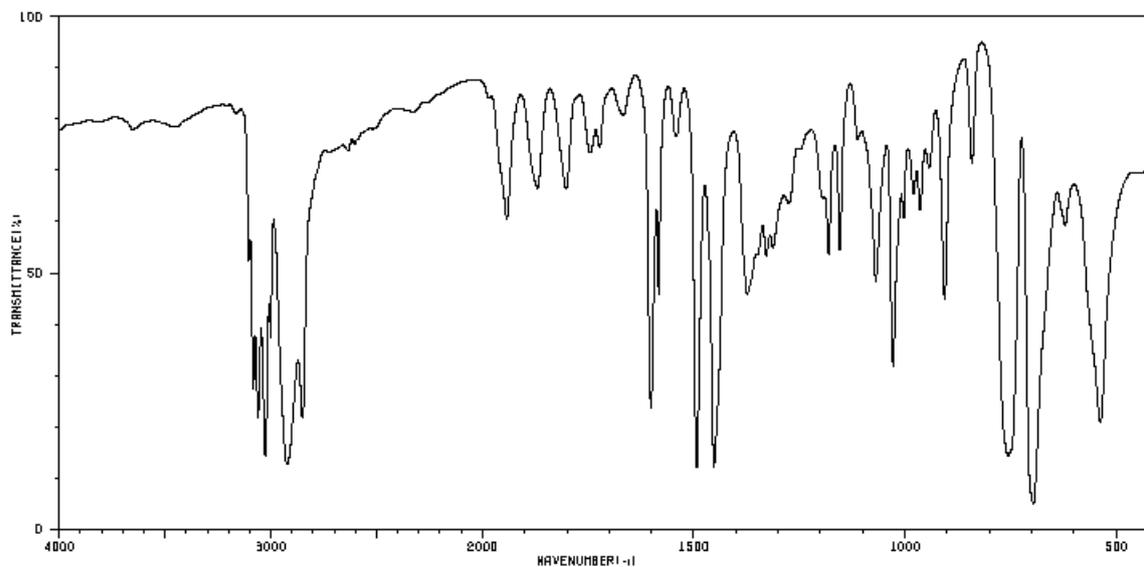


Abb. 2 Infrarotspektrum einer Polystyrolprobe im Wellenzahlbereich $4000 \cdot \text{cm}^{-1}$ bis $400 \cdot \text{cm}^{-1}$
(Quelle: [3])

Als ein typische Beispiel ist in der Abb. 2 das IR-Spektrum einer Polystyrolprobe wiedergegeben. (XXX: Der Text, der die in der Abb. vorhandenen Banden den jeweiligen chemischen Gruppen zuordnet, ist noch nicht verfügbar.)

Raman-Spektrometrie (-)

Die quantenmechanische Deutung der als Raman-Effekt bezeichneten inelastischen Streuung von elektromagnetischer Strahlung an Materie haben wir bereits im Abschnitt 7.13.4 besprochen. Aus ihr folgt unmittelbar, dass diese inelastische Streuung bei symmetrisch aufgebauten Molekülen besonders stark ist. Dieses ist eine für die Bedeutung der Raman-Spektroskopie als Instrument der Strukturaufklärung essentielle Aussage. Denn sie präsentiert die Raman-Spektroskopie als in gewissem Sinne zur IR-Spektroskopie komplementäre Analysetechnik, da sie genau die Moleküle bzw. Molekül-Segmente selektiv erkennt, die in der IR-Spektroskopie in 1. Näherung nicht auftreten. Die Raman-Spektren sind meist deutlich weniger strukturiert als die zugehörigen IR-Spektren.

Das apparative Konzept eines Raman-Spektrometers ist weitgehend mit dem eines im sichtbaren Wellenlängenbereich arbeitenden Spektrometers identisch, s. Abschnitt 11.11.3. Als Anregungswellenlänge kann im Prinzip ein beliebiger im sichtbaren Spektralbereich, aber auch darüber oder darunter liegender Wert ausgewählt werden. Er beeinflusst primär eine Anzahl sekundärer Effekte, die aber zu großen experimentellen Problemen führen können (s. auch Abschnitt 11.15.11):

1. Die Raman-Ausbeute ändert sich mit der Anregungs-Wellenlänge theoretisch proportional zu λ^{-4} . In der Realität ist diese Abhängigkeit noch deutlich stärker ausgeprägt.
2. Mit abnehmender Wellenlänge steigt die Wahrscheinlichkeit stark an, dass Teile der Probe zu einer Fluoreszenzstrahlung angeregt werden. Diese überdeckt dann das Raman-Signal oft um mehrere Größenordnungen.

Die primäre technische Herausforderung bei dem Aufbau eines Raman-Spektrometers besteht i.a. in der sauberen spektralen Trennung der Raman-Intensität von der primären Strahlungsanregung. Hierzu nenne ich ein Zahlenbeispiel:

(XXX: Der dieses Beispiel erläuternde Text ist noch nicht verfügbar.)

Eine verlässliche Methode zur Lösung dieser Aufgabe besteht in der 2-stufigen Filterung der Messstrahlung durch Kombination eines steilen Kantenfilters zu groben Abtrennung der Primärstrahlung mit einem guten hochauflösenden Monochromator.

(XXX: Der weitere Text des Absatzes *Raman-Spektrometrie* ist noch nicht verfügbar. In ihm wird auch die nachfolgende Abb. 3 und der sie erläuternde Text aufgehen.)

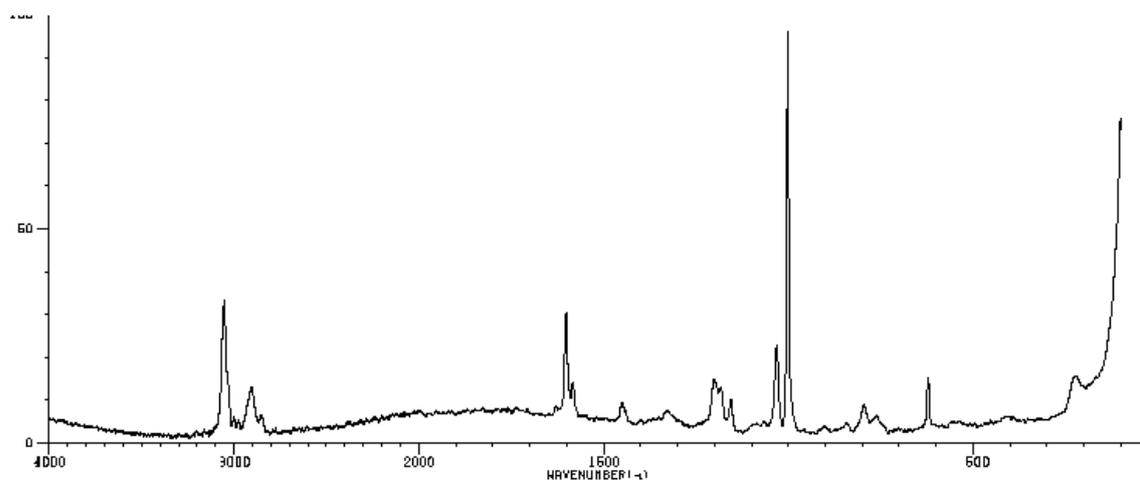


Abb. 3 Relative Raman-Streuintensität einer Polystyrolprobe im Wellenzahlbereich $4000 \cdot \text{cm}^{-1}$ bis ca. $150 \cdot \text{cm}^{-1}$

(Quelle: [3])

Massenspektrometrie (-)

(XXX: Der Text des Absatzes Massenspektrometrie ist noch nicht verfügbar. In ihm wird auch die nachfolgende Abb. 4 und der sie erläuternde Text aufgehen.)

Wir werden uns jedoch an dieser Stelle nicht um die auf eine extrem hohe Auflösung $\frac{M}{\Delta M}$ hin optimierten Geräte kümmern. Diese werden eher in der kernphysikalischen Grundlagenforschung eingesetzt, z.B. um durch hoch genaue Massenbestimmung von Atomkernen eine Absolutmessung der Reaktionsenergien von kernphysikalischen Prozessen zu ermöglichen, s. Absatz S. 771. Beim Einsatz der Massenspektroskopie z.B. für die Aufklärung der chemischen Struktur neuer Substanzen benötigen wir lediglich eine Auflösung deutlich unter $1 \cdot ME$, dies aber möglichst bis zu Massenzahlen \mathcal{A} , die der Molmasse der zu untersuchenden Substanz entspricht.

Um eine massenspektroskopische Analyse eines Probenmaterials zu ermöglichen, muss dieses in die Gasphase überführt und ionisiert werden. Dabei sollte die Ionisierung der Probe so erfolgen, dass das Probenmaterial **nicht zu stark** fragmentiert wird, weil hierdurch eine Menge an Informationen über die ursprünglich vorgelegene chemische Struktur verloren geht, aber auch **nicht zu wenig**, weil sonst im Grenzfall im Massenspektrum nur noch 1 Peak auftritt, nämlich der des 1-fach ionisierten Moleküls. Dann reduziert sich die Aussagekraft der Massenspektroskopie auf die der Molmassenbestimmung. Treten dagegen im Massenspektrum eine wohl abgewogene Anzahl von Peaks auf, so lässt sich über deren Massenzahl und die Erfahrung des Spektroskopikers eine Anzahl von Hypothesen aufstellen über die wahrscheinlich in der Probensubstanz enthaltenen chemischen Bausteine und deren relative Häufigkeit.

Die am häufigsten genutzte Ionisationsmethode ist die **Elektronenstoß-Ionisation** (EI): Das die Probensubstanz enthaltende Gasvolumen wird durch eine evakuierte Elektrodenanordnung geleitet, in der Elektronen auf eine Energie der Größenordnung $5 \dots 200 \cdot eV$ beschleunigt werden. Diese Elektronen ionisieren die Probensubstanz.

Es sind aber noch eine Vielzahl anderer Ionisierungstechniken üblich, z.B. die

Chemische Ionisation / Feldionisation / Felddesorption
Elektrospray-Ionisation / Photonen-Ionisation / Thermische Ionisation.

Ich werde auf diese Methoden jedoch nicht näher eingehen.

Die Abb. 4 zeigt ein typisches Beispiel eines Massenspektrums einer Substanz, die in der Ionisierungsstufe relativ stark fragmentiert wurde. Der Peak mit der Massenzahl 882,9 könnte dem unfragmentierten, einfach ionisierten Molekül entsprechen und der Peak bei 909,0 einer Verunreinigung der Ausgangssubstanz.

(XXX: Der weitere Text zur Erläuterung dieser Abb. ist noch nicht verfügbar.)

Kernspin-Resonanz-Spektroskopie (-)

Basis für die in den beiden nun folgenden Absätzen behandelten spektroskopischen Verfahren ist ein physikalischer Effekt, den wir bereits im Abschnitt 7.13.5 behandelt haben: Die Eigenzustände eines elektrisch geladenen Teilchens im elektromagnetischen Feld werden durch eine Anzahl Quantenzahlen beschrieben, zu denen immer auch die magnetische Quantenzahl m gehört. Solange wir das elektromagnetische

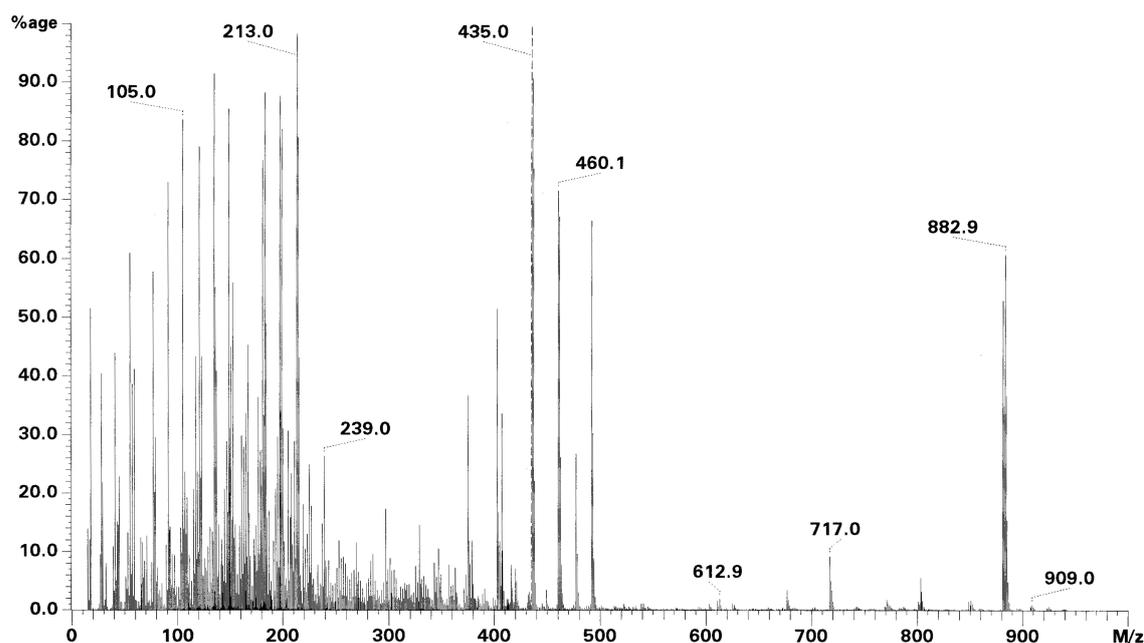


Abb. 4 Massenspektrogramm einer stark fragmentierten Probe; Ionisierung des Probenmaterials durch Elektronenstoß)

Feld als zentralsymmetrisch annähern dürfen, sind die Eigenzustände des betrachteten Teilchens in diesem Feld bzgl. der Quantenzahl m energie-entartet. Sobald jedoch das betrachtete System (Teilchen + elektromagnetisches Feld) zusätzlich in ein statisches magnetisches Feld gebracht wird, spaltet das m -entartete Energieniveau in die beiden zu den Quantenzahlen $\pm m$ gehörenden Energieniveaus auf. Dieser Mechanismus hat nach dem niederländischen Physiker *Pieter Zeemann* (* 1865 in Zonnemaire/Zeeland (Niederlande); † 1943 in Amsterdam) den Namen *Zeemann-Effekt* erhalten. Zeemann entdeckte die Aufspaltung der Spektrallinien in statischen magnetischen Feldern 1896; deren theoretische Deutung gelang 1899 H.A. Lorentz. Zeemann und Lorentz erhielten für diese Arbeiten 1902 den Nobelpreis für Physik.

(XXX: Der an dieser Stelle vorgesehene weitere Text ist noch nicht verfügbar. Darauf folgt:)

Der Grundzustand eines Atomkerns mit dem Gesamtspin $\frac{1}{2}$, der sich in einem statischen Magnetfeld befindet, ist also in 2 Zustände aufgespalten, die sich um die Energie

$$\Delta E = \hbar \cdot \gamma \cdot B_{ext} \quad (13.5)$$

γ : gyromagnetisches Verhältnis des Atomkerns

unterscheiden. Daher absorbiert ein Ensemble aus diesen Atomkernen resonant elektromagnetische Strahlung von genau dieser Energie

$$\hbar \cdot \omega = \hbar \cdot \gamma \cdot B_{ext} \quad (13.6)$$

Dieser Effekt wird als *Kernspinresonanz* (engl. **N**uclear **M**agnetic **R**esonanz **N**MR) bezeichnet. Typische bei einer Messung an H_1^1 -Atomen benutzte Zahlenwerte sind

$$f = 300 \cdot MHz \dots 1 \cdot GHz \quad (13.7)$$

$$B_{ext} = 20 \cdot T \quad (13.8)$$

Die Erkenntnis, dass sich dieser kernphysikalische Effekt zu einer spektroskopischen Methode zur Aufklärung von chemischen Strukturen ausbauen lässt, gelang 1946 unabhängig von einander, aber annähernd zeitgleich dem schweizer (später US-amerikanischen) Physiker *Felix Bloch* (* 1905 in Zürich; † 1983 ebenda als em. Prof. der Stanford Univ.) und dem amerikanischen Physiker *Edward Mills Purcell* (* 1912 in Taylorville/Ill (USA); † 1997 in Cambridge/Mass. als em. Prof. der Harvard Univ.). An dem Beispiel Ethanol konnten sie zeigen, dass die Kernspin-Resonanzabsorption bei dieser Substanz in 3 Linien aufgespalten ist, und ordneten diese 3 Linien den in Ethanol vorhandenen 3 unterschiedlichen Bindungsumgebungen der *H*-Atome zu. Diese Bindungsumgebungen erzeugen am Ort des vermessenen Atoms ebenfalls ein lokales statisches Magnetfeld, das sich dem äußeren Magnetfeld überlagert und so einen Zusatzeffekt erzeugt, den man heute als *chemical shift* bezeichnet. Bloch und Purcell erhielten für ihre bahnbrechenden Arbeiten 1952 den Nobelpreis für Physik.

Dieser chemical shift ist die eigentliche Messgröße der NMR-Spektroskopie. Sie wird i.a. nicht als absolute Größe angegeben sondern als relative Größe, bezogen auf den chemical shift einer Referenzsubstanz. Hierdurch werden nicht nur eine Reihe von Fehler- und Drift-Möglichkeiten eliminiert, es geht auch der Wert des Magnetfeldes nicht mehr in das angegebene Messergebnis ein. Eine oft benutzte Referenzsubstanz ist **T**etramethylsilan (TMS). Auf Grund seiner hochsymmetrischen Struktur (das *Si*-Atom sitzt im Zentrum eines Tetraeders; die 4 Methylgruppen befinden sich in den 4 Ecken dieses Tetraeders) zeigt das H_1^1 -NMR-Spektrum dieser Substanz ebenso wie das C_6^{13} -NMR-Spektrum nur genau 1 Linie, die überdies einem kleineren chemical shift entspricht als nahezu alle übrigen organischen Verbindungen.

NMR-Spektroskopie kann mit allen Atomkernen betrieben werden, die einen von 0 verschiedenen Gesamtspin haben. Die am häufigsten eingesetzten Techniken sind die H_1^1 - und die C_6^{13} -NMR-Spektroskopie. Mit diesen beiden Markierungsatomen werden die chemischen Umgebungen aller *H*- und aller *C*-Atome selektiv abgefragt. Für organische Substanzen ergibt diese Kombination eine nahezu vollständige Strukturanalyse.

Die Messung erfolgt vorzugsweise an einer Lösung, die nur die Messsubstanz und ein wohl bekanntes hochreines Lösungsmittel enthält. Messungen an paramagnetischen Substanzen oder direkt an Festkörpern sind auch möglich, sind aber i.a. deutlich komplexer in der Durchführung und Interpretation. (XXX: weitere Aussagen)

Die Abb. 5 zeigt ein leicht interpretierbares Beispiel für ein C^{13} -NMR-Spektrum einer organischen Substanz, nämlich des Wirkstoffs des seit über 100·y weltweit vertriebenen Schmerzmittels Aspirin[®]. *o*-Acetoxybenzoesäure (umgangssprachlich

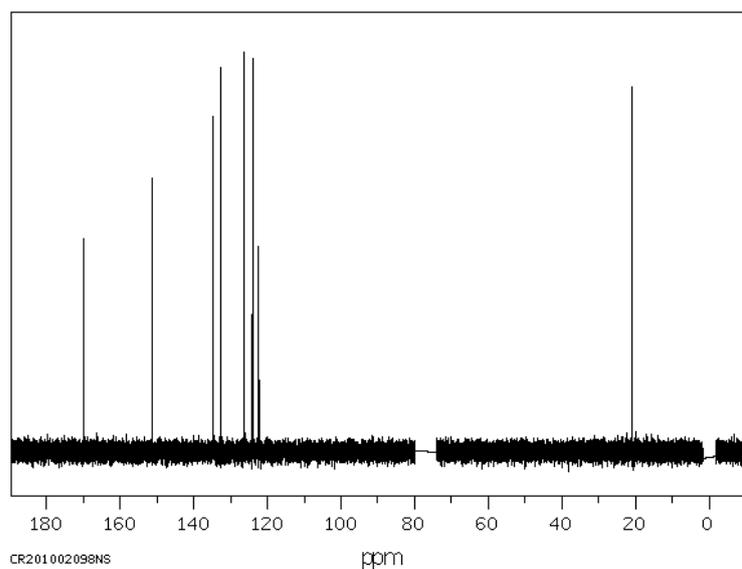


Abb. 5 C^{13} -NMR-Spektrum von o-Acetoxybenzoesäure (Aspirin[®])(Quelle: [3])

Acetylsalicylsäure) ist ein Molekül der Bruttoformel $C_9O_4H_8$, deren 9 C-Atome alle eine andere chemische Umgebung aufweisen, s. Abb. 6. In dieser Abb. sind die

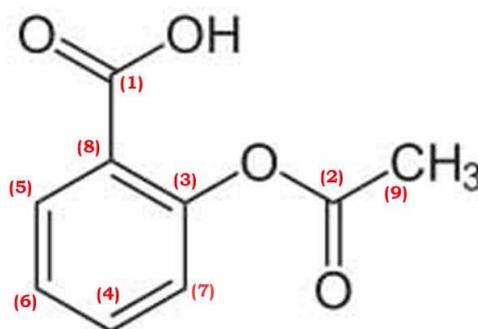


Abb. 6 Strukturformel von o-Acetoxybenzoesäure (Aspirin[®]) mit Durchnummerierung der C-Atome

C-Atome in der Reihenfolge ihres chemical shifts durchnummeriert. Das NMR-Spektrum besteht wie erwartet aus 9 Linien, die alle eine ähnliche Intensität aufweisen. Die diesen C-Atomen über das NMR-Spektrum zugeordneten Werte von chemical shift (ppm) und relativer Intensität zeigt die nachfolgende Tabelle:

Lfd. Nr. d. C-Atoms	rel. Intensität	chemical shift / ppm
1	0,532	169,99
2	0,398	169,74
3	0,683	151,30
4	0,838	134,88
5	0,960	132,53
6	1,000	126,18
7	0,984	124,04
8	0,512	122,29
9	0,911	21,01

Die 4 C-Atome in nahezu rein aromatischer Umgebung (4/5/6/7) haben in der Tat einen sehr nahe bei einander liegenden chemical shift. Daran schließt sich das aromatische C-Atom (8) an, das an Stelle einer Bindung eines H-Atoms eine weitere C-Einfachbindung aufweist, sowie zu höheren Werten des chemical shift das aromatische C-Atom (3), das zusätzlich an ein O-Atom gebunden ist. Die beiden C-Atome mit dem höchsten chemical shift (1/2) bilden das Zentrum einer Säuregruppe. Das C-Atom mit dem kleinsten chemical shift (9) bildet das Zentrum einer Methylengruppe. Wegen der bis auf die Bindung zu einem weiteren C-Atom kugelsymmetrischen chemischen Umgebung ist der chemical shift des C-Atoms (9) besonders klein. Führen wir nun eine NMR-Analyse einer beliebigen anderen organischen Verbindung durch, dann erwarten wir, dass ein C-Atom in einer ähnlichen chemischen Umgebung wieder einen ähnlichen Wert des chemical shifts erzeugen wird. Z.B. wird ein rein aromatisches C-Atom wieder ein chemical shift nahe dem Wert 126 erzeugen.

Im Zuge der Weiterentwicklung dieser spektroskopischen Technik haben sich insbesondere 3 unterschiedliche Mess- und Auswertetechniken der NMR-Spektroskopie entwickelt:

1. Das CW-(**continuous wave**)-Verfahren. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um die bisher beschriebene Vorgehensweise: Die Probe wird in ein statisches Magnetfeld gebracht und mit stationärer monochromatischer Mikrowellenstrahlung geeigneter Frequenz beaufschlagt. Danach wird entweder die Frequenz f des Mikrowellensenders oder die Feldstärke des Magnetfeldes kontinuierlich verändert und die Absorption dieser Strahlung als Funktion z.B. der Frequenz gemessen. Nach entsprechender Kalibrierung über die ausgewählte Referenzsubstanz (z.B. TMS) ergibt sich das NMR-Spektrum.
2. Die Fouriertransformations-Methode. Jetzt wird die Probe nicht stationär, sondern mit einem pulsförmigen Mikrowellensignal beaufschlagt und die Antwort der Probe auf diese Anregung gemessen (XXX: präzisieren). Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses (engl. **signal/noise ratio** SNR) wird diese

Primärmessung ausreichend oft wiederholt. Die Fouriertransformierte des gemittelten Messsignals $\langle I(t) \rangle$ ist dann die gesuchte Funktion $\tilde{I}(f)$, das NMR-Spektrum. Derartige Geräte bezeichnet man heute als FT-NMR-Spektrometer. Der Vorteil liegt insbesondere in dem verbesserten SNR und damit letztlich in der kürzeren Messzeit.

3. Mehrpuls-Methoden. (XXX: Der diese Methoden erläuternde Text ist noch nicht verfügbar.)

(XXX: Der weitere Text des Absatzes *Kernspin-Resonanz-Spektroskopie* ist noch nicht verfügbar.)

Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie* ist noch nicht verfügbar.)

(XXX: Der weitere Text des Abschnitts *Spektroskopische Verfahren* ist noch nicht verfügbar.)

13.2.2 Beugungs- und Streuverfahren (-)

Bei den in diesem Abschnitt behandelten Verfahren wird die zur Strukturaufklärung benutzte (meist elektromagnetische) Strahlung von der zu untersuchenden Substanz nicht etwa absorbiert (und danach mit veränderter Winkel- und/oder Energieverteilung ggffs. re-emittiert), sondern an den einzelnen Bausteinen dieser Substanz **gestreut**. Für die Strukturaufklärung genutzt werden nun nicht etwa die Einzelheiten dieses primären Streuprozesses, sondern die geometrische Struktur und Intensitätsverteilung des Strahlungsfeldes, das aus der **kohärenten** Überlagerung der von den einzelnen Bausteinen gestreuten Strahlungsanteile entsteht. In der Verteilung der Streu-Intensität über den Streuwinkel sind dann (auch) die Informationen über die räumliche Anordnung der Streuzentren enthalten. Damit die relevanten Informationen in einem messtechnisch leicht zugängigen Winkelbereich liegen, muss die Wellenlänge der Messstrahlung in der Größenordnung des typischen relevanten Abstands der einzelnen Streuzentren in der Probe liegen. Für die Messung typischer Atomabstände in einem Festkörper benötigt man daher elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich $\lambda \sim 0,1 \cdot nm$, also aus dem Bereich der Röntgenstrahlen (s. Absatz S. 617). Als ein typisches Beispiel nenne ich die Daten der sog. $k_{\alpha 1}$ -Linie einer Kupferanode:

$$\lambda(Cu - k_{\alpha 1}) = 0,15413 \cdot nm \Rightarrow \quad (13.9)$$

$$E_{Photon} = \hbar \cdot \omega = \frac{h \cdot c_0}{\lambda} = \frac{1,239 \cdot keV \cdot nm}{\lambda} = 8,039 \cdot keV \quad (13.10)$$

Auch die Schichtdicke der durchstrahlten Probe muss i.a. fein abgestimmt sein. Ist die Probe zu dünn, ist der Streueffekt insgesamt zu gering, und es ist eine unnötig

lange Messzeit erforderlich, bis der Rauschanteil der gemessenen Intensitätsverteilung auf einen akzeptablen relativen Anteil gesunken ist. Ist die Probe dagegen zu dick, ist der Anteil der mehrfach gestreuten Strahlung bereits zu hoch und unterbindet eine einfache und verlässliche Interpretation der Messergebnisse. Daher kann ein zu hoher Streuquerschnitt des primären Streuprozesses ein ernsthaftes Problem darstellen, weil er die Probenvorbereitung (Einstellen der optimalen Schichtdicke) erschwert. Eine brauchbare erste Orientierung über die optimale Schichtdicke, die eine Probe aus einem bestimmten Material haben sollte, wenn man es in Transmission durch Methoden der Röntgenstreuung untersuchen will, ist die sog. Halbwertsdicke, s. Abb. 7. Für

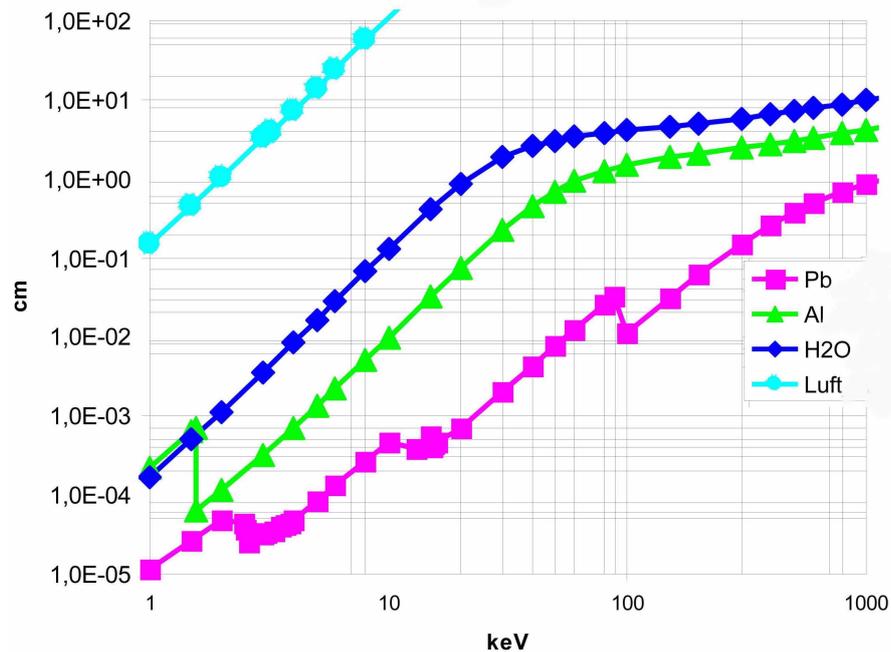


Abb. 7 Halbwertsschichtdicke einiger Materialien für den Durchgang von Röntgenstrahlung bestimmter Photonen-Energie

die bereits genannte ($Cu - k_{\alpha 1}$)-Strahlung und eine Aluminiumprobe liegt die Halbwertsdicke also in der Größenordnung von $10 \cdot \mu m$, bei organischen Proben um etwa 1 Größenordnung höher. Die Absorption steigt mit der Ordnungszahl des Probenelementes stark an.

Eine experimentell einfach realisierbare Alternative zu dem Arbeiten mit derart dünnen Proben ist die Arbeit in Reflexion. Dann ist die reale Probendicke ohne Belang und man ist sicher, dass die von der Probe zurück gestreute Röntgenstrahlung aus der oberflächennahen Bereichen der Probe kommt. Denn die mittlere Eindringtiefe dieser Strahlung ist etwa die Hälfte der Halbwertsschichtdicke. Allerdings steigt der relative Anteil des Untergrunds an der Messstrahlung an, da nun in signifikantem Umfang Mehrfach-Streuprozesse auftreten.

Da auch die kohärente Streuung der Röntgenstrahlung ganz überwiegend durch Wechselwirkung mit den Elektronen des Probenmaterials entsteht, ist die Intensität eines jeden Streusignals, sei es das Gesamtsignal oder ein wie auch immer gewichtet ausgewählter Anteil dieses Signals, immer **direkt proportional** zu der Elektronendichte in dem Teilbereich der Probe, der zu diesem Signalanteil äquivalent ist. Der Frage, auf welche Weise, d.h. nach welchem Algorithmus dieser äquivalente Teilbereich der Probe zu bestimmen ist, werden wir im nun folgenden Absatz S. 1818 nachgehen.

(XXX: Der weitere Kopftext des Abschnitts *Beugungs- und Streuverfahren* ist noch nicht verfügbar.)

Streuung einer ebenen Welle an einer 3D-Struktur von Streuzentren (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Streuung einer ebenen Welle an einer 3D-Struktur von Streuzentren* ist noch nicht verfügbar.)

Röntgen-Feinstrukturanalyse (-)

Bereits im Kopftext dieses Abschnitts haben wir erkannt, dass für die Analyse der Gitterstruktur von Festkörpern die kohärente Streuung von Röntgenstrahlung hervorragend geeignet sein sollte, vorausgesetzt die dabei auftretenden Streu- und Absorptionsquerschnitte liegen in einem experimentell beherrschbaren Bereich. Und in der Tat war es historisch betrachtet genau diese Anwendung, durch die der Beweis gelang, dass es sich bei den von Röntgen 1895 entdeckten *X-Strahlen* um extrem kurzwellige elektromagnetische Strahlung handelt. Unter der wissenschaftlichen Leitung von *Max Theodor Felix von Laue* (* 1879 in Pfaffendorf b. Koblenz; † 1960 in Berlin als em. Direktor des Fritz-Haber Instituts) gelang es 1912 den deutschen Physikern *Walter Friedrich* (* 1883 in Magdeburg; † 1968 in Berlin (DDR)) und *Paul Karl Moritz Knipping* (* 1883 in Neuwied; † 1936 in Darmstadt) die Beugung von monochromatischer Röntgenstrahlung an geeignet präparierten kristallinen Präparaten zu demonstrieren. Die 1. von Laue publizierte Aufnahme ist in der Abb. 8 wiedergegeben.

(XXX: Der weitere Text zu diesen Experimenten ist noch nicht verfügbar.)

(XXX: Der weitere Text des Absatzes *Röntgen-Feinstrukturanalyse* ist noch nicht verfügbar. Er wird auch die nachfolgenden Formeln und ihre Erläuterung enthalten:)

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \vartheta \quad (13.11)$$

In dieser allgemein als Bragg-Gleichung bezeichneten Beziehung ist d der sog. *Netzebenenabstand*. Bei einem rhombischen Gitter (s. Absatz S. 1140), dessen Einheitszelle die Kantenlängen a , b und c hat, ergibt er sich aus den Millerschen Indizes h , k , l der betrachteten Netzebene gem.

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (13.12)$$

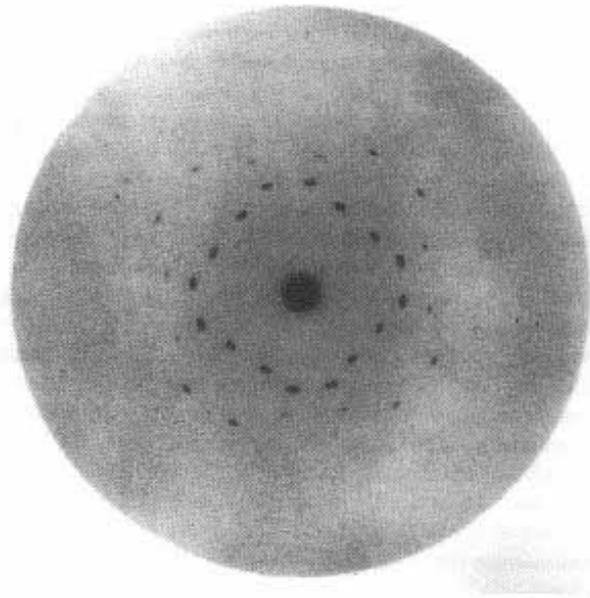


Abb. 8 Laue-Aufnahme eines ZnS -Kristalls, in Duchstrahlung aufgenommen (erste von v. Laue veröffentlichte Röntgenbeugungsaufnahme)

ϑ ist der sog. Braggwinkel, also der Winkel zwischen dem Röntgenstrahl und der Netzebene, s. Abb. 9. Durch Messung der Braggwinkel ϑ einer ausreichenden Anzahl von

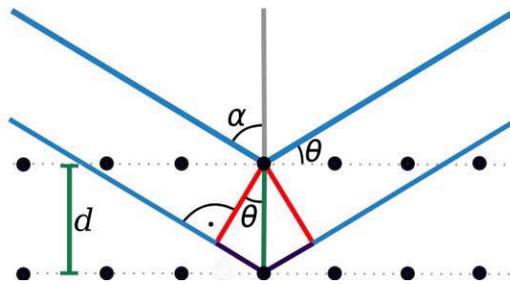


Abb. 9 Beugung von Röntgenstrahlen an einer Netzebenenschar (Prinzipskizze)

Netzebenenscharen können so die Kantenlängen der Einheitszelle des untersuchten kristallinen Materials bestimmt werden.

Röntgen-Kleinwinkelstreuung (-)

Als Röntgenkleinwinkelstreuung oder heute meist (auch im deutschsprachigen Wissenschaftsbetrieb) **Small-Angle-X-Ray-Scattering** SAXS bezeichnet man experimentelle und/oder struktur-analytische Methoden, bei denen Röntgenstrahlung (mit einer Wellenlänge der Größenordnung $0,1 \cdot nm$) an Proben kohärent gestreut werden, die

Inhomogenitäten in der lokalen Elektronendichte enthalten, deren Abmessungen im Bereich von $10 \cdot nm$ bis $1 \cdot \mu m$ liegen. Die für eine quantitative Auswertung eines derartigen Streuexperimentes relevante Streuintensität liegt dann in einem Winkelbereich der Größenordnung $0,4^\circ$ (für $10 \cdot nm$ -Objekte) bzw. $0,3'$ (für $1 \cdot \mu m$ -Objekte). Die Auswertung eines SAXS-Diagramms $Streuintensität = f(Streuvektor)$ besteht in 2 Schritten:

1. Berücksichtigung der Geometrie des Primärstrahls durch *Entfaltung* (XXX: Bezug nennen) der Original-Messkurve;
2. Bestimmung der Autokorrelationsfunktion (s. wieder Absatz 7.4.10) der Elektronendichteverteilung durch Fouriertransformation der entfalteten Messkurve.

Diese Technik ist auch heute noch eine der Standardmethoden zur Analyse der geometrischen Struktur makromolekularer chemischer und biochemischer Objekte in Lösung, z.B. zur Analyse des Faltungsverhaltens von Peptiden.

(XXX: Der weitere Text des Absatzes *Röntgen-Kleinwinkelstreuung* ist noch nicht verfügbar. Er wird auch den nachfolgenden Text enthalten.)

Das typische Gerät zur Bestimmung der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Lösungen und Dispersionen ist die nach dem österreichischen Physiko-Chemiker *Otto Kratky* (* 1902 in Wien; † 1995 in Graz als em. Prof. der Universität Graz) benannte *Kratky-Kamera* ([2]). Kratky entwickelte dessen Prototyp Anfang der 1950-er Jahre (XXX: präzisieren). Die von Kratky entwickelte und umgesetzte Kernidee war die Erzeugung eines Messstrahls mit einem linienförmigen Querschnitt mit Hilfe des sog. U-Blocks. Hierdurch reduziert sich die erforderliche Messzeit drastisch. Durch die Abweichung des realen Messstrahls vom dem eines Punktstrahlers wird das gemessene Spektrum signifikant verändert. Dieser Einfluss kann jedoch durch einen Entfaltungs-Algorithmus sehr genau eliminiert werden.

Ab 1957 wurde dieses Gerät in großer Stückzahl etwa 40 Jahre lang nahezu unverändert gefertigt und kommerziell vertrieben, s. Abb. 10. Kernelement dieser Apparatur ist eine aus 3 fein-verstellbaren Schlitzen bestehende Einheit zur Beschränkung des Primärstrahls auf eine ausreichend niedrige Strahldivergenz. Bei modernen Geräten wird für diese Aufgabe zusätzlich ein sog. *Göbelspiegel* (s. Abschnitt 11.6.3) eingesetzt.

(XXX: Der weitere, die Abb. 10 näher erläuternde Text ist noch nicht verfügbar. In ihm wird auch die Abb. 11 und der sie erläuternde Text aufgehen.)

Zu den Einzelheiten der Herstellung dieses Probenmaterials s. [4].

Statische Lichtstreuung (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Statische Lichtstreuung* ist noch nicht verfügbar.)

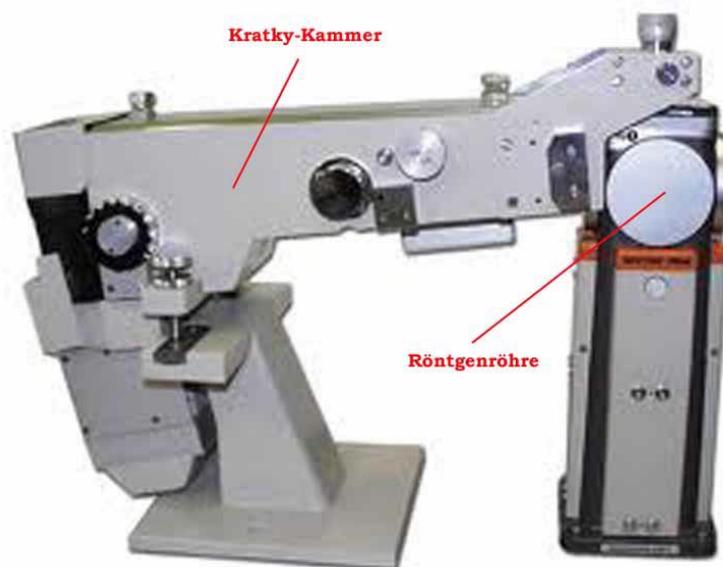


Abb. 10 Kratky-Kompaktkammer zur Aufnahme der Röntgen-Kleinwinkelstreuung

Dynamische Lichtstreuung (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Dynamische Lichtstreuung* ist noch nicht verfügbar.)

Weitere Verfahren (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts *Weitere Verfahren* ist noch nicht verfügbar.)

13.3 Tipps, Tricks und Spezialitäten (-/-)

(XXX: Der Text des Kapitels *Tipps, Tricks und Spezialitäten* ist noch nicht verfügbar.)

13.4 Aufgaben (-/-)

(XXX: Der Text des Kapitels *Aufgaben* ist noch nicht verfügbar.)

13.5 Zahlenwerte (-/-)

(XXX: Der Text des Kapitels *Zahlenwerte* ist noch nicht verfügbar.)

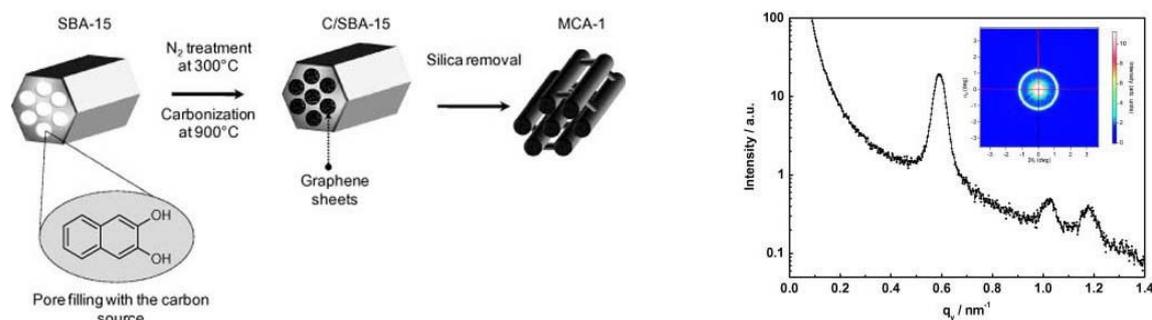


Abb. 11 SAXS-Beugungsdiagramm (rechts) einer wässrigen Dispersion von Graphen-Nanostrukturen, deren Herstellung in der Abb. links skizziert ist (Quelle: aus [4]; © Copyright Clearance Center; Verwendung mit frdl. Genehmigung des Verlags Elsevier)

13.6 Literatur (-)

1. (XXX: Das an dieser Stelle vorgesehene Literaturzitat ist noch nicht verfügbar.)
2. O. Kratky, Röntgen-Kleinwinkelstreuung zur Erforschung von Faserfeinstrukturen, Lenzinger Berichte 33 (1972) S. 9-22
3. *Spectral Database for Organic Compounds* des National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan: (<http://sdfs.riondb.aist.go.jp>)
4. N. Gokulakrishnan, N. Kania, B. Léger, C. Lanzelot, D. Grosso, E. Monflier, A. Ponchol, An ordered hydrophobic P6mm mesoporous carbon with graphitic pore walls and its application in aqueous catalysis, *Carbon* 49 (2011) 4, p. 1290-1298

(XXX: Der weitere Text des Kapitels *Literatur* ist noch nicht verfügbar.)