

# Ladungsverteilung in Ionenkristallen

Von Alarich Weiss<sup>[\*]</sup>

Für die Bestimmung der Ladungsverteilung in Kristallen stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Das historisch älteste Experiment ist das Abtasten eines Kristalls mit schnellen geladenen Teilchen, z. B. Protonen. Wenn die Kristalle in Form dünner Folien vorliegen, können die mit wenig Ladung belegten Kanäle im Kristallgitter anhand der Intensitätsverteilung im Protonenstrahl erkannt werden.

Die wohl wichtigste experimentelle Methode zum Studium der Ladungsverteilung ist die Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter. Aus den wenigen quantitativen Experimenten kann man schließen, daß in den einfachsten Fällen, wie bei den Alkalimetallhalogeniden, praktisch kugelförmige Ionen vorliegen. Die Radien, aus den Dichtemaxima ermittelt, weichen wesentlich von den Goldschmidtschen Radien ab, stimmen aber mit den von Tosi nach dem Madelung-Born-Mayer-Modell berechneten Radien überein. Die überraschende Tatsache, daß die Kationen in den Alkalimetallhalogeniden gegenüber dem „freien“ Ion vergrößert, die Anionen dagegen verkleinert sind, läßt sich durch quantenmechanische Modellrechnungen plausibel machen. Mit der aus solchen Modellgitterrechnungen er-

haltenen Wellenfunktion kann man physikalische Eigenschaften wie die diamagnetische Suszeptibilität und die Dipolpolarisierbarkeit berechnen. Die so ermittelten Werte stimmen mit den Meßwerten besser überein, als wenn man die Radien der „freien“ Ionen zugrundelegt.

Studien des kernmagnetischen Resonanzspektrums einiger Ionen in einfachen Kristallen können ebenfalls Auskunft über die Ladungsverteilung in Kristallen geben. Man muß aus den Kernresonanzspektren durch Modellrechnungen auf die Ladungsverteilung schließen. Derartige Modelle der Ladungsverteilung können vom einfachen Punktladungsmodell ausgehen. Die im Gitter in den Ionen induzierten Multipolmomente, insbesondere Dipol- und Quadrupolmomente, müssen dabei sorgfältig berücksichtigt werden, wie Modellrechnungen an einfachen Gittern zeigen. Weiterhin kann man auch aus den Ergebnissen der Mößbauer-spektroskopie sowie aus den langwelligen IR-Spektren wertvolle Information über die Ladungsverteilung in Ionenkristallen erhalten.

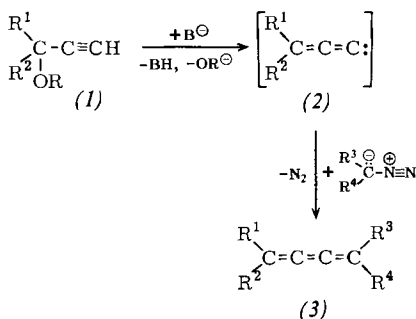
[GDCh-Ortsverband Göttingen,  
am 23. April 1970]

[VB 251]

[\*] Prof. Dr. Alarich Weiss  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
44 Münster, Schloßplatz 4

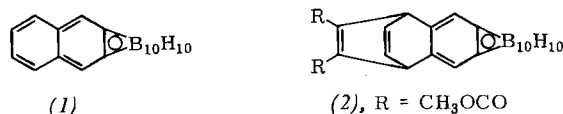
## RUNDSCHAU

Eine neue Kumulensynthese gelang H. Reimlinger und R. Paulissen.  $\alpha$ -Äthynylalkohole (1) werden mit Basen zu den Vinyliden-carbenen (2) umgesetzt, die in Gegenwart von Diazoverbindungen die Kumulene (3) ergeben. Diese Methode



eignet sich nur zur Darstellung von Butatrienderivaten. Beispiele:  $R^1 + R^2 = o,o'$ -Biphenylylen,  $R^3 + R^4 = C_6H_5$ , Ausbeute 26%;  $R^1 = R^2 = (CH_3)_2CH$ ,  $R^3 + R^4 = o,o'$ -Biphenylylen, Ausbeute 5%. / Tetrahedron Lett. 1970, 3143 / —Kr. [Rd 244]

Naphtho[2,3-a]-o-carboran (1) synthetisierten D. S. Matteson und R. A. Davis aus  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-o-xylyl und Dilithium-o-carboran. Das erhaltene Dihydronaphthocarboran konnte mit N-Bromsuccinimid dibromiert und mit Natriumjodid in (1) überführt werden (58% Ausbeute). (1), fluoreszierende



gelbe Kristalle, schmilzt bei 152–159 °C im geschlossenen Röhrchen. Das NMR-Spektrum läßt auf einen schwach aromatischen Charakter schließen. Brom addiert sich am

inneren Ring, Luftsauerstoff führt zur Bildung polymerer Peroxide. Dienophile können aus sterischen Gründen nur den äußeren Naphthalinring angreifen und z. B. (2) oder das Analogon mit Maleinsäureanhydrid bilden. Tetracyan-äthylen reagiert nicht. / Chem. Commun. 1970, 669 / —Kr. [Rd 237]

Das ESR-Spektrum von Triplett-Methylen wurde erstmals von R. A. Bernheim, H. W. Bernard, P. S. Wang, L. S. Wood und P. S. Skell gemessen. Das Methylen wurde durch Photolyse von Diazirin in einer Xenonmatrix (Verhältnis etwa 1:10<sup>4</sup>) bei 4.2 °K erzeugt. Die aus dem ESR-Spektrum entnommenen Daten sprechen dafür, daß Methylen unter diesen Bedingungen eine schwach geknickte Form hat. Das Signal bleibt bei 4.2 ° mehrere Stunden konstant; daraus wird geschlossen, daß der Triplettzustand Grundzustand ist. Aufwärmen auf 20 °K und Wiederabkühlen auf 4.2 °K ändert das Spektrum nicht; nach dem Aufwärmen auf 77 °K jedoch verschwindet es irreversibel. / J. chem. Phys. 53, 1280 (1970) / —Hz. [Rd 234]

Elektronenübertragungsbanden zwischen verschiedenen Übergangsmetallionen in den UV-Spektren von Perowskiten diskutieren J. Ferguson und H. J. Guggenheim. Kristalle der Zusammensetzung  $KMn_xNi_{1-x}F_3$  und  $KZn_{1-x-y}Mn_xNi_yF_3$  zeigen eine intensive UV-Bande ( $\tilde{\nu}_{max} > 50000 \text{ cm}^{-1}$ ). Da die Absorption von Kristallen mit Ni und Mn größer ist als die von Kristallen mit nur einem der beiden Metalle, wird der Übergang einer Anregung des Chromophors  $Mn^{2+} \dots F^- \dots Ni^{2+}$  zu  $Mn^{1+} \dots F^- \dots Ni^{3+}$  zugeordnet. Messungen mit polarisiertem Licht am ähnlich strukturierten  $BaMn_{0.5}Ni_{0.5}F_4$  stützen diese Vermutung. Bei Einbau von  $Cu^{2+}$  und  $Mn^{2+}$  in  $KZnF_3$  beobachtet man eine breite, strukturierte Bande mit  $\tilde{\nu}_{max} = 41500 \text{ cm}^{-1}$ , deren Intensität beim Abkühlen zunimmt. Alle diese Befunde können mit dem Übergang  $Mn^{2+}(3d^5)$ ,  $Cu^{2+}(3d^9)$  nach  $Mn^{1+}(3d^5s)$ ,  $Cu^{3+}(3d^8)$  erklärt werden. Auch die magnetischen Eigenschaften dieser Kristalltypen lassen sich aufgrund der aufgestellten Termschemata verstehen. / Phys. Rev. [3] B 1, 4223 (1970) / —Hz. [Rd 235]