

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

75. JAHRGANG

NR. 11 · SEITE 461–488

7. JUNI 1963

Der Mößbauer-Effekt und seine Bedeutung für die Chemie

von DOZENT DR. E. FLUCK, DR. W. KERLER UND W. NEUWIRTH

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT UND II. PHYSIKALISCHES INSTITUT
DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

Die Resonanzfluoreszenz rückstoßfreier γ -Strahlung der Atomkerne hängt vom chemischen Bindungszustand der Atome ab. Dieser beeinflußt die Lage der Energieniveaus der Atomkerne, so daß die zur Anregung der Resonanzfluoreszenz nötige Energie etwas kleiner oder größer ist als die Energie der von der Strahlungsquelle ausgehenden γ -Quanten. Um Resonanzfluoreszenz zu erhalten, müssen Strahlungsquelle und Absorber daher relativ zueinander bewegt werden. Trägt man die Intensität der Resonanzfluoreszenz gegen diese Relativgeschwindigkeit auf, so erhält man Mößbauer-Spektren. Die Lage der Linien in diesen Spektren gestattet Rückschlüsse auf den Bindungszustand der Atome. Die Leistungsfähigkeit der Methode wird an zahlreichen Eisenverbindungen gezeigt. Beispielsweise ergab sich, daß die Eisenatome im „unlöslichen Berlinerblau“ definierte Oxydationsstufen haben; „Turnbulls Blau“ zeigt das gleiche Spektrum. Dem Eisendodecacarbonyl konnte eine Struktur zugeordnet werden, die auch den Diamagnetismus der Verbindung erklärt.

Einleitung

Lange Zeit hatte man geglaubt, daß das physikalische Verhalten des Atomkerns vom chemischen Bindungszustand des Atoms unabhängig sei. Dies ist jedoch nicht der Fall. *Knight* fand 1949, daß die Bedingungen für die magnetische Resonanz des Phosphor-Kerns vom Bindungszustand des Phosphor-Atoms abhängen [1]. Später beobachtete man, daß das gleiche Phänomen auch bei anderen Isotopen auftritt. Auch beim Mößbauer-Effekt, einem anderen Resonanzphänomen an Atomkernen, spielt der chemische Bindungszustand des Atoms eine Rolle.

I. Der Mößbauer-Effekt

Bei dem von *R. L. Mößbauer* entdeckten [2–4] Effekt handelt es sich um die Resonanzfluoreszenz von sogenannter rückstoßfreier γ -Strahlung der Atomkerne. Fluoreszenserscheinungen sind schon lange bekannt. Ein Atom oder ein Molekül kann durch Absorption

eines genügend energiereichen Lichtquants $h\nu$ angeregt, d. h. in einen höheren Quantenzustand gehoben werden (ein Elektron wird in eine höhere Schale gehoben). Bei der Rückkehr aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand wird die absorbierte Energie wieder in Form von Lichtquanten ausgestrahlt. Kehrt das Atom oder Molekül über einen oder mehrere Quantenzustände in den Grundzustand zurück, so ist die Energie der ausgestrahlten Lichtquanten kleiner als die der eingestrahlten Lichtquanten. Wenn das Atom oder Molekül durch das eingestrahlte Lichtquant jedoch gerade nur in den ersten angeregten Zustand gehoben worden ist, so können bei der Rückkehr in den Grundzustand nur Lichtquanten emittiert werden, deren Energie einheitlich und ebenso groß ist wie die der absorbierten Lichtquanten. Dieser besondere Fall der Fluoreszenz wird als Resonanzfluoreszenz bezeichnet.

Eine Anordnung zur Beobachtung der Resonanzfluoreszenz ist schematisch in Abbildung 1 gezeigt. Sie besteht aus einer Strahlungsquelle Q, dem Absorber A und den Detektoren I und II, die zur Bestimmung der Strahlungsintensität dienen. Ein Detektor befindet sich im Strahlengang, während der zweite senkrecht dazu steht. Entspricht die Energie der von der Strahlungsquelle ausgehenden Lichtquanten nicht der Energie des ersten angeregten Zustandes der Elektronenhülle des Absorbers A, so tritt nach dem oben Gesagten keine Resonanzfluoreszenz auf. Der Detektor I wird dann die volle, von der Strahlungsquelle in den Raumwinkel des Detektors ausgehende Intensität anzeigen, während der Detektor II

[1] *W. D. Knight*, Physic. Rev. 76, 1259 (1949).

[2] *R. L. Mößbauer*, Z. Physik 151, 124 (1958).

[3] *R. L. Mößbauer*, Naturwissenschaften 45, 538 (1958).

[4] *R. L. Mößbauer*, Z. Naturforsch. 14a, 211 (1959).

überhaupt keine Strahlung anzeigt (Abb. 1a). Entspricht dagegen die Energie der von Q ausgehenden Lichtquanten gerade der Anregungsenergie der Elektronenhülle, so tritt Resonanz auf. Vom Absorber geht jetzt eine isotrope Strahlung aus, die mit dem Detektor II gemessen werden kann (Abb. 1b).

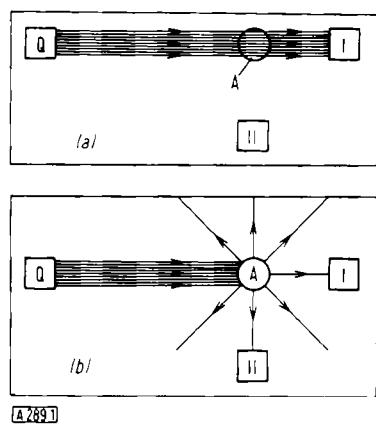


Abb. 1. Schematische Darstellung der Resonanzfluoreszenz.
a) Keine Resonanz, b) Resonanz.
Q = Strahlungsquelle, A = Absorber, I und II Strahlungsdetektoren.

Im Experiment wird man also das Auftreten der Resonanz daran erkennen, daß sich die Intensität der vom Detektor I registrierten Strahlung verringert (Messung der Transmission oder Absorption), während der Detektor II gleichzeitig eine Strahlungsintensität anzeigt (Streumessung).

Die Strahlungsquelle Q, die Lichtquanten einer so genau definierten Energie liefert, wie es für die Resonanzfluoreszenz notwendig ist, besteht aus Atomen derselben Art wie der Absorber. Die Atome der Strahlungsquelle befinden sich jedoch schon im angeregten Zustand und senden beim Übergang in den Grundzustand Lichtquanten der richtigen Energie aus.

Bei der von angeregten Atomkernen ausgehenden γ -Strahlung handelt es sich, ebenso wie bei dem von den Elektronenhüllen herrührenden Licht, um elektromagnetische Strahlung, so daß auch hier Resonanzfluoreszenz zu beobachten sein sollte. Im allgemeinen erteilen jedoch die γ -Quanten infolge ihrer wesentlich höheren Energie dem Kern bei der Emission einen beachtlichen Rückstoß, so daß ein Teil der Anregungsenergie des Kerns als Rückstoßenergie verlorengeht. Daher ist das ausgestrahlte γ -Quant zu energiearm, um einen Kern des Absorbers anzuregen. Ein analoger Rückstoßverlust tritt außerdem bei der Absorption auf. Diese Rückstoßverluste lassen sich dadurch kompensieren, daß man dem Kern bei der Emission des γ -Quants eine Geschwindigkeit in Richtung auf den Absorber erteilt, die gerade dem erwarteten Energieverlust entspricht. Dies kann z. B. durch Bewegung der Strahlungsquelle auf einer Zentrifuge oder durch Aufheizen (Erhöhung der thermischen Geschwindigkeit) erreicht werden. Die auftretende Dopplerverschiebung bewirkt dann, daß das Quant wieder die zur Anregung notwendige Energie hat.

Die so erreichten Effekte sind jedoch sehr klein, da nur ein winziger Teil der Atome gerade die richtige Geschwindigkeit haben wird. Dies gilt um so mehr, als die relative Linienbreite im allgemeinen viel geringer als bei den optischen Spektrallinien ist. Bei der optischen Resonanzfluoreszenz liegt die Energie der von der Strahlungsquelle ausgehenden Lichtquanten bei kleinen Ener-

gieverlusten der Quanten oft noch innerhalb der Linienbreite, d. h. sie reicht auch dann noch aus, um die Elektronenhülle des Absorber-Atoms anzuregen. Im Gegensatz dazu ist die relative Breite der γ -Linien der Atomkerne viel kleiner. Die Linienbreite ist eine Folge der Heisenbergschen Unschärferelation. Das Produkt aus der Unschärfe der Energie und der Unschärfe der Zeit hat die Größe des Planckschen Wirkungsquantums, d. h. das Produkt aus Linienbreite und mittlerer Lebensdauer des angeregten Zustandes muß gleich dem Wirkungsquantum sein. Bestimmt man die Linienbreiten, so ergeben sich daraus die mittleren Lebensdauern der angeregten Zustände.

Bei der Anordnung von Mößbauer wird der Rückstoßverlust nicht kompensiert, sondern überhaupt vermieden. Ist nämlich das emittierende Atom fest in ein Kristallgitter eingebaut, so nimmt der Kristall den Rückstoßimpuls auf, und es tritt praktisch kein Energieverlust mehr auf, wenn nicht bei der Emission Gitterschwingungen angeregt werden. Für diese rückstoßfreien Quanten ist die Resonanzbedingung also ohne weiteres erfüllt, und es läßt sich analog zur Messung der Resonanzfluoreszenz ein Experiment durchführen, wie es schematisch in Abb. 1b dargestellt ist. Die Resonanz kann dadurch aufgehoben werden, daß man der Strahlungsquelle relativ zum Absorber eine Geschwindigkeit erteilt, was mit einer Energieänderung der γ -Quanten verbunden ist (Dopplereffekt). Wird die Resonanz in Absorption beobachtet, d. h. mit dem Detektor I in Abb. 1b verfolgt, so erhält man die in Abb. 2

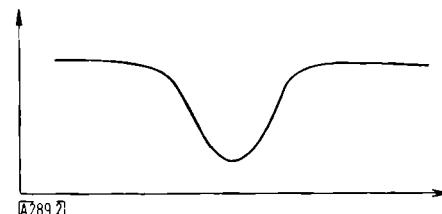


Abb. 2. Intensitätsänderung der Strahlung beim Mößbauer-Effekt.
Ordinate: Intensität der vom Detektor I empfangenen Strahlung
(Transmission).
Abszisse: Relative Geschwindigkeit von Strahlungsquelle und Absorber

gezeigte Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Absorbers relativ zur Strahlungsquelle.

Ist das erste Energieniveau der Atomkerne des Absorbers aus irgendeinem Grund nach oben oder unten verschoben, so daß die zur Anregung nötige Energie etwas kleiner oder etwas größer als die Energie der von der Strahlungsquelle ausgehenden γ -Quanten ist, so müssen Strahlungsquelle und Absorber relativ zueinander bewegt werden. Die hierzu benötigten Geschwindigkeiten sind sehr klein, da die Energieänderung ja nur von der Größenordnung der Linienbreite zu sein braucht und diese, wie oben gesagt wurde, bei den γ -Linien der Atomkerne sehr klein ist.

Da nicht alle im Kristallgitter eingebauten emittierenden Atome „rückstoßfrei“ γ -Quanten aussenden, sondern bei der Emission teilweise auch Gitterschwingungen angeregt werden und damit den Quanten Energie verlorengeht, hängt die Größe des Mößbauer-Effektes

vom Anteil der rückstoßfreien Quanten an der Gesamtintensität, dem Debye-Waller-Faktor, ab. Der Effekt ist um so größer, je kleiner die Wahrscheinlichkeit für die Anregung von Gitterschwingungen ist, d. h. je kleiner die γ -Quantenenergie, je tiefer die Temperatur des Kristalls und je starrer die Bindung des Atoms im Gitter ist. Mößbauer entdeckte den Effekt an ^{191}Ir -Kernen, deren γ -Quantenenergie 129 keV beträgt. Als Strahlungsquelle diente ^{191}Os . Dieses zerfällt nach dem in Abb. 3 dargestellten Schema mit einer Halbwertszeit von 16 Tagen

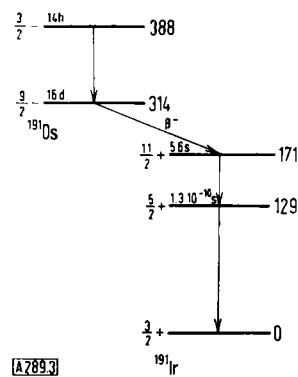


Abb. 3. Zerfallsschema von $^{191}\text{Os} \rightarrow ^{191}\text{Ir}$.

unter Aussendung von β -Strahlung in den zweiten angeregten Zustand von ^{191}Ir . Nach Abgabe eines γ -Quants von 42 keV liegt der erste angeregte Zustand vor. Der Grundzustand wird durch Aussendung von 129-keV- γ -Quanten erreicht. Im Grundzustand befindliche Iridiumkerne des Absorbers werden durch diese γ -Quanten angeregt und kehren unter Aussendung der Fluoreszenzstrahlung wieder in den Grundzustand zurück.

Zum Messen der Linienbreite von $4,7 \cdot 10^{-6}$ eV mußte der Absorber relativ zur Strahlungsquelle mit einigen cm/sec bewegt werden. Aus der Linienbreite folgt für die mittlere Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes der ^{191}Ir -Kerne etwa 10^{-10} sec.

Eine wesentlich geringere Linienbreite ergab sich bei den ^{57}Fe -Kernen. Angeregte ^{57}Fe -Kerne entstehen beim Zerfall von ^{57}Co (vgl. Abb. 4). Bei ihnen beträgt

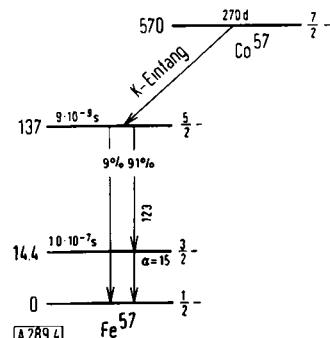


Abb. 4. Zerfallsschema von $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$.

die γ -Quantenenergie 14,4 keV, die Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes $1,0 \cdot 10^{-7}$ sec, und die sich daraus ergebende Linienbreite ist $4,8 \cdot 10^{-9}$ eV. Die für die Messung der Linienbreiten erforderlichen Geschwindigkeiten liegen in der Größenordnung von einigen 0,1 mm/sec. Eine Geschwindigkeit von 0,1 mm/sec ent-

spricht einer Energie von $4,8 \cdot 10^{-9}$ eV. ^{57}Fe erweist sich mit diesen Daten als sehr geeignet für die Untersuchung von Effekten, die durch den chemischen Bindungszustand bedingt sind.

Prinzipiell sind derartige Untersuchungen mit allen Kernen möglich, die eine niedrige Energie des ersten Anregungszustandes, eine genügend kleine Linienbreite und einen genügend kleinen Konversionskoeffizienten haben. Der Konversionskoeffizient gibt das Verhältnis an, in dem Konversionselektronen und γ -Quanten bei der Rückkehr in den Grundzustand emittiert werden. Anstatt ein γ -Quant auszusenden, kann der Kern nämlich auch in den Grundzustand übergehen, indem ein Elektron der inneren Schale die Anregungsenergie aufnimmt und die Atomhülle verläßt. Diese Konversion ist besonders bei kleinen γ -Quantenenergien groß. Bei ^{57}Fe hat man für das 14,4-keV-Niveau einen Konversionskoeffizienten von etwa 15. Schließlich sollte auch der Kernspin nicht größer sein als $3/2$, da die Struktur des Spektrums sonst sehr komplex wird und schwer aufzulösen ist. Betrachtet man die bekannten Isotope unter diesem Gesichtspunkt, so erweist sich neben ^{57}Fe auch ^{119}Sn als sehr geeignet. Brauchbar sind aber auch Kerne wie ^{61}Ni , ^{67}Zn , ^{161}Dy , ^{169}Tm und ^{197}Au .

II. Anwendung des Mößbauer-Effektes

1. Physikalische Anwendungen

Der Mößbauer-Effekt kann zur Bestimmung der Lebensdauer von Energiezuständen aus der Linienbreite der Resonanz und zur Messung der Resonanz in Abhängigkeit von verschiedenen Einflüssen angewendet werden. Mit Hilfe der schmalen Linien von ^{57}Fe (Verhältnis der Linienbreite zur Quantenenergie etwa $1 : 10^{12}$) gelang es beispielsweise, die Energieverschiebung von γ -Quanten im Gravitationsfeld nachzuweisen, d. h. festzustellen, daß γ -Quanten nach dem Durchfallen einer Strecke im Schwerefeld der Erde ihre Energie geändert haben [5].

Weiter konnte der von der Elektronenhülle bekannte Zeeman-Effekt, d. h. die Aufspaltung der angeregten Zustände im Magnetfeld, die bei den Kernen wegen ihrer kleinen magnetischen Momente sehr klein ist, erst mit Hilfe des Mößbauer-Effektes direkt gemessen werden [6]. So wird die Resonanzlinie von ^{57}Fe in sechs Komponenten aufgespalten. Das für die Aufspaltung erforderliche sehr starke Magnetfeld am Kernort wird vom Kristallfeld und von den Elektronenhüllen erzeugt. Aus der Größe der Aufspaltung ergeben sich die magnetischen Kernmomente oder das Feld am Kernort.

2. Chemische Anwendungen

Anwendungsmöglichkeiten des Mößbauer-Effektes in der Chemie ergeben sich aus der Beobachtung, daß die Lage und die Struktur der Resonanzlinien vom chemischen Bindungszustand des Atoms abhängig sind. Wegen der besonders günstigen Eigenschaften des Isotops

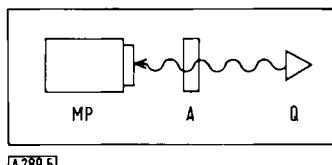
[5] R. V. Pound u. G. A. Rebka jr., Physic. Rev. Letters 4, 337 (1960).

[6] S. S. Hanna, J. Heberle, C. Littlejohn, G. J. Perlow, R. S. Preston u. D. H. Vincent, Physic. Rev. Letters 4, 177 (1960).

^{57}Fe wurden die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Erscheinungen der Isomerieverziehung, der Quadrupolwechselwirkung [7] und der Temperaturverschiebung [8] zuerst und eingehend an diesem Isotop gemessen. Einzelheiten der Messungen und Folgerungen aus den Daten sind an anderer Stelle angegeben [9,10].

a) Meßanordnung

Abb. 5 zeigt das Prinzip der Meßanordnung. Die zu untersuchenden Substanzen dienten als Resonanzabsorber.



A289.5

Abb. 5. Schematische Darstellung der Meßanordnung beim Mößbauer-Effekt. MP = Photomultiplier, A = Absorber, Q = Strahlungsquelle.

Ihre Absorption wurde als Funktion der Relativgeschwindigkeit zwischen Absorber und Quelle gemessen. Von der Strahlungsquelle ausgesandte γ -Quanten können den Resonanzabsorber, d. h. die zu untersuchende Substanz, durchdringen, einen NaJ-Kristall erreichen und von einem Photomultiplier registriert werden. Um die Strahlungsquelle relativ zum Absorber zu bewegen, kann sie z. B. starr mit der Schwingsspule eines Lautsprechers verbunden werden. Für die Messungen wurde wegen der gewünschten Genauigkeit eine etwas kompliziertere Anordnung verwendet, die *Kerler* und *Neuwirth* [11] beschrieben haben.

Die Probe wird in Plexiglasrahmen von 11 mm Innendurchmesser, 20 mm Außendurchmesser und 0,5 bis 1,0 mm Dicke eingepreßt und mit Tesafilm beiderseits abgeschlossen. Zur Untersuchung von Flüssigkeiten dienen ähnliche Rahmen aus 30 μ starken Aluminiumfolien. Die Flüssigkeit wird durch einen dünnen Schlitz des Rahmens eingefüllt und dieser mit einem Kitt verschlossen. Der Absorber 4 soll bis 30 mg Fe pro cm^2 enthalten. Metallische Absorber werden mit einer Dicke von 10 bis 30 μ hergestellt.

Der Absorber befindet sich in einer wärmeisolierten, luftdichten Kammer, die durch Wärmeleitung geheizt und gekühlt werden kann. Die Temperatur der Kammer wird mit einem Thermoelement gemessen.

Wie *Barloutaud* [12] gezeigt hat, kann auch die Streustrahlung gemessen werden. Solche Messungen gestatten auch die Untersuchung dicker Gegenstände.

b) Strahlungsquelle

Als Strahlungsquelle dienen bei der Untersuchung der Resonanz von ^{57}Fe -Kernen ^{57}Co -Atome, die in ein Kristallgitter eingebaut sind. Die ^{57}Co -Atome zerfallen nach dem in Abb. 4 wiedergegebenen Schema. Mehrere

[7] O. C. Kistner u. A. W. Sunyar, Physic. Rev. Letters 4, 412 (1960).

[8] R. V. Pound u. G. A. Rebka Jr., Physic. Rev. Letters 4, 274 (1960); B. D. Josephson, ibid. 4, 341 (1960).

[9] W. Kerler, W. Neuwirth u. E. Fluck, Z. Physik, im Druck.

[10] W. Kerler, W. Neuwirth, E. Fluck, P. Kuhn u. B. Zimmermann, Z. Physik, im Druck.

[11] W. Kerler u. W. Neuwirth, Z. Physik 167, 176 (1962).

[12] R. Barloutaud, J. L. Picou u. C. Tzara, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 250, 2705 (1960).

Autoren benutzen Quellen, bei denen ^{57}Co in nichtrostendem Stahl eindiffundiert worden ist, obwohl dann etwa das Doppelte der natürlichen Linienbreite auftritt. Etwa die gleiche Linienbreite erhält man mit ^{57}Co in Kupfer. Eine besonders schmale Emissionslinie ergibt sich, wenn an Stelle von nichtrostendem Stahl Platin verwendet wird, wobei die starke Absorption der Strahlung in der Elektronenhülle des Platins durch nicht zu tiefes Eindiffundieren des ^{57}Co weitgehend vermieden werden kann. Ähnlich schmal und nur höchstens 10% breiter als die natürliche Linienbreite ist die Emissionslinie einer Quelle von ^{57}Co in Palladium. Außerdem ist die Absorption der γ -Strahlung durch Palladium geringer als durch Platin.

Die mit ^{57}Co in Palladium erhaltenen Linienverschiebungen liegen um $0,165 \pm 0,002 \text{ mm/sec}$ höher als die mit ^{57}Co in Platin gemessenen Werte, während die mit ^{57}Co in nichtrostendem Stahl (55 %Fe, 25 %Cr, 20 % Ni) gefundenen Werte um $0,432 \pm 0,002 \text{ mm/sec}$ höher liegen als die mit ^{57}Co in Platin gemessenen Werte.

Alle in dieser Arbeit angegebenen Verschiebungen beziehen sich auf ^{57}Co in Platin als Strahlungsquelle bei 25°C , wenn nichts anderes erwähnt ist.

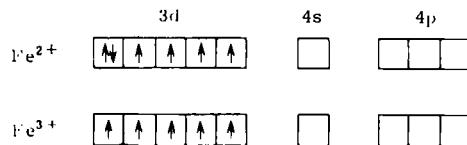
c) Isomerieverziehung

Der Einfluß des chemischen Bindungszustandes des Eisenatoms ergibt sich aus der Größe der Isomerieverziehung δ und der im Abschnitt 2d beschriebenen Quadrupolwechselwirkung.

Fällt die von der Strahlungsquelle ausgehende γ -Strahlung auf einen Absorber, dessen Atome in der gleichen chemischen Verbindung und im gleichen Kristallgitter wie die Quelle vorliegen, so tritt Resonanz ein. Dies ist jedoch nicht mehr der Fall, wenn sich die Atome im Resonanzabsorber in einem anderen chemischen Bindungszustand als die Atome der Strahlungsquelle befinden. Zur Erfüllung der Resonanzbedingung ist es dann im allgemeinen erforderlich, den Absorber relativ zur Strahlungsquelle zu bewegen und die Energie der ankommenden Quanten dadurch so zu verändern, daß sie der Anregungsenergie der Kerne in der Absorbersubstanz entsprechen. Der Absorber muß auf die Strahlungsquelle zu oder von ihr weg bewegt werden, je nachdem, ob die Anregungsenergie der Absorberkerne größer oder kleiner ist als die Energie der von der Strahlungsquelle emittierten γ -Quanten. Man bezeichnet diese in mm/sec ausgedrückten Verschiebungen gegenüber der Geschwindigkeit Null einer willkürlich gewählten Strahlungsquelle als Linienverschiebung. Sie setzt sich aus der Isomerieverziehung und der Temperaturverschiebung zusammen.

Die Isomerieverziehung ist eine lineare Funktion der s-Elektronendichte am Kernort und wird durch die Wechselwirkung der s-Elektronen mit dem Kern hervorgerufen, dessen Ladung im angeregten Zustand und im Grundzustand verschieden verteilt ist. Die Isomerieverziehung nimmt mit zunehmender s-Elektronendichte am Kernort ab, d. h. eine zunehmende s-Elektronendichte bewirkt eine Verschiebung der Resonanzlinie nach negativen Werten der Geschwindigkeit. Beim

Isotop ^{57}Fe wird die Größe der Isomerieverschiebung im wesentlichen durch die Besetzung der 3d- und 4s-Zustände und äußere Einwirkungen darauf (z. B. kovalente Bindungsanteile oder Felder von Nachbarionen) bestimmt. Dies bedeutet, daß z. B. die Verschiebung von Fe^{2+} -Ionen größer als die von Fe^{3+} -Ionen ist, da in den ersten die 3s-Elektronen durch das zusätzliche 3d-Elektron stärker abgeschirmt werden [13, 14].



Die große s-Elektronendichte im metallischen Eisen, die von der teilweisen Besetzung des 4s-Orbitals herührt, bewirkt eine starke Verschiebung zu negativen Werten.

Tabelle 1. Verschiebungen δ und Quadrupolaufspaltungen bei Eisen und Eisenverbindungen. Strahlungsquelle: ^{57}Co in Platin

Element oder Verbindung	Temp. [°C]	Verschiebung [mm/sec]	Quadrupolaufspaltung [mm/sec]
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-107 + 25	+0,994 ± 0,005 +0,917 ± 0,005	3,470 ± 0,010 3,192 ± 0,010
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	+ 25	+0,896 ± 0,004	1,725 ± 0,004
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-115 + 25	+0,945 ± 0,005 +0,878 ± 0,005	3,090 ± 0,010 3,000 ± 0,010
$\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-107 + 25	+0,920 ± 0,007 +0,855 ± 0,007	1,942 ± 0,010 1,729 ± 0,010
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	+ 25	+0,90 ± 0,08	2,86 ± 0,11
FeF_2 [15]	+ 25	+0,93 ± 0,05	2,68 ± 0,05
$\text{Fe}[\text{SiF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [16]	-183	+1,13 ± 0,04	3,70 ± 0,04
$\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-110 + 25	+0,146 ± 0,006 +0,080 ± 0,006	0,657 ± 0,007 0,625 ± 0,007
FePO_4 , geglüht	-109 + 25	+0,009 ± 0,005 +0,060 ± 0,005	0,616 ± 0,007 0,620 ± 0,007
Eisen(III)-oxyd · xH ₂ O	+ 25	+0,013 ± 0,012	0,62 ± 0,03
Fe_2O_3 [7]	+ 25	0,00 ± 0,03	0,24 ± 0,03
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-104 + 25	+0,09 ± 0,03 +0,04 ± 0,03	0,6 0,6
$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-108 + 25	+0,1 ± 0,1 +0,1 ± 0,1	0,6 0,6
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	+ 25	+0,101 ± 0,006	0,282 ± 0,010
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	+ 25	+0,555 ± 0,008	
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-105 + 25	-0,344 ± 0,005 -0,394 ± 0,005	
$(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-128 + 25	-0,361 ± 0,003 -0,404 ± 0,003	
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-125 + 25	-0,391 ± 0,005 -0,445 ± 0,006	
$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-104 + 25	-0,409 ± 0,006 -0,469 ± 0,006	
„Lösliches Berlinerblau“	-127	(I) -0,460 ± 0,008	
K $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	+ 25	(II) +0,103 ± 0,027 (I) -0,359 ± 0,013 (II) -0,12 ± 0,06	0,40 ± 0,04 0,43 ± 0,09
Berlinerblau	-121 + 25	(I) -0,475 ± 0,008 (II) +0,137 ± 0,008 (I) -0,514 ± 0,008 (II) +0,046 ± 0,008	0,604 ± 0,012 0,570 ± 0,012
Turnbulls Blau	-129 + 25	(I) -0,463 ± 0,009 (II) +0,125 ± 0,009 (I) -0,505 ± 0,006 (II) +0,056 ± 0,006	0,573 ± 0,009 0,500 ± 0,009
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$			
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-106 + 25	-0,422 ± 0,003 -0,471 ± 0,003	0,358 ± 0,003 0,280 ± 0,003
$\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	-127 + 25	-0,455 ± 0,007 -0,507 ± 0,007	0,755 ± 0,003 0,483 ± 0,005
$\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-126 + 25	-0,441 ± 0,006 -0,494 ± 0,008	0,858 ± 0,005 0,767 ± 0,008

Element oder Verbindung	Temp. [°C]	Verschiebung [mm/sec]	Quadrupolaufspaltung [mm/sec]
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-107 + 25	-0,567 ± 0,003 -0,607 ± 0,003	1,725 ± 0,006 1,712 ± 0,006
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	-127 + 25	-0,285 ± 0,006 -0,340 ± 0,006	0,663 ± 0,006 0,671 ± 0,004
$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$	-127 + 25	-0,284 ± 0,007 -0,342 ± 0,007	0,855 ± 0,005 0,854 ± 0,005
$\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]$	-123 + 25	-0,321 ± 0,005 -0,378 ± 0,005	0,718 ± 0,005 0,724 ± 0,005
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	-133 - 46	-0,447 ± 0,008 -0,466 ± 0,006	2,530 ± 0,008 2,505 ± 0,006
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Lösung	-126 - 72	-0,426 ± 0,012 -0,442 ± 0,016	2,562 ± 0,016 2,575 ± 0,012
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$	-126	+0,09 ± 0,03	0,74 ± 0,03
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	-120 + 25	-0,195 ± 0,007 -0,275 ± 0,007	0,400 ± 0,009 0,365 ± 0,009
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	-126	(I) -0,251 ± 0,006 (II) -0,304 ± 0,005	1,093 ± 0,006
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	- 85	(I) -0,281 ± 0,006 (II) -0,327 ± 0,007	1,052 ± 0,006
K_2FeO_4	-128 + 25	-1,203 ± 0,006 -1,262 ± 0,006	
$\text{BaFeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-132 + 25	-1,200 ± 0,008 -1,258 ± 0,008	
BaFeO_4 , wasserfr.	-120 + 25	-1,162 ± 0,012 -1,213 ± 0,012	
FeS_2 (Pyrit)	-136 + 25	+0,034 ± 0,003 -0,032 ± 0,003	0,635 ± 0,003 0,627 ± 0,003
FeS_2 (Markasit)	-129 + 25	0,000 ± 0,006 -0,072 ± 0,006	0,531 ± 0,005 0,523 ± 0,005
$[\text{Fe}(\text{dipyridyl})_3]\text{Cl}_2$	-128 + 25	+0,037 ± 0,002 -0,013 ± 0,003	0,345 ± 0,003 0,340 ± 0,005
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{oxalato})_3]$	-128 + 25	+0,032 ± 0,024 -0,008 ± 0,024	
Häminchlorid	-123 - 42	-0,350 ± 0,016 -0,373 ± 0,016	
Schwarzes Roussinsches Salz	-123 + 25	-0,222 ± 0,004 -0,280 ± 0,005	0,895 ± 0,005 0,872 ± 0,010
$\text{K}[\text{Fe}_3\text{S}_3(\text{NO})_2]$	-125 + 25	-0,275 ± 0,005 -0,335 ± 0,006	0,665 ± 0,004 0,621 ± 0,005
Fe	-110 + 25	-0,273 ± 0,006 -0,348 ± 0,006	
Vacromium G (55 % Fe, 25 % Cr, 20 % Ni)	-112 + 25	-0,354 ± 0,007 -0,425 ± 0,007	
KFeS_2	-145 + 25	-0,091 ± 0,008 -0,176 ± 0,005	0,450 ± 0,020 0,501 ± 0,005
KFeO_2	-123 + 25	-0,12 ± 0,04 -0,19 ± 0,04	0,09 ± 0,02 0,08 ± 0,02

Aus Tabelle 1 und Abb. 6a geht hervor, daß die Isomerieverschiebungen für verschiedene Verbindungsgruppen des Eisens charakteristische Werte besitzen. So fallen die Verschiebungen bei etwa -120 °C für Fe^{2+} -Salze in einen Bereich von 0,9 bis 1,0 mm/sec, die der Fe^{3+} -Salze in einen Bereich von 0,0 bis 0,1 mm/sec, während Komplexverbindungen des Eisens Verschiebungen zwischen -0,6 und +0,1 mm/sec aufweisen. In diesen letzten Bereich fällt mit $\delta = -0,27$ mm/sec auch die Verschiebung bei metallischem Eisen.

Die Verschiebungen sind temperaturabhängig. Die Anteile der Temperaturverschiebung sind im allgemeinen klein gegenüber den Unterschieden der Isomeriever-

[13] S. De Benedetti, G. Lang u. R. Ingalls, Physic. Rev. Letters 6, 60 (1961).

[14] L. R. Walker, G. K. Wertheim u. V. Jaccarino, Physic. Rev. Letters 6, 98 (1961).

[15] G. K. Wertheim, Physic. Rev. 121, 63 (1961).

[16] C. E. Johnson, W. Marshall u. G. J. Perlow, Physic. Rev. 126, 1503 (1962).

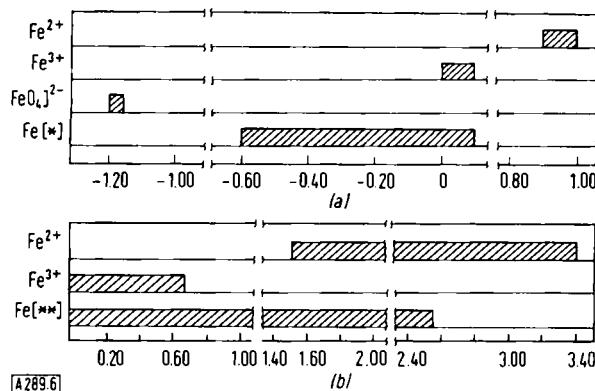


Abb. 6. (a) Größe der Isomerieverschiebungen und (b) Größe der Quadrupolaufspaltungen von Mößbauerlinien bei Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen. Strahlungsquelle: ^{57}Co in Platin bei 25 °C. Abszisse: Relative Geschwindigkeit zwischen Strahler und Absorber [mm/sec]
Fe $^{(*)}$ = Eisen in Komplexen und Metallen
Fe $^{(**)}$ = Eisen in Komplexen.

schiebung und liegen in der Größenordnung von 0,1 mm/sec. Zwischen –120 und +80 °C ist die Temperaturabhängigkeit praktisch linear (Abb. 7).

In der Temperaturverschiebung äußern sich ebenso wie in der Größe des Debye-Waller-Faktors die Eigenschaften des Schwingungsspektrums. Die Temperaturverschiebung ist der inneren Energie des Kristalls proportional, die bei der Anregung aller Gitterschwingungen einen Sättigungswert erreicht. Die Steigung $-d\delta/dT$ führt allein von der Temperaturverschiebung her, wenn man die s-Elektronendichte als temperaturunabhängig annimmt. Ob dies tatsächlich gilt, sei dahingestellt. Prinzipiell scheint eine Temperaturabhängigkeit der s-Elektronendichte möglich, wenn stark temperaturabhängige Felder vorhanden sind.

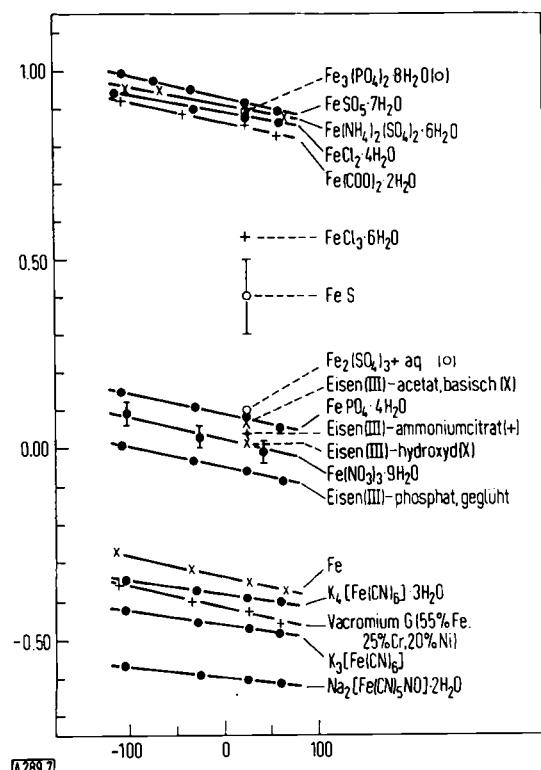


Abb. 7. Verschiebung δ in Abhängigkeit von der Temperatur.
Ordinate: δ [mm/sec]
Abszisse: Temperatur [°C]

d) Quadrupolaufspaltung

In vielen Fällen findet man, daß die von der untersuchten Substanz emittierte Resonanzstrahlung nicht nur aus einer, sondern aus zwei Linien besteht, auch wenn sich alle Atome des Absorbers im gleichen chemischen Bindungszustand befinden.

Diese Quadrupolaufspaltung der Resonanzlinie kommt durch die Wechselwirkung des Gradienten des elektrischen Feldes am Kernort mit dem elektrischen Quadrupolmoment des angeregten ^{57}Fe -Kerns zustande. Der Feldgradient am Kernort hängt von der Elektronenkonfiguration des Kerns und von dessen Umgebung ab. Aus den Quadrupolaufspaltungen lassen sich daher Schlüsse auf die Natur der chemischen Bindung und des Kristallgitters ziehen.

Die Quadrupolaufspaltungen ϵ (Abstände der beiden Linien) der untersuchten Verbindungen zeigt Tabelle 1 und Abb. 6b. In Abb. 8 ist ϵ für einige Verbindungen als Funktion der Temperatur dargestellt.

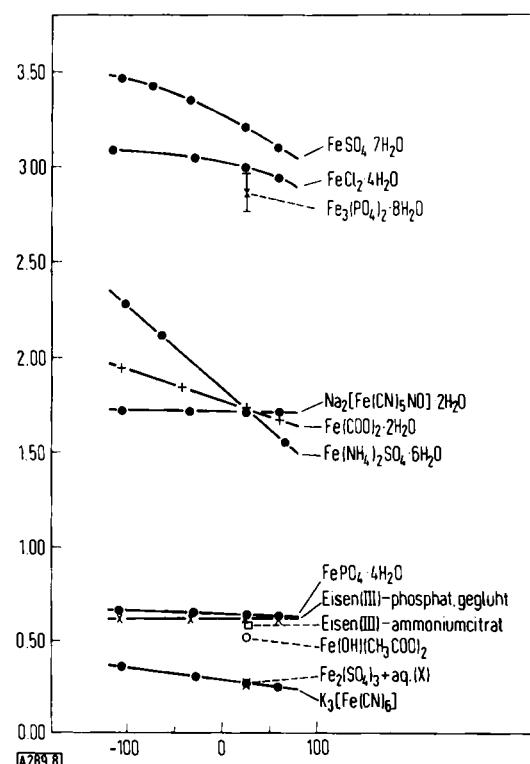


Abb. 8. Quadrupolaufspaltung ϵ der Absorptionslinien als Funktion der Temperatur.
Ordinate: ϵ [mm/sec]
Abszisse: Temperatur [°C]

Fe^{3+} -Salze zeigen nur sehr kleine Aufspaltungen bis etwa 0,6 mm/sec [11] (Abb. 9a). Sie röhren allein von den Feldgradienten her, die durch das Kristallgitter am Kernort hervorgerufen werden, da das freie Fe^{3+} -Ion eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung besitzt und keinen Anlaß zur Wechselwirkung mit dem elektrischen Quadrupolmoment gibt. Die Feldgradienten im Kristall werden durch das Sternheimersche Antishielding der Fe^{3+} -Hülle, einen Polarisationseffekt, noch um einen Faktor von etwa 7 verstärkt. Die relativ schwache Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen scheint

bei den Fe^{3+} -Salzen nach einer von Burns [17] gegebenen Interpretation durch die unterschiedliche, homogene Kontraktion des Kristalls in zwei Achsenrichtungen verursacht zu sein.

Die Fe^{2+} -Salze weisen sehr große Quadrupolaufspaltungen auf (Abb. 9b), die durch das zusätzliche d-Elektron hervorgerufen werden [13]. Dieses besetzt die im

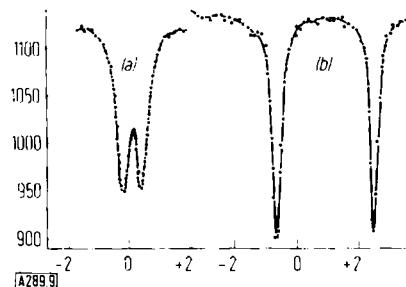


Abb. 9. Mößbauer-Spektren a) von $\text{FePO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und b) von $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

Ordinate: Transmission [willkürliche Einheiten]
Abszisse: Relative Geschwindigkeit zwischen Strahler und Absorber [mm/sec]

Kristallfeld aufgespaltenen Elektronenterme je nach der Temperatur, was einen relativ großen und stark temperaturabhängigen Feldgradienten am Kernort zur Folge hat.

Bei den oktaedrischen Komplexverbindungen des Eisens werden zwei der 3d-Orbitale des Eisen-Ions für die Bildung der sechs Hybridorbitale verwendet und die 3d-Elektronen daher in den verbleibenden drei 3d-Orbitalen untergebracht. Diese sind bei einem Komplex wie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ voll besetzt, was zu einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung führt. Dementsprechend zeigt gelbes Blutlaugensalz $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ keine Quadrupolaufspaltung. Beim $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, dem zur Auffüllung der verbleibenden drei 3d-Orbitale ein Elektron fehlt, tritt dagegen eine Aufspaltung auf, die analog zum Eisen(II)-Ion (an Stelle eines Elektrons außerhalb der abgeschlossenen Schale ist eine Elektronenlücke vorhanden) stark temperaturabhängig ist. Beim Nitrosylprussiat findet man dagegen eine große, praktisch temperaturunabhängige Aufspaltung, wie sie für ein komplexes Ion mit abgeschlossenen Schalen bei der vorliegenden Symmetrie zu erwarten ist.

e) Magnetische Aufspaltung

In dem vom Kristallfeld und von der Elektronenhülle am Kernort erzeugten magnetischen Feld spaltet der angeregte Zustand des ${}^{57}\text{Fe}$ in vier Energieniveaus, der Grundzustand in zwei Niveaus auf (Abb. 10a). Die unter Berücksichtigung der Auswahlregel

$$\Delta m = 1,0 \text{ oder } -1$$

zwischen den Niveaus des angeregten und des Grundzustandes möglichen sechs Übergänge ergeben im Spektrum sechs Resonanzlinien (Abb. 10b). Die Aufspaltung des ${}^{57}\text{Fe}$ -Grundzustandes beträgt $g_0 = 3,96 \text{ mm/sec}$.

[17] G. Burns, Physic. Rev. 123, 1634 (1961).

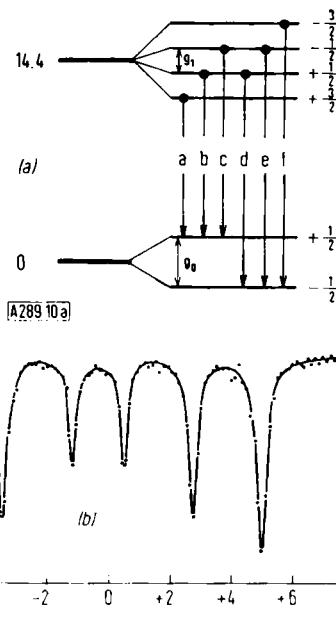


Abb. 10. (a) Energieniveauschema für die magnetische Aufspaltung des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes von ${}^{57}\text{Fe}$ in metallischem Eisen.

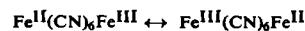
(b) Mößbauer-Spektrum von metallischem Eisen.

Ordinate: Transmission [willkürliche Einheiten].
Abszisse: Relative Geschwindigkeit zwischen Strahler und Absorber [mm/sec]

f) Anwendungsbeispiele

α) Berlinerblau

Struktur und Farbe des Berlinerblaus waren viele Jahre hindurch Gegenstand spekulativer Diskussionen. „Unlösliches Berlinerblau“ entsteht, wenn eine Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(II), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, mit einer Lösung von Fe^{3+} -Ionen im Überschuß versetzt wird. Es hat die Zusammensetzung $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Seine Untersuchung mit Hilfe des Mößbauer-Effektes zeigte, daß entgegen früheren Annahmen den Eisenatomen definierte Oxydationsstufen, d. h. die Oxydationsstufen +2 und +3, zugeordnet werden können. Die tiefe Farbe des Berlinerblaus kann also nicht auf oszillierende Valenzen oder auf eine Resonanz der Art



zurückgeführt werden. Zum gleichen Schluß gelangte kürzlich Robin [18] auf Grund der Untersuchungen von Absorptionsspektren des „löslichen Berlinerblaus“.

Abb. 11a zeigt das Mößbauer-Spektrum von „unlöslichem Berlinerblau“. Es entsteht durch Überlagerung der gestrichelten Kurven. Die Kurve 1 ist für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ charakteristisch, während das aus den Kurven 2 und 3 bestehende Spektrum einer Quadrupolaufspaltung mit der für Fe^{3+} -Ionen kennzeichnenden Isomerieverziehung entspricht. Das Verhältnis der Flächen unter den Kurven 1 und (2 + 3) beträgt innerhalb der Meßgenauigkeit 3:4 [*], entsprechend dem Zahlenverhältnis der Eisenatome mit den Oxydationsstufen +2 und +3.

[18] M. B. Robin, Inorg. Chem. 1, 337 (1962).

[*] Das von uns benutzte Verfahren zur Zerlegung des Spektrums in einzelne Linien erlaubt zwar eine exakte Bestimmung der Energien, gibt aber die Intensitäten nur mit einer Genauigkeit von ca. 30 % wieder. Das Intensitätsverhältnis der Linien 1:(2 + 3) ent-

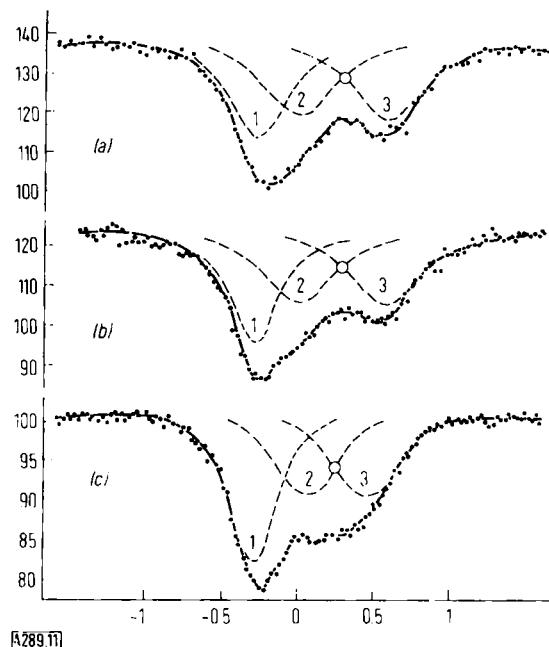
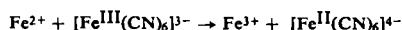


Abb. 11. Mößbauer-Spektren von a) unlöslichem Berlinerblau, b) Turnbells Blau, c) löslichem Berlinerblau bei -130°C .

Ordinate: Transmission [willkürliche Einheiten].

Abszisse: Relative Geschwindigkeit zwischen Strahler und Absorber [mm/sec].

„Turnbells Blau“ hat das in Abb. 11b wiedergegebene Spektrum. Die Verbindung entsteht durch Vereinigung einer Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III) mit überschüssiger Fe^{2+} -Lösung. Die Ähnlichkeit ihres Spektrums mit dem des „unlöslichen Berlinerblaus“ läßt vermuten, daß beim Zusammengießen der Lösungen die Reaktion



abläuft. Dies wäre auch auf Grund der Redoxpotentiale der Ionen zu erwarten.

Vermischt man Lösungen von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und Fe^{3+} -Salzen oder von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und Fe^{2+} -Ionen im Molverhältnis 1:1, so erhält man in kolloider Form „lösliches Berlinerblau“ der Zusammensetzung $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Das Mößbauer-Spektrum des „löslichen Berlinerblaus“ ist in Abb. 11c dargestellt. Die Kurve 1 entspricht den auch in dieser Verbindung vorhandenen Hexacyanoferrat(II)-Ionen und das Dublett (Kurven 2 und 3) den Fe^{3+} -Ionen. Die Flächen unter den Kurven 1 und (2 + 3) verhalten sich wie 1:1, entsprechend dem Verhältnis von Fe^{II} und Fe^{III} in der Verbindung. Es handelt sich also um ein Kaliumeisen(III)-hexacyanoferrat(II).

Wenn man die von Keggin [19] für „lösliches Berlinerblau“ vorgeschlagene Struktur (Abb. 12) zugrundelegt, so zeigt das Ergebnis unserer Untersuchungen, daß, falls überhaupt zwischen Stickstoff und Eisen Bindungen bestehen, diese nur sehr schwach sein können und das Eisen der Oxydationszahl +3 im wesentlichen als Ion vorliegt. Eine Röntgenstrukturuntersuchung des löslichen Berlinerblaus wäre von Interesse.

spricht in Abbildung 11a dem geforderten Verhältnis 3:4 nicht genau. Das aus zahlreichen Spektren vom Berlinerblau erhaltene gemittelte Intensitätsverhältnis der Linien betrug jedoch 0,72 und lag damit sehr nahe am theoretischen Wert von 0,75.

[19] O. F. Keggin u. F. D. Miles, Nature (London) 137, 577 (1936).

Auch Suszeptibilitätsmessungen stimmen mit unseren Daten überein. Lösliches Berlinerblau hat ein magnetisches Moment von 5,72 Bohrschen Magnetonen pro Molekül $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Dieses Moment entspricht fünf ungepaarten Elektronen pro Formeleinheit, wie es bei Anwesenheit eines freien Fe^{3+} -Ions zu erwarten ist.

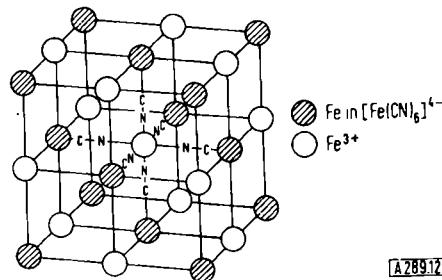


Abb. 12. Struktur von löslichem Berlinerblau. Die Kalium-Ionen umgeben das zentrale Eisen-Ion tetraedrisch. [A 28912]

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß Kupfer(II)- und Silberhexacyanoferrat(II) ebenfalls unaufgespaltene Resonanzlinien mit fast der gleichen Isomerieverziehung zeigen, wie man sie beim $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oder bei der vom $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ in $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ herrührenden Linie findet.

Das Kupfer(II)- und das Silberhexacyanoferrat(III) geben im Mößbauer-Spektrum jeweils eine Quadrupolaufspaltung mit der für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ charakteristischen starken Temperaturabhängigkeit.

3) Prussiate

Als Prussiate bezeichnet man Verbindungen, in denen eine Cyanogruppe des Hexacyanoferrat-Ions durch einen anderen Liganden ersetzt ist, z. B. durch NO^- im Natrium-nitrosylprussiat, $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]$, oder durch NH_3 im Natrium-amminprussiat, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$. Das Mößbauer-Spektrum der erstgenannten Verbindung besteht aus einem Dublett, dessen Komponenten sehr weit aufgespalten sind ($\epsilon = 1,723$ mm/sec bei Zimmertemperatur). Die Quadrupolaufspaltung erwies sich als praktisch temperaturunabhängig. Ähnliche Quadrupolaufspaltungen verschiedener Größe findet man bei den anderen Prussiaten. Die Isomerieverzerrungen der Prussiaten liegen in dem für Komplexverbindungen charakteristischen Bereich. Ihre Größe ist charakteristisch für die Natur der Bindung zwischen dem Liganden und dem zentralen Eisen.

Wie im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, zeigt $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ nur eine Resonanzlinie, und diese ist nicht aufgespalten. Wegen der oktaedrischen Symmetrie ist der elektrische Feldgradient und damit die Quadrupolaufspaltung Null. Bei den Prussiaten ist die Ladungsverteilung anders, d. h. es ist ein endlicher Feldgradient zu erwarten. Dieser kann ein positives oder negatives Vorzeichen haben, je nach der Natur der Bindung des Liganden, der eine CN-Gruppe ersetzt hat.

Im Hexacyanoferrat(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, sind die Cyanogruppen durch σ -Bindungen an das zentrale Eisenatom gebunden. Zusätzlich hat jede Bindung einen π -Bindungsanteil, der die hohe negative Ladung am Eisen verhindert („back donation“). Die Bindungsverhältnisse sind in Abb. 13 illustriert. Sie gelten prinzipiell für alle stabilen Komplexe. Durch die π -Bindung wird La-

dung vom Zentralatom weggeführt und damit dem Paulingschen Elektroneutralitätsprinzip entsprochen, nach dem die Ladung des Zentralatoms nie größer als +1 oder -1 sein soll. Diese bei allen starken Komplexen ähnlichen Bindungsverhältnisse haben zur Folge, daß die Isomerieverchiebungen in den Mößbauer-Spektren in einen begrenzten Bereich fallen, dessen Lage so ist, wie man es für Fe^0 erwarten muß.

Wird im $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ein Cyanid-Rest durch einen Liganden ersetzt, bei dem die π -Bindung mehr Gewicht hat, z. B. NO^+ , so wird die Elektronendichte des 3d-Orbitals, aus dem die für die π -Bindung verwendeten Elektronen stammen, verringert. Dementsprechend werden die Linien des Nitroprussiat-Ions, bezogen auf die des Hexacyanoferrat(II)-Ions, zu negativen Werten verschoben. Wird eine Cyanogruppe durch die Liganden

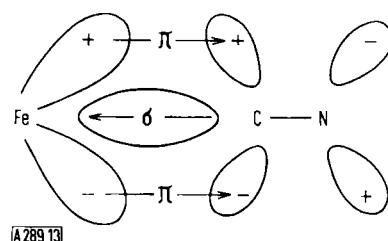


Abb. 13. Schematische Darstellung der Bindung zwischen einem Eisen-Ion und einem Liganden mit einem π -Orbital.

NH_3 oder NO_2^- ersetzt, die keine π -Bindungen mehr bilden können, so tritt der umgekehrte Effekt ein. Man beobachtet eine Verschiebung nach höheren δ -Werten, bezogen auf $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Eine schwache π -Bindung hat man beim Sulfitokomplex $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]^{5-}$ zu erwarten, da für die π -Bindung nur noch die diffuseren d-Orbitale des Schwefels zur Verfügung stehen. Die Isomeriever-schiebungen der Prussiate liegen entsprechend mit ab-nehmender Stärke der π -Bindung der Liganden



bei positiveren Werten von δ . Nitrito- und Ammin-prussiate haben die gleiche Isomerieverschiebung.

In dieser Betrachtung wurde die σ -Donorwirkung des Liganden nicht berücksichtigt. Dies ist unseres Erachtens erlaubt, da eine kleine Veränderung der σ -Donorwirkung auf die gesamte s-Elektronendichte nur wenig wirkt, zumal es sich um ein Hybrid handelt, bei dem s-Elektronen eine untergeordnete Rolle spielen. Daß die Verschiebungen bei den Prussiaten von der Bindungsart der Liganden abhängen, zeigt, daß sich die in oktaedrischen Komplexen vorhandenen drei π -Bindungen nicht auf die restlichen fünf Cyanoliganden verteilen, wenn der sechste Ligand nicht zur Bildung einer π -Bindung befähigt ist, sondern daß dann der π -Bindungsanteil im Gesamten geringer wird.

Eine gegenüber CN^- stärkere π -Bindung des sechsten Liganden hat einen positiven, eine schwächere einen negativen Feldgradienten zur Folge. Nach dem oben Gesagten hat man demnach unter den untersuchten Verbindungen nur beim Nitrosylprussiat, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, einen positiven Feldgradienten, bei allen anderen einen negativen Feldgradienten anzunehmen.

γ) Eisencarbonyle

Es sind drei Eisencarbonyle bekannt: Eisen-penta-carbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Eisen-enneacarbonyl, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, und Eisen-dodecacarbonyl, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Die Strukturen der beiden ersten Verbindungen [20,21] sind in Abb. 14

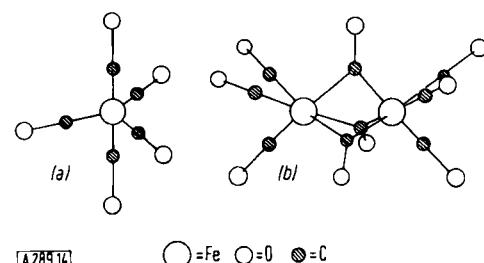


Abb. 14. Struktur von a) Eisen-pentacarbonyl und b) Eisen-enneacarbonyl.

wiedergegeben. Im Eisen-pentacarbonyl sind die fünf CO-Gruppen an den Ecken einer trigonalen Bipyramide angeordnet. Das σ -Bindungssystem kommt über ein d_2sp^3 -Hybrid zustande, während die acht Elektronen in den d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} - und $d_{x^2y^2}$ -Orbitalen zur Bildung von π -Bindungen vom Eisen zu den CO-Liganden dienen. Die π -Bindungen verhindern in analoger Weise wie es im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, eine hohe negative Ladung des zentralen Eisenatoms.

Die trigonal bipyramidale Ligandenanordnung hat einen endlichen elektrischen Feldgradienten um das zentrale Eisenatom zur Folge, der sich in der Aufspaltung der Resonanzlinie des Eisens bemerkbar macht. Das Mößbauer-Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Abb. 15a) besteht aus zwei Linien, deren Abstand einer Quadrupolaufspaltung von $2,53 \text{ mm/sec}$ (-133°C) entspricht. Die Isomerieverziehung beträgt $-0,47 \pm 0,08 \text{ mm/sec}$ (-133°C). Bemerkenswert an diesem Spektrum ist, daß die linke Komponente des Doublets kleiner ist als die

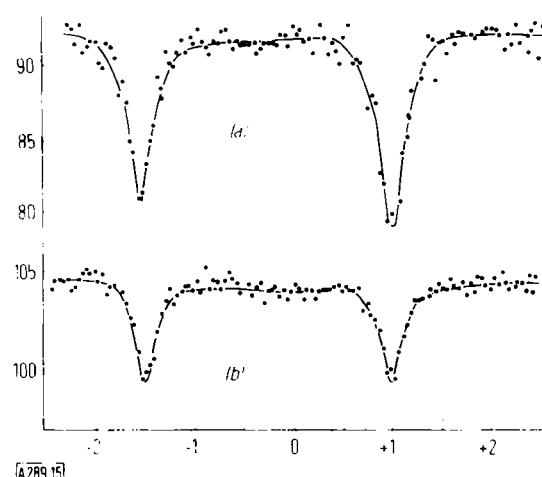


Abb. 15. Mößbauer-Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_5$; a) im festen Zustand und b) in Lösung eingefroren.
Ordinate: Transmission [willkürliche Einheiten]
Abszisse: Relative Geschwindigkeit zwischen Strahler und Absorber [mm/sec].

[20] R. V. G. Ewens u. M. Lister, Trans. Faraday Soc. 35, 681 (1939).

[21] H. M. Powell u. R. V. G. Ewens, J. chem. Soc. (London) 1939, 286.

rechte. *Kalvius* et al. zeigten durch Drehen der Substanzprobe, daß dies von einer Vorzugsrichtung des Molekülfeldes gegenüber der Durchstrahlungsrichtung herführt und konnten daraus schließen, daß Feldgradient und Quadrupolmoment positive Größen sind. Eine solche Vorzugsrichtung kommt beim Erstarren des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($\text{Fp} = -21^\circ\text{C}$) leicht zustande. Unterschiede im Einfriervorgang führen zu etwas unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen des Linienpaars. Dagegen erhielten wir bei der Verwendung eingefrorener Lösungen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Tetrachloräthan ein aus zwei Linien gleicher Intensität bestehendes Dublett (Abb. 15b). Es liegt nahe, daß auch in Lösung eine homogene Phase vorliegt.

Aus der Tatsache, daß man auch an eingefrorenen Lösungen den Mößbauer-Effekt messen kann, folgen zwei wichtige Anwendungsmöglichkeiten:

1. Es können Moleküle oder Ionen unabhängig von den Einflüssen eines Kristallgitters untersucht werden.
2. Es lassen sich auch Substanzen untersuchen, die nicht in fester Form isoliert werden können oder nur in Lösung stabil sind.

Im Eisen-enneacarbonyl, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, ist jedes Eisenatom annähernd oktaedrisch von Carbonylgruppen umgeben, so daß angenommen werden kann, daß das σ -Bindungssystem von $d^2 \text{sp}^3$ -Hybriden gebildet wird. Jedes Eisenatom nimmt von den zugehörigen endständigen Carbonylgruppen je zwei, von den brückenbildenden CO-Gruppen je ein Elektron auf, so daß jedes Eisenatom zusammen mit seinen acht Außen elektronen über 17 Außen elektronen verfügt. Da die Verbindung diamagnetisch ist, müssen die beiden „einsamen“ Elektronen in irgendeiner Weise ihre Spins koppeln. Der bei der Kristalluntersuchung gefundene, verhältnismäßig kurze Eisen-Eisen-Abstand führte zu der Vermutung, daß eine kovalente Eisen-Eisen-Bindung vorliegt. Das Ergebnis unserer Untersuchung gibt jedoch einem Vorschlag *Orgels* [22] den Vorzug, wonach zur Erklärung des Diamagnetismus von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ schon eine schwache Koppelung der ungepaarten Spins genügt, die z. B. durch die Carbonylbrücken vermittelt werden kann. Das Mößbauer-Spektrum des Eisen-enneacarbonyls ist in Abb. 16 dargestellt. Es zeigt eine kleine Quadrupolaufspaltung, wie man sie entsprechend der symmetrischen

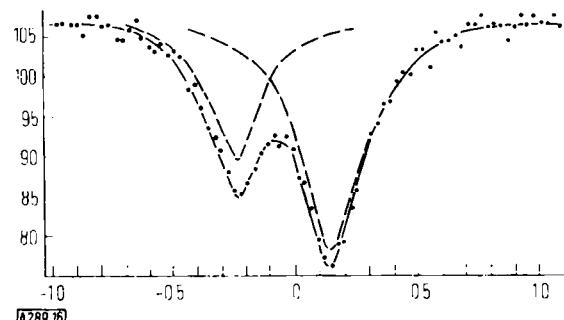


Abb. 16. Mößbauer-Spektrum von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.
Ordinate: Transmission [willkürliche Einheiten]
Abszisse: Relative Geschwindigkeit zwischen Strahler und Absorber [mm/sec].

[22] L. E. Orgel: An Introduction to Transition-Metal-Chemistry: Ligand-Field Theory. Methuen, London 1960.

Umgebung der Eisenatome erwarten würde. Die Komponenten des Doublets sind verschieden groß und haben ein Intensitätsverhältnis, aus dem sich ein positives Vorzeichen des Feldgradienten ergibt (siehe unten).

Die Struktur des Eisen-dodecacarbonyls $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ist bis heute ungeklärt. Während *Mills* [23] auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen von den mehrfach diskutierten Strukturvorstellungen (1) und (2) den letzteren ausschließen zu können glaubt, nehmen *Dahl* und *Rundle* [24] an, daß die von vielen Autoren vertretene Auffassung, die drei Eisenatome seien linear angeordnet, nicht richtig ist. *Dahl* und *Rundle* geben vielmehr einer Struktur den Vorzug, bei der die Eisenatome an den Ecken eines Dreiecks sitzen.

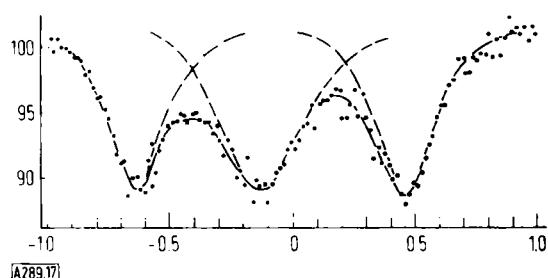
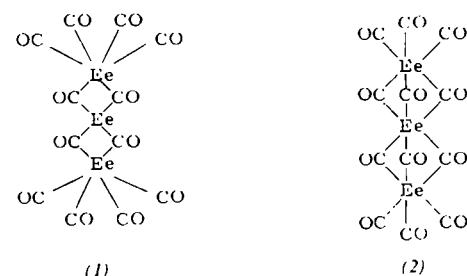


Abb. 17. Mößbauer-Spektrum von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.
Ordinate: Transmission [willkürliche Einheiten]
Abszisse: Relative Geschwindigkeit zwischen Strahler und Absorber [mm/sec]

Das Mößbauer-Spektrum der Verbindung ist in Abb. 17 wiedergegeben. Es besteht aus drei Linien, von denen die beiden äußeren korrespondieren. Die aus ihrem Abstand hervorgehende Quadrupolaufspaltung beträgt 1,09 mm/sec. Die mittlere Linie ist gegenüber den beiden äußeren Linien etwas verbreitert, was auf eine nicht aufgelöste kleine Quadrupolaufspaltung zurückzuführen sein dürfte. Dieses Spektrum läßt sich nur auf der Basis eines Strukturmodells interpretieren, bei dem die Eisenatome linear angeordnet und die beiden äußeren Eisenatome äquivalent sind. Nur die Struktur (1) läßt sich zwangsläufig mit den Ergebnissen unserer Untersuchungen und dem Diamagnetismus der Verbindung in Einklang bringen. In dieser Struktur haben die äußeren Eisenatome eine oktaedrische Bindungsanordnung, während das mittlere Eisenatom ein tetraedrisches d^3s -Hybrid für die Bindungen benutzt. Dementsprechend wird man für die beiden äußeren Eisenatome, bei denen vier endständige CO-Liganden zwei brückenbildende CO-Gruppen gegenüberstehen, einen positiven Feldgradienten und damit eine Aufspaltung der Resonanzlinie erwarten,

[23] D. S. Mills, Chem. and Ind. 1957, 73.

[24] L. F. Dahl u. R. E. Rundle, J. chem. Physics 26, 1751 (1957); vgl. aber auch ibid. 27, 323 (1957).

während das tetraedrisch umgebene zentrale Eisenatom eine einzelne Resonanzlinie ergeben muß. Die geringe Verbreiterung der mittleren Linie im Spektrum des Eisen-dodecacarbonyls kann leicht als Folge einer geringen Verzerrung der tetraedrischen Bindungen verstanden werden.

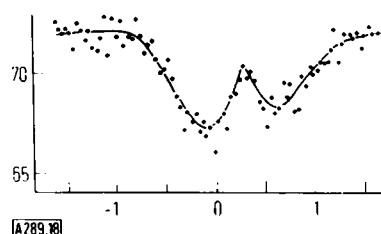


Abb. 18. Mößbauer-Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$.
Ordinate: Transmission [willkürliche Einheiten]
Abszisse: Relative Geschwindigkeit zwischen Strahler und Absorber [mm/sec]

In der hypothetischen Struktur (2) würden alle drei Eisenatome d^2sp^3 -Hybride für die Bindung benutzen, so daß die t_{2g} -Orbitale jedes Eisenatoms mit vier Elektronen besetzt blieben. Die etwas unterschiedliche Störung der oktaedrischen Symmetrie beim inneren und bei den äußeren Eisenatomen würde zu einer verschiedenen Aufspaltung der 3d-Elektronenterme führen, wodurch eine stark temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung (wie sie beobachtet wird) für die äußeren Eisenatome und eine sehr geringe für das innere Eisenatom zu verstehen wäre. Diese Elektronenkonfiguration erlaubt jedoch keine Erklärung für den Diamagnetismus der Verbindung.

Abbildung 18 zeigt das Mößbauer-Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$. Hier ist, im Gegensatz zum Spektrum des $\text{Fe}(\text{CO})_5$, die linke Linie größer als die rechte. Diese Erscheinung röhrt wieder davon her, daß die Kristalle in einer Vorzugsrichtung ausgerichtet sind, eine Erscheinung, die auch in Kristallpulvern auftreten kann und von Röntgenuntersuchungen her bekannt ist. Liegt die zum Zustand $m = \pm 3/2$ gehörende Linie im Spektrum bei höheren Geschwindigkeiten als die zum Zustand $m = \pm 1/2$ gehörende, so ist der Feldgradient positiv, im umgekehrten Fall negativ, vgl. [9,10].

δ) Kaliumferrat(VI), Kaliumferrat(III) und Kaliumdithioferrat(III)

Das Mößbauer - Spektrum von Kaliumferrat(VI), K_2FeO_4 , zeigt eine sehr weit nach links verschobene, unAufgespaltene Resonanzlinie mit einem δ -Wert von etwa $-1,20 \text{ mm/sec}$ bei -120°C . Wegen der tetraedrischen Symmetrie des Komplexions $[\text{FeO}_4]^{2-}$ tritt keine Quadrupolaufspaltung ein. Aus der Lage der Absorptionslinie und dem Fehlen einer Aufspaltung kann ersehen werden, welches der beiden möglichen, nach den Ecken eines Tetraeders ausgerichteten Bindungshybride für das π -Bindungssystem verwendet wird: Für ein sp^3 -Hybrid wäre nach den Rechnungen von Watson [25] ein δ -Wert zu erwarten, der wesentlich niedriger als der gemessene liegt. Die 3d-Orbitale des Eisens wären dann nur durch zwei Elektronen besetzt, so daß die Abschirmwirkung auf die s-Elektronendichte sehr gering wäre. Zur gleichen Annahme gelangten Wertheim und Herber. Darüber hinaus sollte man bei einer sp^3 -Hybridisierung eine temperaturabhängige Aufspaltung beobachten.

Im Kaliumferrat(III) ist jedes Eisenatom tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Die Tetraeder sind an den Kanten verknüpft. Der δ -Wert von Kaliumferrat(II) ist nur etwa $0,2 \text{ mm/sec}$ niedriger als $\delta_{\text{Fe}^{3+}}$, d. h. die s-Elektronendichte ist im Ferrat(III) nicht sehr viel größer als im Fe^{3+} -Ion. Immerhin ist die kleine Verschiebung durch den Beitrag, den das sp^3 -Hybrid zur s-Elektronendichte leistet, verursacht, da die Bindungen zwischen Sauerstoff und Eisen reine σ -Bindungen sind. Daß der Beitrag des sp^3 -Hybrids so klein ist, hängt unter anderem wohl damit zusammen, daß ein hybridisiertes 4s-Elektron die s-Elektronendichte weniger erhöht als ein normales 4s-Elektron und daß die Bindungen bereits stark heteropolar sind.

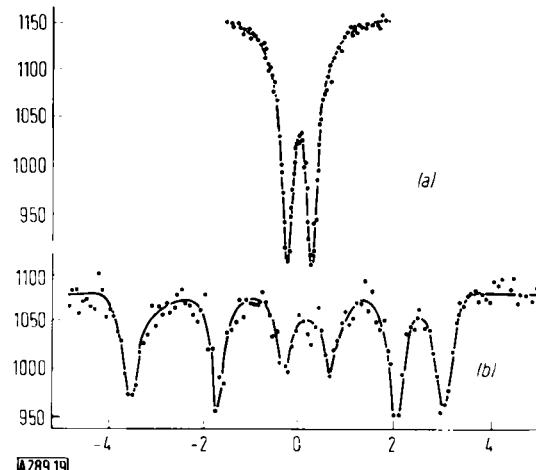


Abb. 19. Mößbauer-Spektrum von KFeS_2 a) bei 25°C und b) bei -110°C .
Ordinate: Transmission [willkürliche Einheiten]
Abszisse: Relative Geschwindigkeit zwischen Strahler und Absorber [mm/sec]

Das Mößbauer-Spektrum von Kaliumdithioferrat(III) bei 25°C und bei -145°C zeigt Abb. 19. Bei Zimmertemperatur tritt nur die Quadrupolaufspaltung auf. Daß bei tiefer Temperatur neben der magnetischen Aufspaltung auch eine Quadrupolwechselwirkung vorhanden ist, sieht man daraus, daß die Abstände in den äußeren Linienpaaren, die bei reiner magnetischer Aufspaltung gleich groß sein müssen, verschieden sind. In Abb. 20a ist die Aufspaltung des 14,4-keV-Niveaus des ${}^{57}\text{Fe}$ -

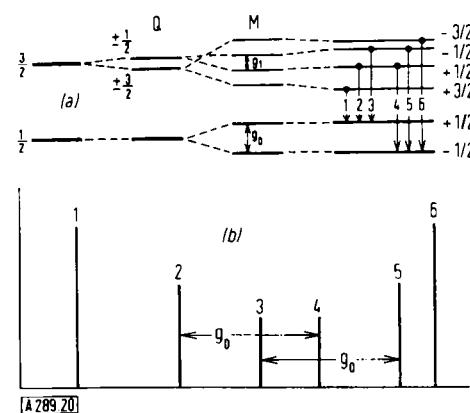


Abb. 20. (a) Energieniveauschema zur Überlagerung von Quadrupolaufspaltung (Q) und magnetischer Aufspaltung (M).
(b) Zugehöriges Spektrum in erster Näherung.
Ordinate: Relative Intensität. Abszisse: Energie.

[25] R. E. Watson u. A. J. Freeman, Physic. Rev. 123, 2027 (1961).

Kernes schematisch dargestellt. Durch die Quadrupolwechselwirkung werden die Niveaus mit $m = \pm \frac{1}{2}$ in erster Näherung um $\epsilon/2$ angehoben und die mit $m = \pm \frac{3}{2}$ um $\epsilon/2$ gesenkt. Die magnetische Aufspaltung der Niveaus ergibt sechs Linien, was bei gleichzeitiger Quadrupolwechselwirkung qualitativ zu dem in Abb. 20b wiedergegebenen theoretischen Spektrum führt.

Die Aufspaltung g_0 des Grundzustandes folgt direkt aus dem Spektrum als Abstand der Linien 4 und 2 oder 5 und 3. Die Verschiebung kann man bestimmen, wenn man das arithmetische Mittel der Linienlagen 1, 2, 5 und 6 oder der Linienlagen 1, 3, 4 und 6 bildet und den Abstand zur Lage der Geschwindigkeit 0 bestimmt. Aus der Aufspaltung des Grundzustandes von ^{57}Fe in KFeS_2 folgt das Magnetfeld am Kernort über die bekannte Aufspaltung des Grundzustandes in metallischem Eisen und dessen bekanntes inneres Magnetfeld.

e) Sonstige Verbindungen

α -Dipyridyl reagiert mit Eisen(II)-chlorid leicht unter Bildung des Komplexes $[\text{Fe}(\text{dipyr})_3]\text{Cl}_2$. Die Bindungsverhältnisse sind ganz ähnlich wie im Hexacyanoferrat(II); das σ -Bindungssystem ist ein $d^2\text{sp}^3$ -Hybrid. Eine Ladungsabgabe des Eisenatoms an die Liganden wird hier durch delokalisierte p_{π} -Orbitale ermöglicht. Das Mößbauer-Spektrum der Verbindung zeigt eine kleine praktisch temperaturunabhängige Quadrupolaufspaltung, in der sich die durch die bifunktionellen Liganden etwas gestörte oktaedrische Symmetrie äußert.

Eine ebenfalls weitgehend temperaturunabhängige Quadrupolaufspaltung findet man im Spektrum vom Pyrit und Markasit, den Disulfiden des Eisens, FeS_2 .

Die Verschiebungen der beiden Verbindungen zeigen, daß das Eisen nicht in der Oxydationsstufe +4, sondern +2 vorliegt, wie auch aus magnetischen Messungen von Klemm hervorgeht. Darüber hinaus fällt die Verschiebung in den für Komplexverbindungen charakteristischen Bereich. Auch in diesen beiden Verbindungen benutzt das Eisen für die Bindung im wesentlichen ein $d^2\text{sp}^3$ -Hybrid. Die Bindungen haben weitgehend kovalenten Charakter. Pyrit hat ein Kochsalzgitter, in dem sich an Stelle der Chlorid-Ionen der Schwerpunkt einer aus zwei Schwefelatomen gebildeten Hantel (Abstand S–S 2,14 Å) befindet. Die dadurch nicht streng oktaedrische Umgebung der Eisenatome verursacht die oben erwähnte kleine Quadrupolaufspaltung.

Ausblick

Die hier beschriebenen, mit Hilfe des Mößbauer-Effektes gewonnenen Aussagen über die Struktur von Eisenverbindungen und die Natur des Bindungszustandes in diesen zeigen, daß die Mößbauer-Spektroskopie nicht weniger ergiebig ist als andere physikalische Untersuchungsmethoden. Sie vermag in vielen Fällen Fragen zu lösen, die sich mit anderen Methoden nicht klären lassen. Die Ausdehnung der Untersuchungen auf Kerne anderer Elemente wird die Mößbauer-Spektroskopie zweifellos zu einem wichtigen physikalischen Hilfsmittel der anorganischen Chemie werden lassen.

Frau Professor Dr. M. Becke-Goehring und Herrn Professor Dr. O. Haxel danken wir für ihr Interesse an diesen Untersuchungen.

Eingegangen am 15. November 1962 [A 289]

Ungleichmäßig lösliche Makromoleküle – Heterogele und Heteropolymere [*]

VON PROF. DR. CH. SADRON

CENTRE DE RECHERCHES SUR LES MACROMOLÉCULES (CNRS), STRASSBURG (FRANKREICH)

Es können kettenförmige Makromoleküle A–B hergestellt werden, deren Teile A und B in einem Lösungsmittel verschieden löslich sind. Die unlöslichen Teile dieser ungleichmäßig löslichen Makromoleküle bilden in Lösung je nach den Konzentrationsverhältnissen Micken, Aggregate, Zylinder oder Schichten, während die löslichen Teile und das Lösungsmittel die Zwischenräume ausfüllen. Die Struktur solcher Heterogele wird durch Röhren oder Erhitzen zerstört, kann aber durch Polymerisation des Lösungsmittels fixiert werden.

1. Einleitung

Wenn ein kettenförmiges Copolymeres aus den Monomeren a und b nur kurze Bereiche enthält, in denen mehrere Einheiten von a oder b aufeinanderfolgen, dann verhält sich das Molekül praktisch wie eine homogene Kette. Enthält das Copolymera dagegen lange Teile, die

[*] Nach einem Vortrag auf dem XIV. Internationalen Kunststoff-Kongreß, der zusammen mit der 12. Internationalen Ausstellung der Technik vom 27. bis 29. Sept. 1962 in Turin stattfand.

nur aus a oder b aufgebaut sind, so können seine Eigenschaften – mehr oder weniger genau – durch Kombination der Eigenschaften der Homopolymeren a und b beschrieben werden.

Es interessiert, wie sich die Eigenschaften eines solchen Copolymeren als Funktion der Länge und der statistischen Verteilung der homogenen Sequenzen (a)_i und (b)_j ändern. Man kann annehmen, daß ein Molekül mit zwei langen Sequenzen a-a-a....a-b....b-b-b (abgekürzt A-B) in jedem Bereich ähnliche Löslichkeitseigenschaf-