

Gammastrahlen-Resonanzspektroskopie und chemische Bindung^[**]

Von Rudolf L. Mößbauer^[*]

Die Resonanzspektroskopie von Gammastrahlung ermöglicht die direkte Beobachtung von Hyperfeinwechselwirkungen in Festkörpern. Für die Chemie sind hierbei vor allem Messungen der Isomerieverchiebungen von Gammalinien von Interesse, da derartige Verschiebungen proportional zur Elektronendichte am Kernort sind und deshalb detaillierte Aufschlüsse über die elektronische Struktur der chemischen Bindung geben können. Der vorliegende Beitrag behandelt nach einer kurzen Einführung in die Gammastrahlen-Resonanzspektroskopie das grundsätzliche Problem der Interpretation gemessener Isomerieverchiebungen in Form von Elektronendichten und gibt anschließend repräsentative Beispiele für die chemische Information, die im Bereich der Übergangselemente aus Verschiebungen und Aufspaltungen von Gammalinien erhalten werden kann.

1. Einleitung

Die Methode der Resonanzspektroskopie von Gammastrahlung basiert auf der Möglichkeit, an festen Körpern Emissions- und Absorptionslinien von Gammastrahlen

teten, durch Doppler-Effekt verbreiterten Gammalinien der Fall ist^[1]. Die Methode ist auf relativ niederenergetische Gammaübergänge beschränkt und erfordert vielfach die Anwendung tiefer Temperaturen, um den immer vorhandenen Untergrund an nichtresonanter Gammastrah-

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
19 K						26 Fe	28 Ni
	30 Zn		32 Ge				36 Kr
						43 Tc	44 Ru
			50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J	54 Xe
55 Cs		58-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os 77 Ir 78 Pt
79 Au	80 Hg						
		90-103					

59 Pr	60 Nd		62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
	92 U	93 Np										

A830.1

Abb. 1. Zusammenfassung jener Elemente, bei denen bisher eine Resonanzspektroskopie von Gammastrahlen möglich gewesen ist. Bei vielen Elementen existieren verwendbare Gammaübergänge in mehreren Isotopen und bei verschiedenen Energien.

mit natürlicher Linienbreite zu beobachten, d.h. Linien, die um bis zu zehn Zehnerpotenzen schärfer in ihrer Frequenz definiert sind, als das bei den üblicherweise beobach-

tung außerhalb des Bereiches der natürlichen Linienbreite niedrig zu halten^[2]. Abbildung 1 gibt einen Überblick über jene Elemente, bei denen bisher eine Resonanzspektroskopie von Gammastrahlung möglich gewesen ist. Charakteristisch ist die Abwesenheit aller leichten Elemente. Abbildung 1 zeigt jedoch zugleich, daß γ -resonanzspektroskopische Messungen in allen Serien der Übergangselemente ausführbar sind. Abbildung 2 erläutert das Prinzip solcher Messungen.

[*] Prof. Dr. R. L. Mößbauer
Physik-Department der Technischen Universität
8 München 2, Luisenstraße 37a

[**] Nach einem Vortrag vor der GDCh-Fachgruppe „Festkörperchemie“ am 2. Oktober 1970 in Bonn.

Die Hyperfeinwechselwirkungen zwischen den elektrischen und magnetischen Momenten der Atomkerne einerseits und den auf sie in Festkörpern einwirkenden Feldern andererseits führen zu Verschiebungen und zu Aufspaltungen der Kernniveaus, die als sogenannte Isomeriever-
schiebungen bzw. als magnetische Dipol- oder elektrische Quadrupolaufspaltungen der Gammalinen in Erscheinung

Vergrößerung des Ladungsradius eines Kerns, aber auch jede Zunahme der Elektronendichte am Ort eines endlich ausgedehnten Kerns, führt zu einer Erhöhung der Energie des Gesamtsystems. Damit wird die energetische Lage eines jeden Kernniveaus eines in einem Festkörper eingebauten Kerns abhängig sowohl vom Kernradius als auch von der Elektronendichte am Kernort. Eine entsprechende Ab-

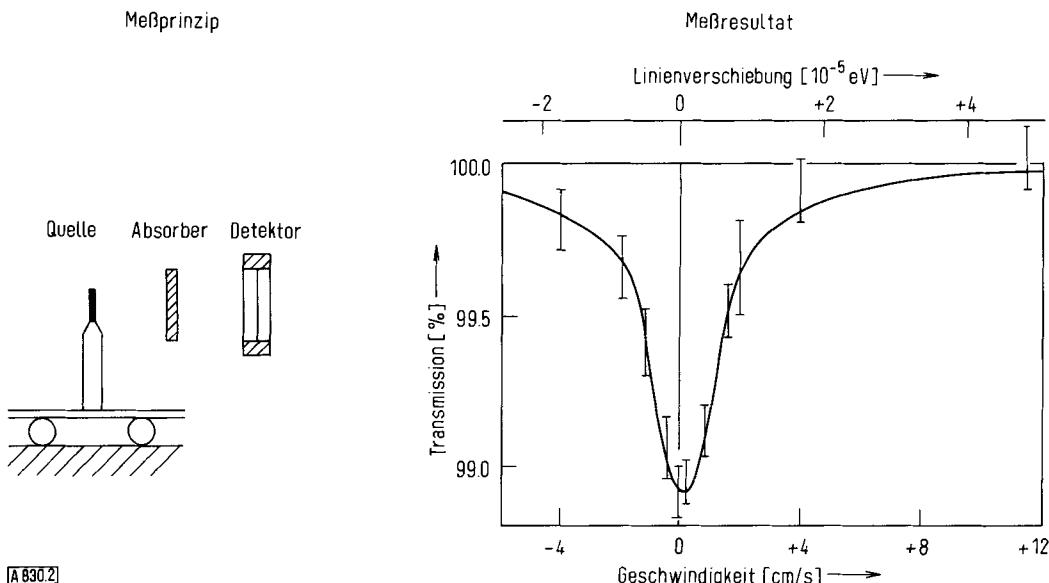


Abb. 2. Meßprinzip der Resonanzspektroskopie von Gammastrahlung. Der linke Teil der Abbildung zeigt schematisch den Versuchsaufbau, bestehend aus einer radioaktiven Quelle und einem Resonanzabsorber mit Atomkernen, die identisch sind mit jenen Kernen, welche in der Quelle Gammastrahlen aussenden. Quelle und Absorber befinden sich häufig innerhalb eines Tieftemperaturkryostaten. Der Detektor misst die den Resonanzabsorber durchlaufende Gammastrahlung als Funktion einer Relativgeschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber, die in der Regel mit einem elektromagnetischen Antriebsystem erzeugt wird. Das Ergebnis einer solchen Messung ist im rechten Teil der Abbildung dargestellt: Ein Maximum der Resonanzabsorption, d.h. ein Minimum der vom Detektor empfangenen Intensität, tritt bei der Relativgeschwindigkeit Null zwischen Quelle und Absorber auf, bei der Quelle und Absorber exakt in Resonanz sind, also gleiche Grundfrequenzen besitzen. Diese perfekte Resonanzabsorption kann durch Ausnutzung des linearen Doppler-Effekts zerstört werden: Eine Veränderung der Relativgeschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber bewirkt eine Reduktion der Resonanzabsorption und damit eine entsprechende Zunahme der von dem Detektor registrierten Intensität. Auf diese Weise übersteicht man mit einer Emissionslinie der natürlichen Linienbreite Γ eine Absorptionslinie derselben natürlichen Linienbreite und erhält für die registrierte Intensität im Idealfall eine Linie der Breite 2Γ [2 b].

treten können. Während diese durch Hyperfeinwechselwirkungen verursachten Frequenzänderungen von Gammalinen unter normalen Umständen vollkommen in den Doppler-Breiten der Gammalinen untergehen, ermöglicht die Methode der Resonanzspektroskopie häufig eine unmittelbare Beobachtung der Frequenzänderungen von Gammalinen, infolge ihrer durch die Verwendung von Linien mit natürlicher Linienbreite ungleich höheren Auflösung. Für die Chemie sind hierbei primär Studien von Isomeriever-
schiebungen und Quadrupolaufspaltungen von Gammalinen von Interesse. Im folgenden sei auf die Methodik und den chemischen Informationsgehalt derartiger Untersuchungen eingegangen. Die Diskussion praktischer Beispiele wird auf stabile chemische Verbindungen der 3d-, 4d- und 5d-Übergangselemente beschränkt^[3].

2. Isomeriever- schiebungen von Gammalinen

Ein aus Kern und Elektronenhülle bestehendes System befindet sich dann in einem Zustand minimaler Energie, wenn die Kernladung punktförmig konzentriert ist. Jede

hängigkeit kommt so auch den Frequenzen der Gammaübergänge zwischen den einzelnen Kernniveaus zu. Die Isomeriever-
schiebung ist – in Analogie zur Isotopiever-
schiebung der Optik – gegeben durch:

$$S_a - S_b = (v_a/c)E_0 - (v_b/c)E_0 = C\{|\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_b^2\} \quad (1)$$

$S_a - S_b$ ist die energetische Verschiebung zweier Gamma-
linien gegeneinander, für einen Gammaübergang der Energie E_0 in ein und demselben Kernisotop, das sich in zwei verschiedenen chemischen Umgebungen a und b befindet, während $v_a - v_b$ die Differenz der Doppler-Geschwindigkeiten für beide Verbindungen bezeichnet. Die Größe $|\psi(0)|^2$ bezeichnet die totalen nicht-relativistischen Elektronendichten am Kernort. Die für den verwendeten Strahlungsübergang des Kerns charakteristische Konstante C ist eine Funktion der Ladungsverteilung des Kerns im Anfangs- und Endzustand. Unter der Annahme einer gleichförmigen Kernladungs-Verteilung gilt in guter Näherung

$$C = (2\pi/5)Ze^2(R_i^2 - R_o^2)S'(Z) = (4\pi/5)Ze^2R^2(\Delta R/R)S'(Z) \quad (2)$$

wobei R_0 und R_1 die Ladungsradien des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes bezeichnen; $R = (R_1 + R_0)/2$. $S'(Z)$ ist ein von Bodmer^[4] näherungsweise berechneter Korrekturfaktor, der den Modifizierungen der nicht-relativistischen Elektronendichte durch relativistische Effekte Rechnung trägt, insbesondere auch den Variationen der Wellenfunktionen im Kernbereich. Eine Tabelle der Werte von $S'(Z)$ für alle Ordnungszahlen Z findet sich bei Shirley^[5]. Es muß betont werden, daß der Faktor $S'(Z)$ keineswegs einen Umrechnungsfaktor darstellt, der eine Umrechnung der in Gleichung (1) auftretenden nicht-relativistischen Wellenfunktionen am Kernort in solche relativistischer Natur gestatten würde.

Zu den in Gleichung (1) als Differenz auftretenden totalen Elektronendichten am Kernort tragen direkt nur die s-Elektronen der äußersten Elektronenschale bei, also jener Schale, die unmittelbar an der chemischen Bindung beteiligt ist. Messungen der Isomerieverschiebung geben also unmittelbare Hinweise auf s-Elektronenanteile an der chemischen Bindung. Relativistische $p_{1/2}$ -Elektronen können bei schweren Kernen ebenfalls beträchtliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten am Kernort ergeben. In vielen Fällen werden jedoch in den betrachteten Verbindungen keine wesentlichen Besetzungsunterschiede der $p_{1/2}$ -Schalen vorliegen, so daß der Beitrag der $p_{1/2}$ -Elektronen an den Isomerieverschiebungen meistens vernachlässigt werden kann.

Während die s-Elektronen direkte Beiträge zur Elektronendichte am Kernort liefern, tragen auch die Elektronen in partiell gefüllten Schalen, wie sie bei den Übergangselementen vorliegen, in indirekter Weise zur Isomerieverschiebung bei, nämlich durch ihre auf die s-Elektronen ausgeübte „Abschirmwirkung“.

Wie im folgenden erläutert werden wird, ist es oft schwierig, eine gemessene Isomerieverschiebung in die relativen Beiträge zu zerlegen, die direkt von s-Elektronen und indirekt von abschirmenden Nicht-s-Elektronen herrühren.

Ein Studium von Isomerieverschiebungen kann in allen Serien der nd-Übergangselemente vorgenommen werden. Hierfür eignet sich im Bereich der 3d-Elemente vor allem der 14.4 keV-Übergang in ^{57}Fe , im Bereich der 4d-Elemente der 90 keV-Übergang in ^{99}Ru , während im Bereich der 5d-Elemente in erster Linie der 73 keV-Übergang in ^{193}Ir , der 36 keV-Übergang in ^{189}Os und auch der 77 keV-Übergang in ^{197}Au herangezogen werden können.

2.1. Das Kalibrierungsproblem der Isomerieverschiebung

Isomerieverschiebungsmessungen ergeben nach Gleichung (1) einen Faktor C kernphysikalischen Ursprungs und einen elektronischen Faktor $\Delta|\psi(0)|^2$, die totale nicht-relativistische Elektronendichtedifferenz am Kernort für zwei verschiedene Verbindungen. Es gibt noch keine Methode, die eine getrennte Messung dieser beiden Faktoren ermöglichen würde. So ist man gezwungen, zur Ermittlung eines der beiden Faktoren den jeweils anderen rechnerisch zu bestimmen. In der Praxis verfährt man beim gegenwärtigen Stand der Entwicklung so, daß zunächst eine Messung der Isomerieverschiebung eines gewählten Kernisotops für zwei verschiedene Valenzzustände der Elektronenhülle

vorgenommen wird. Ein Vergleich der gemessenen Werte mit den für die beiden Valenzzustände berechneten Elektronendichten liefert dann unmittelbar die für den betreffenden Kernübergang spezifische Größe C, d. h. im wesentlichen die Größe $\Delta R/R$. Diese Festlegung von C ist ein zentrales Problem bei der Interpretation gemessener Isomerieverschiebungen. Eine Lösung dieses Problems ermöglicht für den betrachteten Kernübergang die Erstellung einer praktisch linearen Beziehung zwischen Isomerieverschiebungen und Elektronendichten am Kernort, ein gewöhnlich als Kalibrierung der Isomerieverschiebung bezeichnetes Verfahren. Eine einmalige Bestimmung der Kalibrierungskonstanten C läßt dann die unmittelbare Bestimmung von totalen Elektronendichten in jener riesigen Mannigfaltigkeit von chemischen Verbindungen zu, in denen der betreffende Kernübergang gemessen werden kann. Die Elektronendichten am Kernort sind häufig ein empfindlicher Indikator für den effektiven Valenzzustand des gemessenen Atoms. In dieser Weise kann man aus Isomerieverschiebungen unmittelbar Aussagen über die Natur der chemischen Bindung erhalten.

Die Problematik der besprochenen Kalibrierungsmethode von Isomerieverschiebungen besteht darin, daß es zwar im Prinzip möglich ist, zuverlässige Hartree-Fock-Berechnungen von Elektronendichten am Kernort durchzuführen, daß aber solche Rechnungen eine Kenntnis der tatsächlichen Elektronenkonfigurationen der betrachteten Atome (Ionen) voraussetzen. Während diese Konfigurationen für freie Teilchen in der Regel bekannt sind, fehlt die entsprechende Information häufig für die im Festkörper eingebauten Ionen, an denen die Isomerieverschiebungen tatsächlich gemessen werden. Zur Kalibrierung werden daher grundsätzlich solche Verbindungspaare herangezogen, bei denen die Elektronenkonfiguration einigermaßen gesichert erscheint, wie etwa bei rein ionischen Verbindungen. Abweichungen von diesem nie erreichten Idealzustand bewirken entsprechende Fehler in der Kalibrierungskonstanten C. Derartige Fehler sind jedoch von untergeordneter Bedeutung, wenn man vor allem an qualitativen Aussagen hinsichtlich der Natur der chemischen Bindung interessiert ist, z. B. an systematischen Tendenzen in einer Verbindungsreihe. Für quantitative Aussagen ist eine genaue Bestimmung der Kalibrierungskonstanten C unerlässlich – ein bis heute nur unbefriedigend gelöstes Problem.

2.2. Isomerieverschiebung bei 3d-Übergangselementen: Der 14.4 keV-Übergang in ^{57}Fe

Zur Illustration der Schwierigkeit des Kalibrierungsproblems der Isomerieverschiebung sind in Tabelle 1 diverse Werte für das Verhältnis $\Delta R/R$ beim 14.4 keV-Übergang in ^{57}Fe aus verschiedenen Arbeiten zusammengestellt. Tabelle 2 enthält für die wichtigsten Konfigurationen des Eisens Werte nicht-relativistischer Elektronendichten $|\psi(0)|^2$. Die Unterschiede der s-Elektronendichten am Kernort beruhen auf der Abschirmwirkung, die die 3d-Elektronen auf die s-Elektronen ausüben. Diese Abschirmwirkung wird offensichtlich in erster Linie auf die 3s-Elektronen ausgeübt, während die s-Elektronen in den beiden inneren Schalen kaum hiervon berührt werden.

Tabelle 1. Relative Kernradiusänderung $\Delta R/R$ des 14.4 keV-Überganges in ^{57}Fe .

Methode	$\Delta R/R$	Lit.
Messung an Fe^{II} - und Fe^{III} -Verbindungen höchster Ionizität	$-1.8 \cdot 10^{-3}$	[6]
Deduktion unter Verwendung von effektiven Ladungen aus Röntgen-Absorptionsmessungen	$-5.0 \cdot 10^{-4}$	[8]
Kombination von optischen Daten und Molekülorbital-Rechnungen	$-8.5 \cdot 10^{-4}$	[9]
Molekülorbital-Berechnung unter Berücksichtigung der Abschirmung durch 4d- und 4p-Elektronen	$-9.0 \cdot 10^{-4}$	[10]
Vergleich von Berechnungen der Rumpfelektronenpolarisation mit Hochdruckmessungen	$-4.0 \cdot 10^{-4}$ $-5.2 \cdot 10^{-4}$	[11] [12]

Die aufgeführten Werte von $\Delta R/R$ wurden unter Verwendung der von Watson [7] berechneten nicht-relativistischen Wellenfunktionen bestimmt. Bei Berücksichtigung relativistischer Korrekturen für die s-Elektronendichten müssen alle Werte $\Delta R/R$ der Tabelle noch um den Faktor $S'(Z) = 1.33$ reduziert werden.

Tabelle 2. $|\psi(0)|^2$ in Einheiten des kubischen Bohr-Radius a_0^3 für Elektronen einer Spinrichtung; nach Watson [7].

Konfiguration	$\text{Fe}(3\text{d}^64\text{s}^2)$	$\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$	$\text{Fe}^{3+}(\text{d}^5)$	$ \psi(0) ^2(\text{d}^6) - \psi(0) ^2(\text{d}^5)$
1s	5377.873	5377.840	5377.625	0.215
2s	493.968	493.796	493.793	0.003
3s	68.028	68.274	69.433	-1.159
4s	3.042			

Walker et al. [6] machten bei ihrer Kalibrierung der Isomerieverschiebung in ^{57}Fe die Annahme, daß den Eisenionen in den Komplexsalzen höchster Ionizität, z. B. in $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, reine d⁵- bzw. d⁶-Konfigurationen zugeordnet werden können. Diese Annahme ist zumindest für Fe^{III} sehr bedenklich, da in diesem Fall das Eisenion drei Ladungseinheiten tragen müßte, was schwer realisierbar erscheint. In der Tat schloß Goldanskii [8] aufgrund von Röntgen-Absorptionsmessungen auf effektive Ladungen von +1.9 für Fe^{II} und nur +1.2 für Fe^{III} . Jørgensen [13] berechnete aus optischen Daten eine effektive Ladung von +1.7 für Fe^{III} in „high-spin“-Komplexen. Viste et al. [14] erhielten aus selbst-konsistenten Ladungs- und Konfigurations-Molekülorbital-Rechnungen u. a. für $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$ eine 4s-Population des Eisens von 0.32. Auf dieser Basis verwendete Danon [19] eine Konfiguration $3\text{d}^5\text{s}^{0.32}$ für $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$ und eine Konfiguration 3d⁶ für die Fe^{II} -Komplexe höchster Ionizität und gelangte damit zu dem in Tabelle 1 angegebenen Wert von $\Delta R/R$.

Ein besonderes Interesse beanspruchen die „low-spin“-Komplexe des Eisens, die sich häufig durch das Fehlen von Isomerieverschiebungen zwischen den formal zwei- und dreiwertigen Zuständen des Eisens auszeichnen. Ein klassisches Beispiel hierfür sind die Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, die nur eine geringfügige gegenseitige Isomerieverschiebung aufweisen. Als Deutung bietet sich der Rückbindungseffekt an, d. h. der Transfer von Elektronen vom Metallion zu leeren π^* -antibindenden Orbitalen der Liganden. Eine Transferdifferenz von einem Elektron zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} könnte die Abwesenheit der Isomerieverschiebung in den „low-spin“-3d⁵- und -3d⁶-Kon-

figurationen der Cyano-Komplexe erklären, doch ist eine solche Annahme, wie weiter unten näher erläutert werden wird, sicherlich zu einfach.

2.3. Isomerieverschiebung bei 4d-Übergangselementen: Der 90 keV-Übergang in ^{99}Ru

Messungen der Isomerieverschiebung an Verbindungen des Rutheniums ermöglichen Beobachtungen über einen ungewöhnlich weiten Bereich von unterschiedlichen Valenzzuständen. Abbildung 3 zeigt drei repräsentative Spektren und Abbildung 4 eine graphische Darstellung der Ergebnisse einiger Isomerieverschiebungsmessungen [15]. Die Isomerieverschiebung wird entscheidend von den Ladungstransfers beeinflußt, die sich bei der Bildung der Molekülorbitale aus den Metallorbitalen und den Ligandenorbitalen einstellen. Dies wird in Abbildung 5 demonstriert, wo ein Metallorbital und ein Ligandenorbital, die

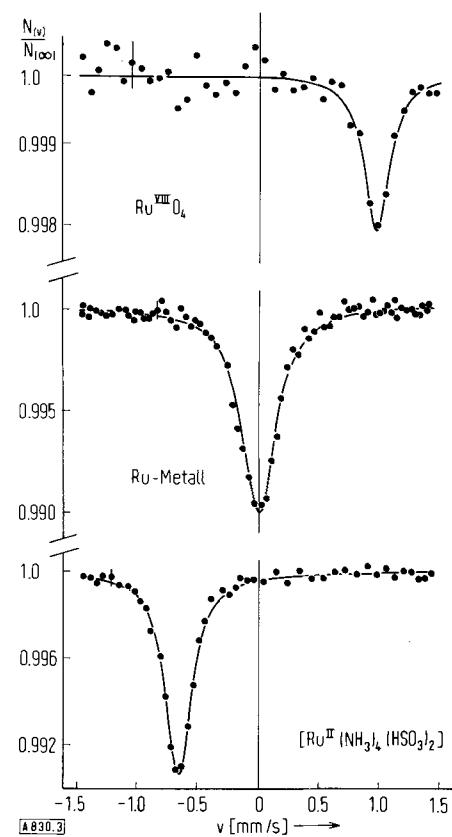


Abb. 3. Gammaresonanzspektren von Rutheniumverbindungen, gemessen bei 4.2 K am 90 keV-Gammaübergang in ^{99}Ru unter Verwendung einer Metall-Quelle, die keine Hyperfeinaufspaltung zeigte [15].

beide der gleichen irreduziblen Darstellung angehören, zu einem bindenden und einem antibindenden Molekülorbital kombinieren. Eine Zunahme der Bindung vergrößert den Abstand der beiden Molekülorbitale. Das bindende Orbital nimmt dabei verstärkten M-Charakter an, was einem Ladungstransfer L → M entspricht, während für das antibindende Orbital gerade das Umgekehrte gilt. Bei gleicher Besetzung der beiden Orbitale ergibt sich bei zunehmender Kopplung trivialerweise überhaupt kein Ladungstransfer. Eine geringere Besetzung des in Abbildung 5 zufällig höher gelegenen Metallorbitals führt hin-

gegen zu einer mit der Kopplung zunehmenden Ladungsverschiebung, die in dem gewählten Beispiel von L nach M gerichtet ist. Daraus folgt eine Zunahme der am Kernort von M gemessenen Isomerieverschiebung, sofern s-Elektronen transferiert werden, andernfalls eine Abnahme. Die im einzelnen auftretenden Effekte lassen sich am besten

Für eine oktaedrische Umgebungssymmetrie des zentralen Ru-Ions ergibt sich eine Aufspaltung der für optische und magnetische Eigenschaften relevanten 4d-Schale, die zu $t_{2g}(\pi)$ - und $e_g(\sigma)$ -Molekülorbitalen führt. Die verschiedenen Oxidationszustände sind durch unterschiedliche Besetzungszahlen des t_{2g} -Zustandes ausgezeichnet. So gelten

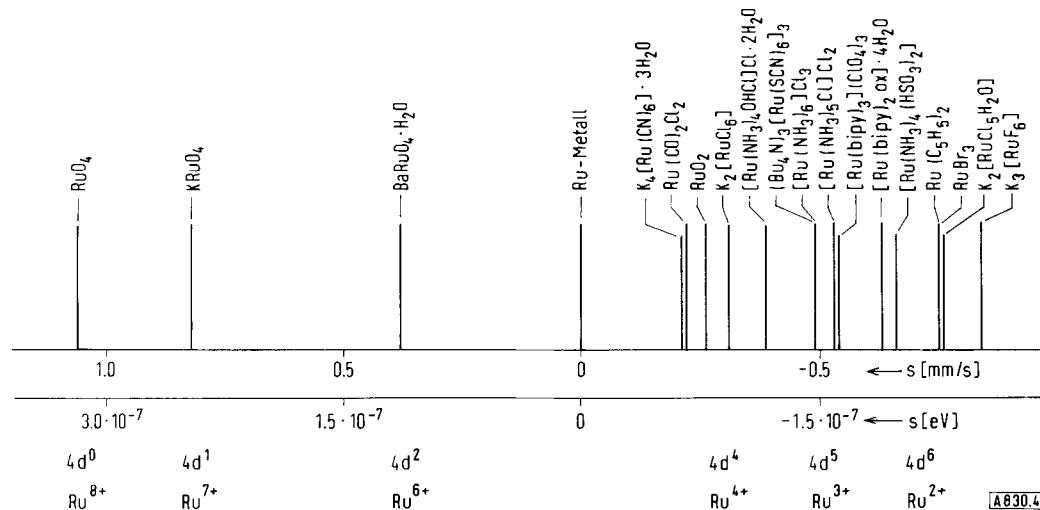


Abb. 4. Isomerieverschiebungen der 90 keV-Gammastrahlung von ^{99}Ru für verschiedene Verbindungen des Rutheniums, relativ zu Ru-Metall (Bezugspunkt). Im unteren Teil der Darstellung sind die formalen Valenzzustände und die formalen Elektronenkonfigurationen der Ru-Ionen in den untersuchten Verbindungen angegeben [15].

anhand eines MO-Schemas übersehen, wie es in Abbildung 6 für den Fall einer oktaedrischen Umgebungssymmetrie dargestellt ist. Eine derartige Symmetrie ist bei den meisten der in Abbildung 4 aufgeführten Verbindungen anzutreffen. Man beachte, daß die Lage der in Abbildung 6 auftretenden Metallorbitale durch die jeweils vorliegende tatsächliche Elektronenkonfiguration des Metallions be-

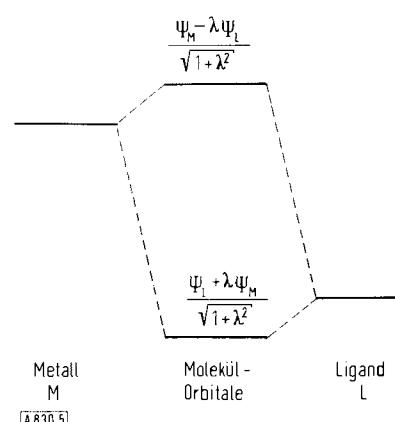


Abb. 5. Kombination eines Metall- und eines Ligandenorbitals zu einem Paar von Molekülorbitalen (MO). Die Kopplung wächst mit λ . Überlappungsbeiträge wurden vernachlässigt. Eine Zunahme von λ entspricht in dem bindenden MO einem Ladungstransfer $L \rightarrow M$, in dem antibindenden Orbital einem Transfer $M \rightarrow L$.

stimmt wird, also nicht der Konfiguration des freien Ions entspricht. Details der Niveaustuktur sind darüber hinaus für den bei Ruthenium gegebenen Fall $n=4$ sicherlich durch starke Spin-Bahnkopplung wesentlich beeinflußt, weshalb die folgenden Betrachtungen nur qualitativen Charakter haben können.

z. B. für die oktaedrischen Komplexe von Ru^{II} , Ru^{III} und Ru^{IV} die formalen Konfigurationen $(t_{2g})^6$, $(t_{2g})^5$ und $(t_{2g})^4$.

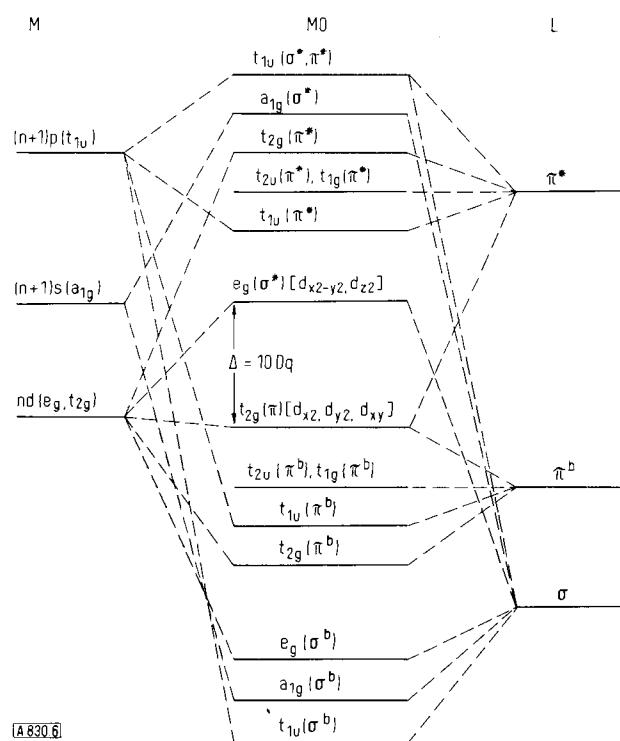


Abb. 6. Molekülorbital-Niveauschema für oktaedrische Metallkomplexe bei Liganden mit innerer π -Bindung [16].

Der aus Abbildung 4 ersichtliche Anstieg der Elektronendichten $|\Psi(0)|^2$ mit steigender Wertigkeit kann qualitativ auf die parallel verlaufende Abnahme der 4d-Elektronen

zurückgeführt werden, also auf die zunehmende Reduzierung der Abschirmung von s-Elektronen in inneren Schalen. Diese Folgerung ist jedoch keineswegs zwingend, da z. B. ebensogut auch eine zunehmende Besetzung von 5s-Orbitalen angenommen werden könnte. Bei einer quantitativen Beschreibung müssen in der Tat alle Elektronen-transfer-Prozesse zwischen Liganden und Metallion in Rechnung gestellt werden. Tabelle 3 gibt eine Übersicht der wichtigsten derartigen Prozesse, die beim Ruthenium infolge Kopplung von Liganden- und Metallorbitalen zu Molekülorbitalen auftreten können und dabei Änderungen der Elektronendichte am Kernort hervorrufen. Es sind Unterschiede in den Beiträgen dieser verschiedenen Elektronentransfer-Prozesse, die zu den Streuungen der Isomerieverschiebungen von Verbindungen gleicher formaler Wertigkeit Anlaß geben. Dessen ungeachtet, demonstriert Abbildung 4 die Möglichkeit, aufgrund von Isomerieverschiebungsmessungen eine Klassifizierung der Wertigkeiten des Rutheniums in seinen Komplexverbindungen vorzunehmen. Ein scheinbar abweichendes Verhalten zeigen lediglich $K_4[Ru(CN)_6] \cdot 3H_2O$, $K_4[Ru(CN)_6]$ und $RuBr_3$. Bei den ersten beiden Verbindungen kann ein ausgeprägtes Auftreten eines als Rückbindung bezeichneten Bindungstyps angenommen werden, bei dem die t_{2g} -Orbitale eine erhebliche Kopplung mit zunächst unbesetzten antibindenden π^* -Ligandenorbitalen erfahren. Ein solcher Effekt kann nach Shulman et al.^[17] einen erheblichen Abzug von Elektronen vom Metallion bewirken und so die Tatsache erklären, daß die Isomerieverschiebungen der beiden Hexacyano-Komplexe nicht dem nominell zweiwertigen, sondern dem nominell vierwertigen Zustand des Rutheniums zugeordnet werden müssen, entsprechend einem Transfer von zwei Elektronenladungen vom Metall zu den Liganden. Isomerieverschiebungsmessungen geben in der Tat den unmittelbaren Hinweis für die Existenz eines ausgeprägten Rückbindungseffekts. Isomerieverschiebungsdaten werden hierdurch für eine Klassifizierung chemischer Wertigkeiten geradezu prädestiniert.

Tabelle 3. Elektronendichteänderung am Kernort und Elektronen-transfer-Prozesse für oktaedrische Symmetrie.

Elektronentransfer-Prozeß	$\Delta \psi(0) ^2$
1. $\sigma_L \rightarrow \sigma_M(4d)$	<0
2. $\pi_L \rightarrow \pi_M(4d)$	<0
3. $\pi_M(4d) \rightarrow \pi_L$	>0
4. $\sigma_L \rightarrow \sigma_M(5s)$	>0
5. $\sigma_L, \pi_L \rightarrow \sigma_M(5p), \pi_M(5p)$	<0

Keineswegs eindeutig zu interpretieren ist die gemessene Isomerieverschiebung von $RuBr_3$, die einem nominell zweiwertigen Valenzzustand entspricht. Diese Verbindung zeigt jedoch diamagnetisches Verhalten, was für eine formale (t_{2g})⁵-Konfiguration ganz ungewöhnlich ist.

2.4. Isomerieverschiebungsmessungen bei hohem Druck

Isomerieverschiebungen werden gewöhnlich an verschiedenen chemischen Verbindungen beobachtet, wobei der durch viele Parameter zu charakterisierende Bindungszustand in einer diskontinuierlichen Weise geändert wird.

Durch Messung der Isomerieverschiebung als Funktion des Druckes kann hingegen eine über weite Bereiche kontinuierliche Änderung der Bindungsparameter an ein und denselben Verbindung erreicht werden. Solche Untersuchungen bei hohen Drücken sind bisher fast ausschließlich auf jene Isotopen beschränkt geblieben, die bei normalen Temperaturen gemessen werden können, da die beträchtlichen experimentellen Probleme der Hochdruck-Resonanzspektroskopie bei tiefen Temperaturen noch nicht befriedigend gelöst sind.

Drickamer et al.^[18] haben Isomerieverschiebungsstudien insbesondere an Eisenverbindungen durchgeführt und hierbei durch Vergleich mit optischen Studien wertvolle Informationen über das chemische Verhalten des Eisens erhalten. So ergaben die Messungen in vielen Fällen eine mit dem Druck zunehmende reversible Reduktion von „high-spin“-Fe^{III} zu Fe^{II}, z. B. bei $Fe_2(SO_4)_3$, $FePO_4$ und Eisen(III)-citrat. Drickamer et al.^[18] deuten diese Reduktion als Folge einer mit der Kompression einhergehenden Erniedrigung der Grundzustandsorbitale des Metalls relativ zu den Ligandenorbitalen, wodurch ein thermischer Elektronentransfer ermöglicht wird, d. h. ein Elektronenübergang L → M von einem nicht- oder nur schwach-bindenden Ligandenorbital zu einem 3d-Metallorbital unter Einstellung eines thermischen Gleichgewichts. Die druckinduzierte Reduktion ist also nicht mit einem Umwandlungspunkt verbunden; stattdessen bewirkt der durch den Druck möglich gewordene Elektronentransfer an einem Einzelion eine Reduktion bei gleichzeitiger elektrischer und mechanischer Störung der Nachbarionen, deren Reduktionsfähigkeit damit herabgesetzt wird. Zunehmender Druck fördert zwar einerseits den Elektronentransfer, führt aber andererseits zu vermehrten Reduktionsbehinderungen der Nachbarionen.

Ein besonders interessantes druckabhängiges Verhalten weisen die stark kovalenten „low-spin“-Komplexe des Eisens auf, als deren markanteste Vertreter die Cyanoferrate(II) und -(III) sowie ihre Derivate zu nennen sind. Bei Drücken um 200 kbar und Temperaturen um 150°C zeigten die Experimente von Drickamer für Salze wie K_4X , Na_4X , Zn_2X , Ni_2X und Cu_2X mit $X=[Fe(CN)_6]$ eine „low-spin“ → „high-spin“-Konversion. Dies steht im Gegensatz zur naiven Erwartung, daß mit zunehmendem Druck ein Anwachsen des kristallelektrischen Feldes einen „high-spin“ → „low-spin“-Übergang begünstigen sollte. Die gerade umgekehrte Wirkung beruht nach Drickamer et al.^[18] auf dem Absinken des Metallorbitals relativ zu den nicht- oder schwach-bindenden Ligandenorbitalen. Das bedeutet zugleich eine Vergrößerung des energetischen Abstandes zwischen Metallorbital und antibindendem Orbital (π^*) der Liganden. Parallel hiermit verläuft eine Verminderung des Rückbindungseffektes, wodurch die Metall-Cyanid-Bindung eine Schwächung erfährt.

Bei den „high-spin“-Komplexen des Eisens fanden Drickamer et al.^[18], daß mit dem Druck die Elektronendichte am Kernort zunimmt. Als Deutung dafür nahmen sie eine mit dem Druck zunehmende radiale Expansion der 3d-Elektronen an, die eine Reduktion der 3d-3s-Abschirmung und somit ein Anwachsen der s-Elektronendichte am Kernort zur Folge hätte. Bei dieser Interpretation wird den abschirmenden 3d-Elektronen eine überragende Rolle

bei der Druckabhängigkeit der Isomerieverschiebung zugeordnet. Wenn man die plausible Annahme einer Zunahme der Kovalenz mit zunehmendem Druck macht, kommt es bei reiner 3d-Elektronenbeteiligung an der Bindung in den antibindenden Orbitalen in der Tat zu einem Elektronentransfer $M \rightarrow L$, der sich auch in einer Reduktion der optisch beobachteten Racah-Parameter äußert. Gleichzeitig findet jedoch in den bindenden Orbitalen ein überkompensierender Transfer $L \rightarrow M$ statt, so daß sich insgesamt eine Zunahme der Abschirmwirkung und damit eine Abnahme der Elektronendichte $|\Psi(0)|^2$ ergibt, in Widerspruch zum experimentellen Befund. Es liegt daher nahe, eine Beteiligung von 4s-Elektronen an der Bindung anzunehmen, wobei schon ein kleiner resultierender $L \rightarrow M$ -Transfer ausreicht, um das im Experiment gefundene Vorzeichen der Druckabhängigkeit der Isomerieverschiebung zu deuten. Die Annahme einer 4s-Beteiligung an der Bindung liegt auch den von Danon, von Goldanskii und von Šimánek et al. durchgeföhrten und in Tabelle 1 angegebenen Kalibrierungen der Isomerieverschiebung in ^{57}Fe zugrunde.

Šimánek et al.^[11, 12] haben im Fall des 14.4 keV-Überganges in ^{57}Fe durch Vergleich von experimentellen Daten und von theoretischen Berechnungen der Druckabhängigkeit eine Kalibrierung der Isomerieverschiebung versucht. Diese Arbeiten sind vor allem deshalb interessant, weil die Berechnungen als überragenden Effekt für das Zustandekommen der Isomerieverschiebung die Überlappung der Ligandenorbitale mit den abgeschlossenen 1s-, 2s- und 3s-Schalen der Eisenionen ergeben haben. Dieser Überlappungsbeitrag zur Isomerieverschiebung ist eine direkte Folge des Pauli-Prinzips, das die Elektronen aus dem Überlappungsbereich von s-Metallorbitalen und Ligandenorbitalen abdrängt und damit einen Anstieg der von den s-Metallorbitalen herrührenden Elektronendichte am Kernort bewirkt. Mathematisch läßt sich dieser auf der Basis des Heitler-London-Modells berechenbare Überlappungseffekt durch eine Orthogonalisierung der Ligandenorbitale relativ zu den aufgefüllten s-Metallorbitalen beschreiben. Nach Šimánek et al.^[11, 12] ist der dominierende Mechanismus für den Anstieg der Elektronendichte am Kernort mit dem Druck ebenfalls durch den Überlappungseffekt gegeben, vermittels seiner starken Abhängigkeit von den Abständen zwischen Metallion und Liganden. Dies gilt bereits, wenn ein Bindungsbeitrag der 4s-Elektronen vernachlässigt werden kann, wie das bei vielen Verbindungen von Fe^{II} auch der Fall ist. Hingegen ist bei Ionenverbindungen des dreiwertigen Eisens der Bindungsanteil der 4s-Elektronen nicht mehr zu vernachlässigen. Hier führt der Überlappungseffekt sogar noch zu einer Verstärkung des direkten Beitrags der 4s-Elektronen an der Isomerieverschiebung, wodurch dem 4s-Elektronenanteil ein außerordentliches Gewicht zukommt. Eine quantitative Verfolgung dieser Gedankengänge, wie sie von Šimánek et al. an den Beispielen FeO und KFeF_3 vorgenommen wurde, leidet vor allem an der ungenügenden Kenntnis der Modifizierungen, die die für die Berechnung der Überlappung verwendeten Ligandenorbitale im Festkörper gegenüber dem atomaren Fall erfahren.

Es sei schließlich betont, daß der von Šimánek et al. beschriebene Überlappungseffekt sich grundsätzlich von den

im Rahmen einer MO-Beschreibung auftretenden Phänomenen unterscheidet. Es ist a priori nicht auszuschließen, daß MO-Betrachtungen zwar relativ gute Werte für die den optischen Experimenten zugänglichen Energieniveaus liefern, aber für die Deutung von Isomerieverschiebungsdaten dennoch eine schlechte Näherung sein können, wenn Überlappungseffekte der hier skizzierten Art tatsächlich den dominierenden Beitrag ergeben.

2.5. Isomerieverschiebung und chemische Systematik

Bei qualitativen Interpretationen versucht man häufig, die gemessenen Isomerieverschiebungen einer größeren Reihe von chemischen Verbindungen ein und desselben Kernisotops systematisch mit geeigneten Parametern zu korrelieren. So kann man manchmal einen Zusammenhang zwischen Isomerieverschiebung und Elektronegativitätsdifferenz konstruieren. Eine derartige einparametrische Korrelation hat, wenn überhaupt, jedoch nur einen Sinn, sofern man sie auf isomorphe Verbindungen beschränkt, die sich lediglich im Grad der Ionizität, nicht aber im Bindungscharakter unterscheiden.

Bei vielen Komplexverbindungen der Übergangselemente läßt sich für die Isomerieverschiebung des Zentralmetalls eine Korrelation mit dem spektrochemischen Verhalten herstellen, dessen Systematik in der spektrochemischen Reihe der Liganden seinen Niederschlag findet. Als Parameter dieser Reihe fungiert die aus Absorptionsspektren zu entnehmende Aufspaltung der d-Orbitale im Ligandenfeld. So nimmt z. B. für ein gegebenes Metallion in oktaedrischer und auch in quadratischer Umgebungssymmetrie die Aufspaltung Δ der d-Orbitale entsprechend der in Abbildung 7 wiedergegebenen spektrochemischen Reihe zu. Wahrscheinlich ist diese Reihe auch für andere Umgebungssymmetrien gültig.

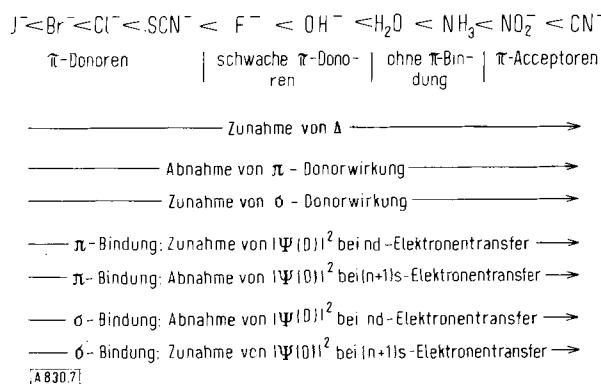


Abb. 7. Spektrochemische Reihe häufig vorkommender Liganden und Verlauf der Elektronendichte $|\Psi(0)|^2$ am Kernort für Übergangselemente.

Der Verlauf von Δ läßt sich unmittelbar anhand der Kopp lungskonstanten λ (vgl. Abb. 5) verstehen. Die in der spektrochemischen Reihe auftretenden Liganden unterscheiden sich durch ihre σ- oder π-Donor- bzw. -Acceptor-Eigenschaften, d. h. durch die Fähigkeit, Elektronentransfers des Typs $L \rightarrow M$ (Donor) bzw. $M \rightarrow L$ (Acceptor) zu bewirken. Die stark kovalenten Verbindungen zeichnen sich

dabei durch eine näherungsweise Einhaltung des Elektroneutralitätsprinzips aus, was eine synergetische Kopplung zwischen σ - und π -Orbitalen zur Folge hat, wobei etwa der mit starker π -Acceptorfähigkeit verbundene Ladungstransfer $M \rightarrow L$ durch einen entsprechend großen σ -Donortransfer $L \rightarrow M$ einigermaßen kompensiert wird. Auf die Existenz eines solchen synergetischen Kopplungsprinzips wurde von Graham^[19] aus dem Verhalten von Mn-Komplexen geschlossen. Am Anfang der spektrochemischen Reihe stehen Liganden mit dominierenden π -Donoreigenschaften, was zur Destabilisierung der antibindenden Orbitale führt (vgl. Abb. 5 und 6) und damit entsprechend kleine Werte von Δ zur Folge hat. Gegen das Ende der Reihe hin nimmt die π -Donorfähigkeit ab und schlägt schließlich in ein π -Acceptorverhalten um, das mit einer σ -Donorfähigkeit einhergeht; beide Wirkungen führen zu einer Vergrößerung von Δ , da die π -Acceptorwirkung die antibindenden π -Orbitale stabilisiert, während die σ -Donorwirkung die σ -Orbitale destabilisiert. Hinsichtlich der Isomerieverschiebung müssen wir bei derartigen Ladungstransfers klar zwischen den entgegengesetzten Wirkungen von d- und s-Elektronen unterscheiden. Ein Fortschreiten in der spektrochemischen Reihe bedeutet eine Verminderung des durch π -Bindung bewirkten $L \rightarrow M$ -Ladungstransfers und somit eine Zunahme der Isomerieverschiebung. Parallel hierzu verläuft jedoch eine Zunahme des durch die σ -Bindung bewirkten $L \rightarrow M$ -Ladungstransfers, was sowohl durch s- als auch durch d-Elektronentransfer geschehen kann. Bei strenger Einhaltung des synergetischen Kopplungsprinzips resultiert als Normalfall eine Zunahme der Isomerieverschiebung in der spektrochemischen Reihe.

Das optisch messbare spektrochemische Verhalten wird durch die sich mit der Bindung ändernden Transfers von s- und d-Elektronen direkt beeinflußt. Für die Isomerieverschiebung sind s-Elektronentransfers von wesentlich größerem Einfluß als d-Elektronentransfers. Das Verhältnis der nicht-relativistischen Elektronendichteänderungen am Kernort, das sich bei Addition eines nd-Elektrons oder bei Subtraktion eines $(n+1)s$ -Elektrons einstellt, läßt sich aus Hartree-Fock-Rechnungen ermitteln. Definieren wir z. B. die Konfigurationsänderungen $\{\Delta_{nd}\} = \{nd^6(n+1)s^1\} - \{nd^5(n+1)s^1\}$ bzw. $\{\Delta(n+1)s\} = \{nd^6(n+1)s^1\} - \{nd^6\}$, so erhalten wir für das Verhältnis $\zeta = \delta|\psi(0)|_{(\Delta(n+1)s)}^2 / \delta|\psi(0)|_{\Delta_{nd}}^2$ näherungsweise die Werte 2.5 für Fe, 3.1 für Ru und 3.4 für Ir. Während die Anteile von s- und d-Elektronentransfers hinsichtlich der effektiven Ladung mit annähernd gleichem Gewicht zu berücksichtigen sind, wirken sich also hinsichtlich der Isomerieverschiebung die s-Elektronentransfers ungleich stärker aus.

Isomerieverschiebungsmessungen ermöglichen keine unmittelbare Bestimmung der relativen Anteile von s- und d-Elektronentransfers beim Fortschreiten in der spektrochemischen Reihe. Eine solche Trennung wäre jedoch z. B. bei Kenntnis des effektiven Ladungsunterschiedes möglich, der mit einem Ladungstransfer $n_d(M \rightarrow L) - n_d(L \rightarrow M) - n_s(L \rightarrow M)$ verbunden ist.

Zur Illustration der Korrelation von Isomerieverschiebung und spektrochemischer Reihe zeigt Abbildung 8 eine Zusammenstellung von Isomerieverschiebungen für Gold-

verbindungen bei dem 77 keV-Übergang in ^{197}Au . Die Au^I -Komplexe haben fast durchweg lineare Strukturen, während die Au^{III} -Verbindungen eine ebene quadratische Anordnung der Liganden aufweisen. Der Verlauf der Isomerieverschiebungen folgt im wesentlichen der spektrochemischen Reihe. Die Position der Tetrafluoroaurate bildet eine markante Ausnahme, die jedoch auf unterschiedliche Koordination ($KZ=6$) zurückgeführt werden kann. Es ist ein charakteristisches Merkmal der in Abbildung 8 aufgeführten Daten, daß die Verbindungen von Au^I und Au^{III} mit gleichen Liganden relativ geringe Isomerieverschiebungen gegeneinander aufweisen.

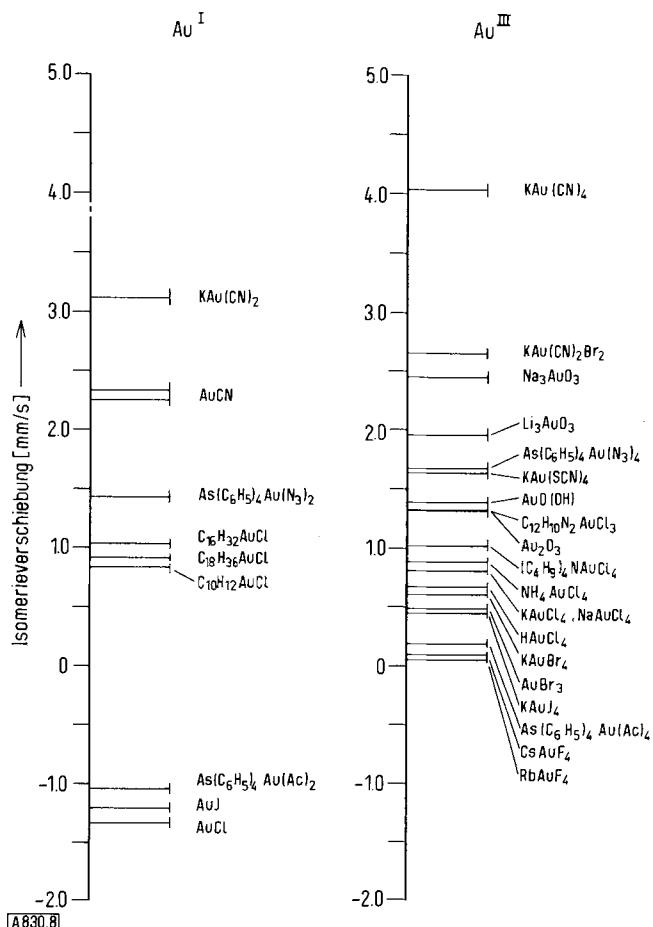


Abb. 8. Isomerieverschiebungen des 77 keV-Gammaüberganges in ^{197}Au für Verbindungen des ein- und dreiwertigen Golds; nach [20].

Grobe Abschätzungen zeigen, daß diese Verschiebungen eine Größenordnung kleiner sind als dem Übergang $5d^{10} - 5d^8$ entsprechen würden, so daß die formalen Konfigurationen sich wohl wesentlich von den tatsächlichen Konfigurationen unterscheiden. Da im Fall der Au^I -Verbindungen die 3d-Molekülorbitale voll besetzt sind und folglich die Unterschiede in den Isomerieverschiebungen auf Ladungstransfers in σ -Orbitalen zurückgeführt werden müssen, läßt sich auf der Basis einer MO-Beschreibung der Schluß ziehen, daß hinsichtlich der Isomerieverschiebung die Abschirmwirkung durch d-Elektronentransfer vom direkten Effekt des s-Elektronentransfers überkompenziert wird.

Eine analoge Korrelation von Isomerieverschiebung und spektrochemischer Reihe kann bei stark kovalenten Komplexen der Übergangselemente, also insbesondere bei den

„low-spin“-Komplexen, generell erwartet werden. Bancroft et al.^[21] fanden dies an einer langen Reihe von „low-spin“-Komplexen des Fe^{II} bestätigt. Bei „high-spin“-Komplexen mit ihrer häufig geringeren Kovalenz sollte demgegenüber eher eine Korrelation mit der nephelauxetischen Reihe der Liganden auftreten, da diese Reihe weitgehend die Elektronegativität widerspiegelt^[22]. Danon stellte z. B. eine derartige Korrelation bei den „high-spin“-Komplexen von Fe^{II} fest^[23].

3. Relativistische Linienverschiebung

Die relativistische Zeitdilatation führt zu einem quadratischen Doppler-Effekt, der sich ebenfalls in einer Verschiebung der Gammalinen äußert und damit bei der Interpretation von Isomerieverschiebungen mitberücksichtigt werden muß. Diese relativistische Linienverschiebung lässt sich auf anschauliche Weise auch quantenmechanisch begründen^[24]. Die Emission eines Gammaquants der Energie E_0 entspricht einem Masseverlust $\Delta m = E_0^2/mc^2$ des emittierenden Kerns. Dies ergibt eine geringfügige Zunahme der inneren Energie des Gitters wie auch eine gleich große Abnahme der Energie des emittierten Quants, eben die relativistische Linienverschiebung ΔE . Es gilt $\Delta E = -E_0 \Delta E_{\text{mol}} / (2N_L mc^2)$, wobei ΔE_{mol} die Änderung der inneren Energie des Kristalls pro mol, N_L die Loschmidt-Zahl und m die Masse des strahlenden Kerns bezeichnen. Ausgedrückt durch Doppler-Geschwindigkeiten v und durch die inneren Energien von zwei Verbindungen 1 und 2, erhält man $v_{\text{relativistisch}} = E_{\text{mol}}(T_1) - E_{\text{mol}}(T_2) / (2N_L m)$. Eine solche relativistisch bedingte Doppler-Verschiebung ergibt sich prinzipiell auch bei gleicher Temperatur von Quelle und Absorber, sofern die untersuchten Verbindungen unterschiedliche Bindungsstärken besitzen und damit auch bei gleichen Temperaturen unterschiedliche innere Energien aufweisen. Die relativistischen Linienverschiebungen sind in der Regel klein gegenüber den normalerweise beobachteten Isomerieverschiebungen. So entspricht ein Temperaturunterschied von 100°C beim 14.4 keV-Übergang in ⁵⁷Fe einer relativistischen Linienverschiebung, die um rund eine Größenordnung kleiner ist als die Isomerieverschiebung zwischen typischen „high-spin“-Verbindungen von Fe^{II} und Fe^{III}. Der Beitrag einer relativistischen Linienverschiebung zur gesamten Linienverschiebung muß daher nur in extremen Fällen – etwa bei größeren Temperaturunterschieden oder bei sehr unterschiedlichen Bindungsstärken der verwendeten Meßsubstanzen – berücksichtigt werden.

4. Elektrische Quadrupolaufspaltung von Gammalinen

Neben der Isomerieverschiebung geben elektrische Quadrupolaufspaltungen von Gammalinen eine unabhängige Information über die Natur der chemischen Bindung. Derartige Quadrupolaufspaltungen ergeben sich, wenn mindestens einer der an einem Gammaübergang beteiligten Kernzustände einen Kernspin $> 1/2$ besitzt und zugleich die Umgebung des Kerns eine Symmetrie aufweist, die

niedriger als kubisch ist. Die Komponente q_{ii} des Tensors des elektrischen Feldgradienten ist gegeben durch

$$q_{ii} = (1 - \gamma_\infty) q_{ii}(\text{Gitter}) + (1 - R_Q) q_{ii}(\text{Ion})$$

Dabei sind der von den umgebenden Gitterionen herrührende Anteil $q_{ii}(\text{Gitter})$ und der von den Valenzelektronen herrührende Anteil $q_{ii}(\text{Ion})$ noch jeweils mit Sternheimer-Faktoren multipliziert, die eine induzierte Ladungspolarisation der Elektronen in abgeschlossenen Schalen beschreiben. Tabelle 4 enthält die relativen Beiträge zu $q_{ii}(\text{Ion})$ für p- und für d-Orbitale.

Tabelle 4. Elektrische Feldgradienten für p- und d-Orbitale.

Orbital	$q_{zz}/\langle 1/r^3 \rangle_{\text{n!}}$	$\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}$
p _x	+2/5	0
p _y	+2/5	0
p _z	-4/5	0
d _{xz} , -y _z	+4/7	0
d _{z₂}	-4/7	0
d _{xy}	+4/7	0
d _{xz}	-2/7	+3
d _{yz}	-2/7	-3

In vielen Fällen liefern bei den Komplexen der Übergangselemente sowohl nd- wie (n+1)p-Orbitale direkte Beiträge zum elektrischen Feldgradienten. Der Gitteranteil des Feldgradienten q_{ii} ist dabei meistens klein gegenüber dem Beitrag der Valenzelektronen. Dieser zuletzt genannte Beitrag ist vom Grad der Überlappung der partiell gefüllten Molekülorbitale und der Ligandenorbitale abhängig, wird also durch den Grad der Kovalenz der Bindung beeinflußt. Darüber hinaus ist jedoch prinzipiell auch ein Beitrag der formal abgeschlossenen Elektronenschalen des Metallions zum Feldgradienten am Kernort möglich, sofern diese Schalen mit den Ligandenorbitalen hinreichend überlappen. Die durch eine solche Überlappung hervorgerufene Störung vor allem abgeschlossener p-Schalen – im wesentlichen ein Orthogonalisierungseffekt – kann insofern zu erheblichen Quadrupolaufspaltungen führen, als abgeschlossene p-Schalen besonders große Werte für die die Quadrupolaufspaltung bestimmenden $\langle r^{-3} \rangle$ -Radialintegrale aufweisen.

Rechnungen von Sawatzki et al.^[25] haben am Beispiel von ²⁷Al in Al₂O₃ gezeigt, daß dort der Überlappungseffekt mit abgeschlossenen Schalen den dominierenden Beitrag zum elektrischen Feldgradienten liefert. Diese Betrachtungen stellen gewissermaßen einen Parallelfall zu den Rechnungen von Šimánek et al.^[11, 12] dar, die die Bedeutung des Überlappungseffektes für die Isomerieverschiebung herausgestellt haben.

Die qualitative Größe von Quadrupolaufspaltungen kann häufig aus der Symmetrie der jeweils vorliegenden Orbitale gefolgert werden: So besitzt die 3d-Schale des Eisens in den „high-spin“-Komplexen von Fe^{III} sphärische Symmetrie, und es resultiert allenfalls ein kleiner von den Liganden herrührender Feldgradient $q_{ii}(\text{Gitter})$. Umgekehrt liegt im analogen Fall der Komplexe von Fe^{II} eine stark asphärische Schalensymmetrie vor, die typisch eine große Quadrupolaufspaltung bewirkt. Bei den „low-spin“-Verbindungen des Eisens zeigen erwartungsgemäß die Fe^{II}-

Komplexe eine sehr kleine, die Fe^{III} -Komplexe eine etwas größere Quadrupolaufspaltung.

Zur Illustration zeigt Abbildung 9 für Komplexe ein- und dreiwertigen Golds eine Korrelation von Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung. Eine solche Korrelation wird verständlich, wenn man wieder von einer synergistischen Kopplung von σ - und π -Bindungen ausgeht. Die Zunahme der Isomerieverschiebung mit steigender Rangfolge der Liganden in der spektrochemischen Reihe entspricht insgesamt einem Transfer von s-Elektronen durch verstärkte σ_s -Bindung; diese Zunahme geht notwendig auch mit einer Intensivierung von σ_d -Bindung einher, wodurch unmittelbar die Quadrupolwechselwirkung beeinflußt wird. Dieses Argument hat jedoch lediglich qualitativen Charakter, und es kann z. B. keineswegs auf das Vorliegen einer linearen Beziehung zwischen Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung geschlossen werden, da selbst bei Proportionalität von s- und d-Beiträgen in den σ -Bindungen die Elektronentransfers sich durchaus verschieden stark auf Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung auswirken. Eine direkte Proportionalität beider Meßgrößen kann allenfalls für geringen Transfer angenommen werden.

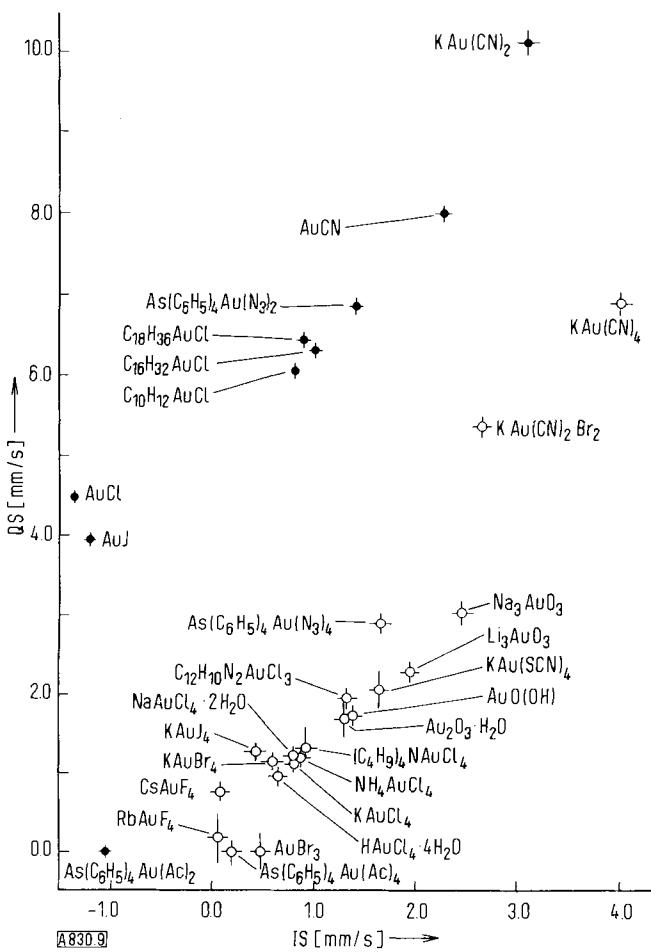


Abb. 9. Korrelation zwischen Quadrupolaufspaltung QS und Isomerieverschiebung IS bei Verbindungen von Au^{I} (•) und Au^{III} (○); nach [20].

Das Vorzeichen des elektrischen Feldgradienten läßt sich im Prinzip den Intensitätsunterschieden der Komponenten des aufgespaltenen Hyperfeinspektrums entnehmen.

Dieses Verfahren versagt jedoch bei Kernübergängen vom Typ $I=1/2 \leftrightarrow I=1/3$, z. B. beim 14.4 keV-Übergang in ^{57}Fe . Hier werden in polykristallinen Substanzen mit einigermaßen isotropen Bindungskräften durch Quadrupolwechselwirkung lediglich zwei Gammalinien gleicher Intensität beobachtet. Eine Bestimmung des Vorzeichens des elektrischen Feldgradienten erfordert in diesem Fall entweder die Verwendung von Einkristallen oder die Aufspaltung der Kernniveaus durch starke äußere Magnetfelder.

5. Schlußbemerkung

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Methode der Resonanzspektroskopie von Gammastrahlen in einzigerartiger Weise Information über die Natur der chemischen Bindung zu geben vermag. Messungen der Isomerieverschiebungen können geradezu zu einer Klassifizierung chemischer Valenzzustände verwendet werden. Beim gegenwärtigen Stand der Entwicklung hat die Interpretation derartiger Messungen jedoch nach wie vor stark qualitative Züge. Es existieren bisher keine zuverlässigen experimentellen oder theoretischen Methoden zur Bestimmung des Zusammenhangs von Isomerieverschiebung und Elektronendichte am Kernort. Mit anderen Worten, das Kalibrierungsproblem der Isomerieverschiebung harrt weiterhin einer wirklich befriedigenden Lösung. Eng hiermit verbunden ist das Problem, daß es in den meisten Fällen bisher nicht möglich ist, bei der Isomerieverschiebung den mittelbaren Beitrag der abschirmenden Elektronen und den unmittelbaren Beitrag der s-Elektronen zu trennen. Für eine Lösung dieses Problems wären vor allem direkte Bestimmungen von effektiven Ladungen der gebundenen Metallionen von Interesse. Eine Kenntnis der Molekülorbitalenergien liefert diese Information leider nur sehr mittelbar. Hochdruckexperimente dürften in Zukunft eine zunehmende Bedeutung für die detaillierte Interpretation von Isomerieverschiebungsdaten erlangen. Auch systematische Vergleiche mit Valenzkraftkonstanten und mit den in vielen Fällen bisher nicht bekannten Bindungslängen und Bindungswinkel bieten sich als weitere Deutungshilfen an. Ungeachtet des vielfach qualitativen Charakters ihrer Aussagen, konnte die Resonanzspektroskopie von Gammastrahlung dennoch in wenigen Jahren erheblich zum Verständnis der chemischen Bindung beitragen.

Eingegangen am 27. Oktober 1970 [A 830]

- [1] R. L. Mößbauer, Z. Physik 151, 124 (1958); Z. Naturforsch. 14a, 211 (1959).
- [2] a) Eine detaillierte Einführung in Grundlagen und Anwendungen der Resonanzspektroskopie von Gammastrahlen geben z. B.: H. Frauenfelder: The Mössbauer Effect. W. A. Benjamin, New York 1962; A. Abragam: L'Effet Mössbauer. Gordon and Breach, New York 1964; G. K. Wertheim: Mössbauer Effect, Principles and Applications. Academic Press, New York 1964; H. Wegener: Der Mössbauer-Effekt und seine Anwendungen in Physik und Chemie. Bibliographisches Institut Mannheim, 1965; R. L. Mößbauer u. M. J. Clauser in A. J. Freeman u. R. B. Frankel: Hyperfine Interactions. Academic Press, New York 1967, Kap. 11; V. I. Goldanskii u. R. H. Herber: Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. Academic Press, New York 1968; J. Danon: Lectures on the Mössbauer Effect. Gordon and Breach, New York 1968. – b) Vgl. auch: E. Fluck, W. Kerler u. W. Neuwirth, Angew. Chem. 75, 461 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 277 (1963); V. I. Goldanskii, ibid. 79, 844 (1967) bzw. 6, 830 (1967).

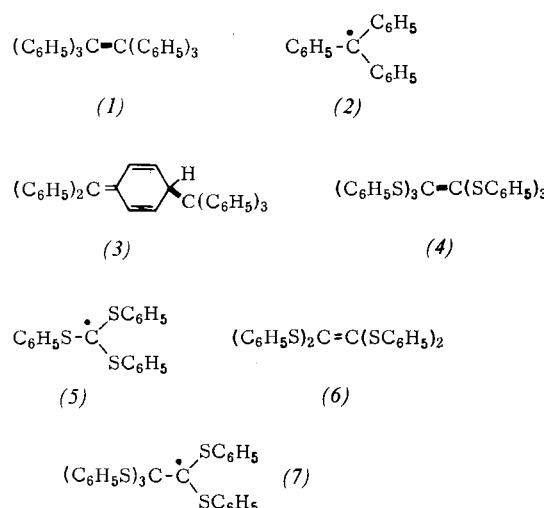
- [3] Für eine Diskussion der hier nicht behandelten instabilen chemischen Zwischenprodukte, wie sie bei einem dem Gamma-Resonanzübergang vorangehenden β^- , β^+ - oder γ -Zerfall oder K-Einsfang auftreten können, siehe z. B.: W. Trifshäuser u. P. P. Craig, Phys. Rev. 162, 162 (1967); 162, 274 (1967); G. K. Wertheim, ibid. 124, 764 (1961); J. G. Mullen u. H. N. Ok, ibid. 168, 550 (1968); G. J. Perlouw u. H. Yoshida, J. Chem. Phys. 49, 1474 (1968); P. Rother, F. Wagner u. U. Zahn, Radiochim. Acta 11, 203 (1969).
- [4] A. R. Bodmer, Proc. Phys. Soc. (London) A 66, 1041 (1953).
- [5] D. A. Shirley, Rev. Mod. Phys. 36, 339 (1964).
- [6] L. R. Walker, G. K. Wertheim u. V. Jaccarino, Phys. Rev. Lett. 6, 98 (1961).
- [7] R. E. Watson: Solid State and Molecular Theory Group. Tech. Rep. No. 12, MIT 1959; Phys. Rev. 118, 1036 (1960).
- [8] V. I. Goldanskii, At. Energy Rev. 1, 3 (1963).
- [9] J. Danon: Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics. Tech. Rep. Ser. Int. At. Energy Agency 50, 89 (1966).
- [10] V. I. Goldanskii, E. F. Makarov u. R. A. Stukan, Teor. Eksp. Khim. Akad. Nauk Ukr. SSR 2, 504 (1966).
- [11] E. Šimánek u. Z. Šroubek, Phys. Rev. 163, 275 (1967).
- [12] E. Šimánek u. A. Y. C. Wong, Phys. Rev. 166, 348 (1968).
- [13] C. K. Jørgensen, Progr. Inorg. Chem. 4, 73 (1962).
- [14] A. Viste u. H. B. Gray, Inorg. Chem. 3, 1113 (1964).
- [15] G. Kaindl, W. Potzel, F. Wagner, U. Zahn u. R. L. Mößbauer, Z. Physik 226, 103 (1969).
- [16] H. B. Gray u. N. A. Beach, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2922 (1963).
- [17] R. C. Shulman u. S. Sugano, J. Chem. Phys. 42, 39 (1965).
- [18] H. G. Drickamer, R. W. Vaughan u. A. R. Champion, Accounts Chem. Res. 2, 40 (1969); S. C. Fung u. H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. 51, 4353, 4360 (1969); H. G. Drickamer, G. K. Lewis, Jr. u. S. C. Fung, Science 163, 885 (1969).
- [19] W. A. Graham, Inorg. Chem. 7, 315 (1968).
- [20] H. D. Bartunek, W. Potzel u. R. L. Mößbauer, Z. Physik, im Druck.
- [21] G. M. Bancroft, M. J. Mays u. B. E. Prater, J. Chem. Soc. A 1970, 956.
- [22] C. K. Jørgensen: Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes. Pergamon Press, Oxford 1962.
- [23] J. Danon in V. I. Goldanskii u. R. H. Herber: Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. Academic Press, New York 1968 Kap. 3.
- [24] B. D. Josephson, Phys. Rev. Lett. 4, 341 (1960).
- [25] G. A. Sawatzky u. J. Hupkes, Phys. Rev. Lett. 25, 100 (1970).

ZUSCHRIFTEN

Homolyse der Äthan-C—C-Bindung. — Nachweis von Tris(phenylthio)methyl durch ^{13}C -Markierung^[*]

Von Dieter Seebach, Hartmut B. Stegmann und Albert K. Beck^[†]

Seit Anfang dieses Jahrhunderts hielt man Hexaphenyläthan (1) für das einfachste Äthan, dessen C—C-Bindung schon bei Raumtemperatur dissoziiert. Kürzlich wurde bewiesen, daß das Tritylradikal (2)^[1] in Wirklichkeit zu (3)^[2] dimerisiert^[3]. Wir berichteten, daß aus dem persubstituierten Äthan (4) wenig oberhalb 100°C ein ESR-spektroskopisch bequem nachweisbares Radikal entsteht^[4]:



[*] Doz. Dr. D. Seebach und A. K. Beck
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

Doz. Dr. H. B. Stegmann
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[**] Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

sein Spektrum, das keine Hyperfeinstruktur zeigt, haben wir im wesentlichen aufgrund chemischer Befunde dem Methyl (5) zugeschrieben: vier der fünf mit >95% Ausbeute isolierten Produkte^[5] der Pyrolyse von (4) leiten sich vom „halben Molekül“ ab; das fünfte ist das Äthylen (6), welches auch über das Äthyl (7) aus dem Äthan direkt entstanden sein könnte.

Mit an den zentralen C-Atomen ^{13}C -markiertem Äthan (4) konnten wir jetzt folgende Fragen klären:

1. Beobachten wir tatsächlich das ESR-Spektrum des Methyls (5)?
2. Wird die leichte Dissoziation des Äthans (4) durch Stabilisierung des sich bildenden Methylen infolge Delokalisierung des ungepaarten Elektrons auf die drei S-Atome verursacht?
3. Entsteht auch das Äthylen (6) nach vorheriger Dissoziation des Äthans?

Zu 60% ^{13}C -markierte Ameisensäure (0.50 g = 10.8 mmol) und Thiophenol (3.30 ml = 33.0 mmol) lieferte^[6] (HCl-Katalyse, 14 Tage Röhren bei 20°C) mit 72% Ausbeute markiertes Tris(phenylthio)methan; das NMR-Spektrum des Methinwasserstoffs ist in Abb. 1a wiedergegeben: $J_{^{13}\text{C}-\text{H}} = 168$ Hz, 60% ^{13}C - und 40% ^{12}C -Moleküle. Proben des aus dem Methan hergestellten^[7], markierten Äthans (4) zeigten beim Erhitzen mit Xylol das ESR-Spektrum von Abb. 1b^[8]. Die relativen Intensitäten der drei Linien verhalten sich wie 3:4:3, was einem Methylradikal mit 60% ^{13}C -Gehalt entspricht. Die Kopplungskonstante $a_{^{13}\text{C}} = 43.69$ Gauss ist groß^[9] und könnte dafür sprechen, daß das einsame Elektron nur wenig auf die drei S-Atome des Tris(phenylthio)methyls delokalisiert ist. Da die entsprechenden π - σ -Parameter nicht bekannt sind, ist eine genaue Ermittlung der Spindichtheverteilung noch nicht möglich^[10]. Mit dem paramagnetischen Molekül (7) ist das Spektrum unvereinbar, wie ein Blick auf das für dieses Äthylradikal simulierte^[11] Spektrum zeigt (Abb. 1c).