

Anwendung der Mößbauer-Spektroskopie auf Probleme der Festkörperchemie^[**]

Von Norman N. Greenwood^[*]

Nach einem Überblick über die Einflüsse auf die Isomerieverschiebung von Gammaresonanzlinien, ihre elektrische Quadrupolaufspaltung sowie auf die magnetische Dipolaufspaltung werden Anwendungsbeispiele der Gammastrahlen-Resonanzspektroskopie (Mößbauer-Spektroskopie) für Festkörpersysteme beschrieben. Anhand neuer Ergebnisse für die ungeordneten Rutil-Phasen Fe_2MgF_6 , FeMg_2F_6 und FeCoNiF_6 und für die Trirutil-Phase $\text{LiFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6$ lassen sich die Vorteile dieser Methode zur Untersuchung von Festkörpern hinsichtlich des Oxidationszustandes, der Punktsymmetrie und der magnetischen Ordnung aufzeigen. Resultate einer eingehenden Untersuchung der nicht-stöchiometrischen Wüstit-Phase Fe_{1-x}O werden durch diffusionsbedingte Linienverbreiterung bei hoher Temperatur und durch Bildung von Fehlstellen-Cluster in den abgeschreckten Proben erklärt; die Entstehung von im wesentlichen stöchiometrisch zusammengesetztem FeO durch Ausheilung wird diskutiert. Zur Anwendung starker äußerer Magnetfelder auf diamagnetische Zinnverbindungen werden aktuelle Befunde mitgeteilt, ebenso wie die einer Mößbauer-Untersuchung an Mondproben, welche von Apollo 11 und 12 zur Erde gebracht wurden.

1. Allgemeines

henden spektroskopischen Methode liegt in der Möglichkeit der Untersuchung von Feinheiten der Struktur fester Stoffe und der chemischen Bindung unter Verwendung

auch weiterführende Literatur^[1b] angegeben ist. Bisher konnte der Mößbauer-Effekt an 72 Isotopen von insgesamt 42 Elementen beobachtet werden (s. Abb. 1). Die Mößbauer-Spektroskopie erweist sich so als eine weithin

sie sich für die schweren Elemente.

Die exakte Energie des Resonanzüberganges wird durch drei Hyperfeinwechselwirkungen beeinflusst. Eine davon,

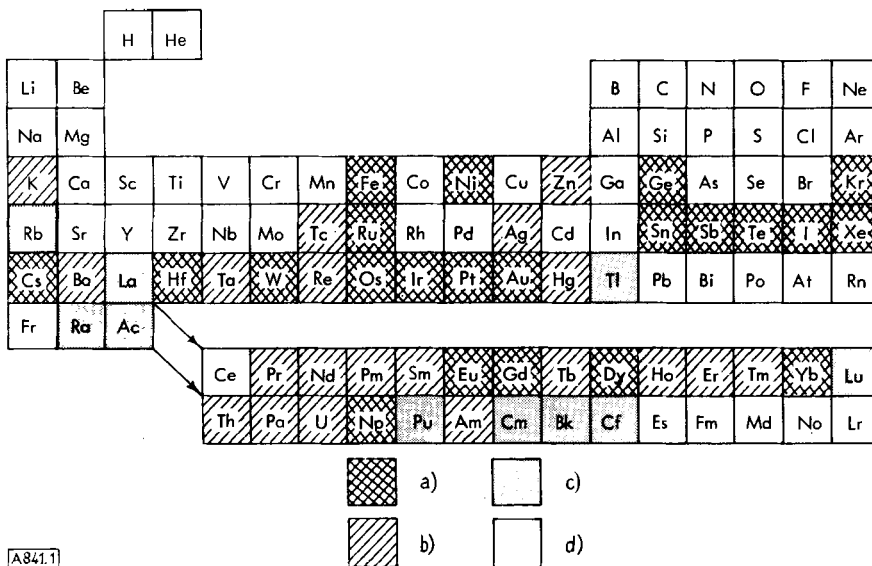


Abb. 1. Periodensystem mit Kennzeichnung der Elemente, bei denen der Mößbauer-Effekt auftritt oder vorausgesagt worden ist (Stand 1970): a) Effekt beobachtet und zur chemischen Information ausgewertet (22); b) Effekt beobachtet, noch keine chemische Information (20); c) Effekt vorausgesagt (9); d) kein Effekt.

einer extrem monochromatischen Strahlung als Energiequelle. Die Grundlagen sind einem vorausgehenden Fortschrittsbericht von Mößbauer^[1a] zu entnehmen, worin

die elektrische Monopolwechselwirkung, führt zur sogenannten Isomerieverschiebung δ von Gammalinien; sie rührt von den unterschiedlichen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem positiv geladenen Atomkern und einem elektrischen Feld am Kernort her. Die Isomerieverschiebung ist der relativen Änderung des Kernradius beim Übergang zwischen dem angeregten Zustand und

sowie s-Elek-

[*] Prof. Dr. N. N. Greenwood
Department of Inorganic Chemistry
The University
Newcastle upon Tyne NE1 7RU (England)

direkt proportional. Folgende Faktoren bestimmen die Größe der Isomerieverschiebung:

1. die Elektronenkonfiguration des „Mößbauer-Atoms“ und damit a) Oxidationszustand, b) Spinnmultiplizität;
2. Abschirmeffekte von p-, d- und f-Elektronen, die die s-Elektronendichte am Kernort beeinflussen.
3. Kovalenzeffekte, die durch die unterschiedliche s-, p- und d-Elektronenbesetzung zustandekommen, verursacht durch a) Abzug von σ -Elektronen durch elektronegative Gruppen, b) Verringerung des Abschirmeffekts durch d-Elektronendelokalisierung infolge d_{π} -Rückbindung.

daß Chalkopyrit $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_2$ ist, und nicht $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_2$; Kubanit $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{S}_3$ ist, und nicht $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{S}_3$; Stannit $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_4$ ist, und nicht $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Sn}^{\text{II}}\text{S}_4$ etc.

Auf ähnliche Weise gelang es, die ungewöhnliche blaue Farbe der leicht synthetisierbaren Verbindung der idealen Zusammensetzung $\text{FeTi}(\text{SO}_4)_3$ auf die Anwesenheit von Fe^{2+} und Fe^{3+} zurückzuführen^[3]; dementsprechend sollte diese Verbindung als $(\text{Fe}_{1-y}^{2+}\text{Fe}_y^{3+})(\text{Ti}_y^{3+}\text{Ti}_{1-y}^{4+})(\text{SO}_4^{2-})_3$ formuliert werden. Verschiedene Herstellungsbedingungen bewirken jedoch teilweisen Ersatz von Titan durch Eisen, so daß die wirkliche Zusammensetzung $\text{Fe}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}(\text{SO}_4)_3$ ist. Die Mößbauer-Spektren zeigen, daß in diesen Fällen

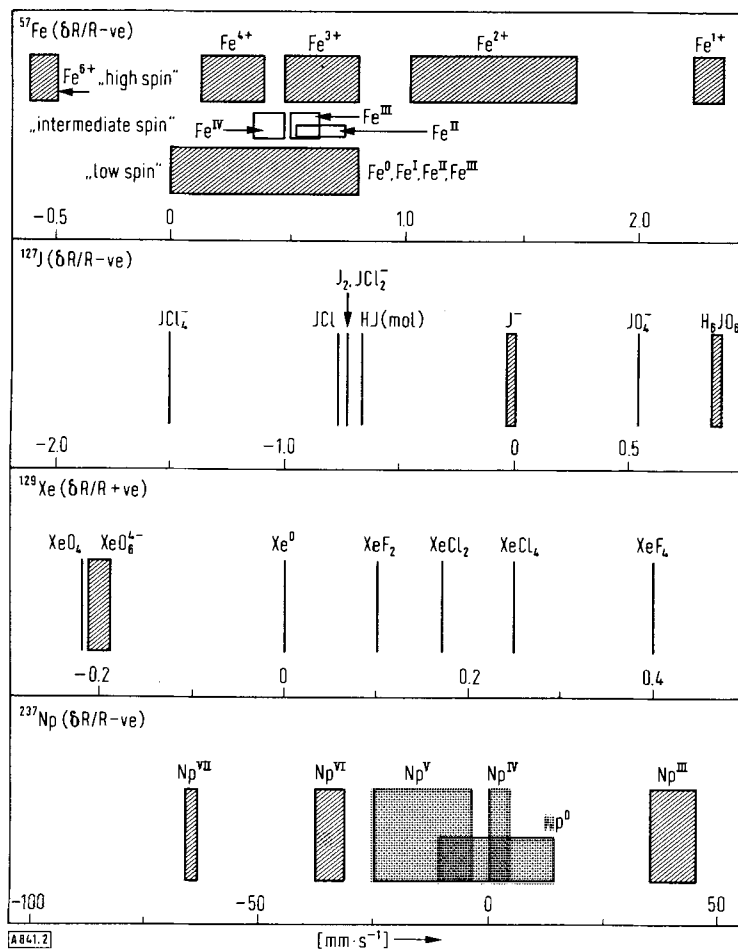


Abb. 2. Bereich der Isomerieverschiebung für ^{57}Fe , ^{127}J , ^{129}Xe und ^{237}Np als Funktion von Oxidationszustand und Spinnmultiplizität.

Beispiele für die Abhängigkeit der Isomerieverschiebung vom Oxidationszustand zeigt Abbildung 2, in der die beobachteten Bereiche für die Isomerieverschiebung δ von vier Mößbauer-Isotopen – ^{57}Fe , ^{127}J , ^{129}Xe und ^{237}Np – dargestellt sind. Anhand derartiger Eichskalen läßt sich schnell und zerstörungsfrei der Oxidationszustand von Mößbauer-Nukliden in Festkörpern, z. B. in Mineralien und nichtstöchiometrischen Verbindungen, bestimmen. So konnte aufgrund der Isomerieverschiebung einer Reihe von Metallsulfiden bekannter Struktur der Oxidationszustand von Eisen und Zinn in einigen sulfidischen Mineralien eindeutig nachgewiesen werden. Es wurde gefunden^[2],

die genaue stöchiometrische Zusammensetzung $(\text{Fe}_{1-x-y}^{2+}\text{Fe}_{x+y}^{3+})(\text{Fe}_x^{3+}\text{Ti}_y^{3+}\text{Ti}_{1-x-y}^{4+})(\text{SO}_4^{2-})_3$ ist. Die Flächen unter den Resonanzlinien sind ein Maß für die relativen Konzentrationen von Fe^{2+} und Fe^{3+} .

Ein anderes Anwendungsgebiet, in dem sich die Mößbauer-Spektroskopie als außerordentlich brauchbar erwiesen hat, ist die Bestimmung von Oxidationszuständen nach Kernreaktionen. So entstehen bei der Bestrahlung von MgSnO_3 mit thermischen Neutronen^[4] beträchtliche Anteile von Sn^{II} , das durch oxidatives Ausheilen an der Luft wieder entfernt werden kann. Inzwischen wurden zunehmend Arbeiten veröffentlicht, in denen mit Hilfe des

Mößbauer-Effekts Strahlungsschäden in Festkörpern und Nacheffekte beim radioaktiven Zerfall unterhalb des Mikrosekundenbereichs¹⁵⁾ untersucht werden.

Eine zweite Hyperfeinwechselwirkung, aus der chemische Information erhalten werden kann, manifestiert sich in der Quadrupolaufspaltung Δ von Gammalinien. Jedem Kernniveau mit einer Spinquantenzahl $I > \frac{1}{2}$ ist ein Quadrupolmoment Q zuzuordnen, das mit dem elektrischen Feldgradienten q unter Aufhebung der Entartung des Niveaus in Wechselwirkung tritt. Δ ist dem Kernquadrupolmoment Q und dem elektrischen Feldgradienten q direkt proportional. Es hat sich gezeigt, daß aus der Quadrupolaufspaltung wertvolle Aussagen über die Molekülsymmetrie hervorgehen; die Größe von Δ hängt ab von:

1. der Elektronenkonfiguration des Atoms, bestimmt durch a) Oxidationszustand, b) Spinmultiplizität;
2. der Punktsymmetrie, einschließlich a) Koordinationszahl, b) *cis-trans*-Isomerie, c) Verzerrungen des Ligandenfeldes usw.;
3. den Beiträgen von benachbarten Ladungen (Atomen oder Ionen), d.h. a) asymmetrischer Elektronenverschiebung in der Valenzschale von p- und d-Elektronen für die Bindung, b) polarisierbaren Atomen in kovalenten Verbindungen, c) Gitter-Beiträgen in ionischen Kristallen.

Die dritte Hyperfeinwechselwirkung, die das Mößbauer-Spektrum beeinflusst, ist die magnetische Aufspaltung von Kernenergieniveaus (Zeeman-Effekt); diese Wechselwirkung tritt auf, wenn der Kern sich in einem inneren oder äußeren Magnetfeld befindet. Die Größe der Aufspaltung hängt sowohl von den kernmagnetischen Momenten des Grundzustandes und des angeregten Zustandes als auch von der Größe des Magnetfeldes H ab.

Im Falle von ^{57}Fe spaltet der Grundzustand $|\pm \frac{1}{2}\rangle$ in zwei Subniveaus und der angeregte Zustand $|\pm \frac{3}{2}\rangle$ in vier Subniveaus auf; Übergänge zwischen diesen gehorchen normalerweise der Auswahlregel $\Delta m = 0, \pm 1$, so daß sechs Resonanzlinien beobachtet werden können. Wenn gleichzeitig ein elektrischer Feldgradient vorliegt, dann kommt es zu einer Störung, die den gleichmäßigen Abstand der Linien aufhebt; daraus kann die Orientierung von H und q zueinander bestimmt werden.

2. Untersuchungen an Metall-Fluorid-Systemen

Mit der Mößbauer-Spektroskopie haben wir einige Metallfluoride vom Rutil-Typ hinsichtlich ihrer Struktureigenschaften und Bindungsverhältnisse untersucht (Abb. 3). Die Spektren von FeF_2 , Fe_2MgF_6 , FeMg_2F_6 und FeCoNiF_6 zeigen alle ein scharfes Quadrupoldublett ohne irgendein Anzeichen von Linienverbreiterung¹⁶⁾. Daraus folgt, daß die verschiedenen Kationen statistisch auf die verfügbaren Kationenplätze verteilt sind. Der konstante Wert von Δ und die Schärfe der Linien kann so verstanden werden, daß der Einfluß des verzerrten Oktaeders auf die d^6 -,high-spin“-Konfiguration des Fe^{2+} die wesentliche Ursache des elektrischen Feldgradienten in diesen Verbindungen ist, da die Kationen ähnliche Radien und identische Ladungen haben und die Lage der sechs Fluorid-Ionen um jedes Metall-Ion unverändert bleibt. Unterhalb der Néel-

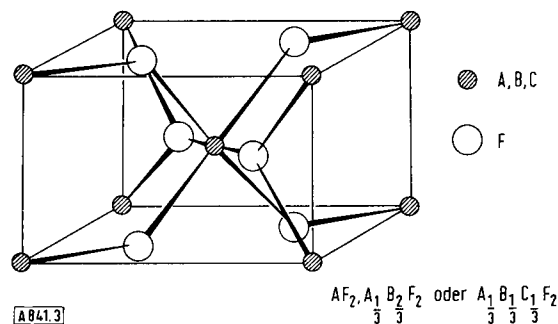


Abb. 3. Rutil-Struktur von FeF_2 und einigen ungeordneten ternären und quaternären Fluorid-Phasen, z.B. Fe_2MgF_6 , FeMg_2F_6 und FeCoNiF_6 .

Temperatur werden alle vier Verbindungen antiferromagnetisch. Die Spektren (Abb. 4) bestehen aus je sechs Linien mit zwei zusätzlichen schwachen Linien, die den verbotenen Übergängen $|\pm \frac{3}{2}\rangle \rightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$ und $|-\frac{3}{2}\rangle \rightarrow |+\frac{1}{2}\rangle$ zuzuordnen sind, welche jedoch auftreten können, wenn magnetische Wechselwirkung und Quadrupolwechselwirkung gemischt sind.

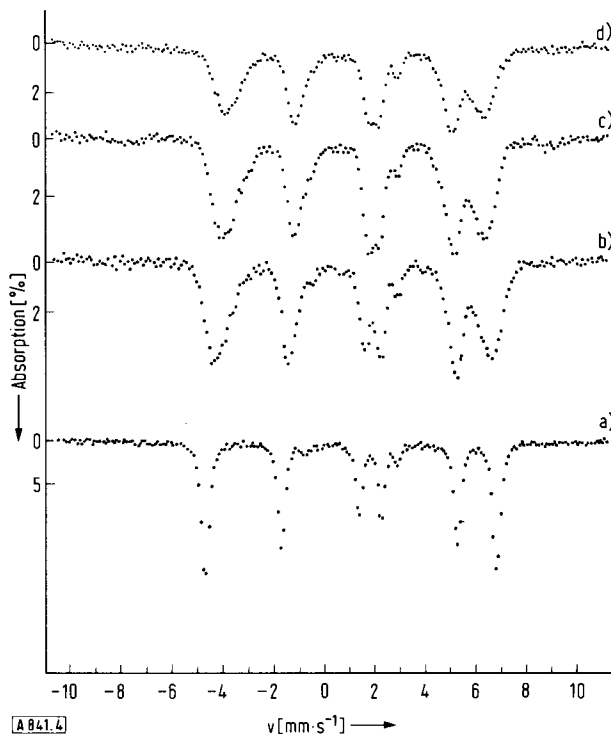


Abb. 4. Mößbauer-Spektren von a) FeF_2 , b) Fe_2MgF_6 , c) FeMg_2F_6 und d) FeCoNiF_6 bei 4.2°K.

Ein anderes Merkmal dieser Spektren ist die beträchtliche Verbreiterung der äußeren Linien bei b–d (Abb. 4) im Vergleich zum Spektrum von FeF_2 ; sie rührt von verschiedenen magnetischen Hyperfeinfeldern her, die wiederum die verschiedenen lokalen (magnetischen) Umgebungen widerspiegeln. Die Ergebnisse lassen erkennen, welche empfindliche Meßmethode die Mößbauer-Spektroskopie ist, um Störungen der lokalen Umgebung nachzuweisen.

Eine besonders interessante Verbindung von ähnlichem Typ ist LiFe_2F_6 . Röntgen-Strukturuntersuchungen haben ergeben, daß die Verbindung Trirutil-Struktur hat (Abb. 5),

aber es war nicht möglich, zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} zu unterscheiden; so waren die Fragen unbeantwortet geblieben, ob diese Ionen statistisch zwischen den Schichten der Lithium-Ionen verteilt sind und ob sie nebeneinander

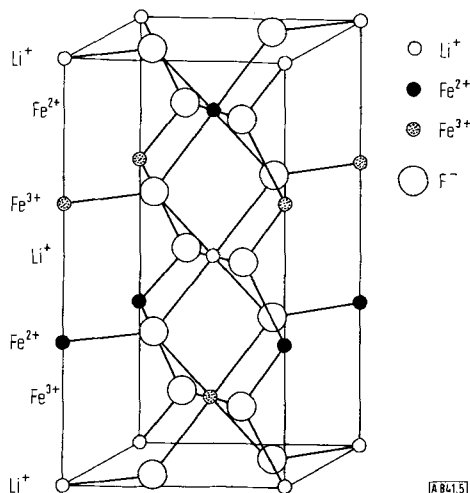


Abb. 5. Trirutil-Struktur von LiFe_2F_6 .

mit konstant bleibender Oxidationsstufe existieren, oder vielmehr ein schneller Elektronenaustausch zwischen ihnen stattfindet. Die Mößbauer-Spektroskopie ist sehr gut geeignet, diese Fragen zu beantworten und bringt die folgenden Ergebnisse^{16,71}:

a) Fe^{2+} und Fe^{3+} haben bis zur Zersetzungstemperatur der Verbindung ($\approx 1000^\circ\text{K}$) getrennte Resonanzlinien. Das zeigt, daß während der Lebensdauer des angeregten Zustands von ^{57}Fe (97 ns) kein Elektronenaustausch zwischen den beiden Spezies Fe^{2+} und Fe^{3+} stattfindet.

b) Unterhalb der Néel-Temperatur von 102°K stellt das gemessene Spektrum eine Überlagerung von zwei deutlich magnetisch aufgespaltenen Spektren dar, die Fe^{2+} und Fe^{3+} zuzuordnen sind. Aus der Schärfe der Resonanzlinien kann geschlossen werden, daß sowohl die geometrische als auch die magnetische Umgebung für jedes Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ion identisch ist, so daß für die drei Kationen Li^+ , Fe^{2+} und Fe^{3+} eine Anordnung besteht, die sich in jeder dritten Schicht wiederholt, wie dies Abbildung 5 zeigt.

c) Innerhalb jeder Trirutil-Schicht sind die magnetischen Momente von Fe^{2+} und Fe^{3+} ferrimagnetisch ausgerichtet; zwischen aufeinanderfolgenden Ebenen sind diese magnetischen Momente antiferromagnetisch angeordnet.

3. Untersuchungen an Metall-Oxid-Systemen

Oxid-Systeme sind weitaus intensiver mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie untersucht worden als Fluorid-Systeme^{11 b, 51}. Die dabei erreichte Systematik hat sich als sehr nützlich herausgestellt. Die wichtigsten Beobachtungen sind:

a) die Isomeriewerschiebung für high-spin- Fe^{3+} ist um $\approx 0.8 \text{ mm s}^{-1}$ charakteristisch kleiner als für high-spin- Fe^{2+} ;

b) die Isomeriewerschiebung für Eisen in tetraedrischer Umgebung ist etwas kleiner als für oktaedrische Koordination: δ (tetraedrisches Fe^{3+}) $<$ δ (oktaedrisches Fe^{3+}) $<$ δ (tetraedrisches Fe^{2+}) $<$ δ (oktaedrisches Fe^{2+});

c) die Quadrupolaufspaltung Δ für Fe^{3+} und Fe^{2+} auf Gitterplätzen streng kubischer Symmetrie ist Null;

d) bei nicht-kubischer Symmetrie ist $\Delta(\text{Fe}^{3+}) < \Delta(\text{Fe}^{2+})$;

e) für das magnetische Hyperfeinfeld H gilt $H(\text{Fe}^{3+}) > H(\text{Fe}^{2+})$.

Die Anwendung dieser allgemeinen Beziehungen hat sich besonders bei Untersuchungen des Oxidationszustandes, der Besetzung der Gitterplätze und des Inversionsgrades von Spinell-Phasen bewährt⁸¹. Einige Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

In günstigen Fällen lassen sich mit der Mößbauer-Spektroskopie nicht nur Feinheiten der statischen Struktur eines Festkörpers untersuchen, sondern auch Gitterschwingungen, Diffusionsvorgänge und Reaktionsgeschwindigkeiten. Bevor einzelne Beispiele betrachtet werden, ist es notwendig, sich zu vergegenwärtigen, daß abhängig von der Zeitskala der Bewegungen – der Schwingungen, der Diffusion und der Platzwechselforgänge – die Mößbauer-Resonanz auf verschiedene Weise beeinflusst wird⁹¹.

Wenn der betrachtete Kern harmonische Schwingungen um einen festen Gitterplatz mit einer Frequenz ausführt, die groß ist im Vergleich zur reziproken Lebensdauer des angeregten Zustandes, so bewirkt dies lediglich eine Verringerung des Resonanzeffektes, ohne daß eine Linienverbreiterung auftritt. Die Abnahme des rückstoßfreien Anteiles f ist durch den folgenden Ausdruck für den Debye-Waller-Faktor gegeben:

$$f = e^{-4\pi^2 x^2 / \lambda^2}$$

Hierin bezeichnen x das Amplitudenmittel der Schwingung in Emissionsrichtung der γ -Strahlen und λ die Wellenlänge der γ -Photonen. Das bedeutet, daß Werte von x in der Größenordnung von 10 pm bequem mit Mößbauer-Isotopen gemessen werden können, deren angeregte Zustände eine ähnliche Lebensdauer wie ^{57}Fe oder ^{119}Sn haben.

Ein zweiter Grenzfall liegt vor, wenn der betrachtete Kern einer kontinuierlichen Diffusion oder Brownschen Bewegung ausgesetzt ist. Dies führt zu einer Verbreiterung der Mößbauer-Linien, ohne daß der rückstoßfreie Anteil abnimmt oder die Lorentz-Kurve sich ändert. Diese Energieverbreiterung $\Delta\Gamma$, ausgedrückt als Vergrößerung der Halbwertsbreite, ist gegeben durch

$$\Delta\Gamma = 2\hbar \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 D,$$

worin D der Selbstdiffusionskoeffizient ist. Für Werte von D in der Größenordnung von $10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ erhält man eine Verbreiterung der Resonanzlinien in der Größenordnung der natürlichen Linienbreite von ^{57}Fe oder ^{119}Sn .

Der dritte Grenzfall betrifft Diffusionsvorgänge durch Platzwechsel. Wenn die betrachteten Atomkerne zwischen festen Plätzen augenblicklich derart hin und her springen,

daß jeder Platzwechsel eine zufällige Phasenverschiebung der γ -Strahlung erzeugt, tritt wie im vorherigen Fall eine Linienverbreiterung ein, ohne daß sich der rückstoßfreie Anteil verkleinert oder sich die Lorentz-Form der Reso-

zu messen, zum anderen aber für die 14.4 keV- γ -Quanten durchlässig sein mußte^[10]. Abbildung 6 gibt typische Spektren für verschiedene Temperaturen und verschiedene Zusammensetzungen wieder. Spektrum 1, das sich auf eine

Tabelle 1. Mößbauer-Spektren von Eisen(II)-Spinellen [*].

Spinell-Typ	Besetzter Gitterplatz	Beispiel	Spektrum	Bemerkungen
normal 2,3	A	$\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Cr}_2^{\text{III}}]\text{O}_4$	Einzellinie $\Delta=0.0$; $\delta=0.83$	tetraedrischer Gitterplatz hat kubische Symmetrie; Phase wird tetragonal unterhalb 135°K ($\Delta \neq 0$) und ferrimagnetisch unterhalb 69°K
normal 4,2	B	$\text{Ge}^{\text{IV}}[\text{Fe}_2^{\text{II}}]\text{O}_4$	zwei Linien $\Delta=2.80$; $\delta=1.12$	großer EFG (q) infolge trigonaler Verzerrung von d^6 ; Phase wird antiferromagnetisch unterhalb 11°K
teilweise invers 2,3	A und B	$\text{Fe}_{1-x}^{\text{II}}\text{Ga}_x^{\text{III}}[\text{Fe}_x^{\text{II}}\text{Ga}_{2-x}^{\text{III}}]\text{O}_4$	zwei Linienpaare $\Delta_A=1.2$; $\delta_A=0.83$ $\Delta_B=2.9$; $\delta_B=0.9$	nichtkubischer Gitterplatz A wegen Ladungsveränderung auf Gitterplatz B; trigonale Verzerrung auf Gitterplatz B. Beachte: Gitterplatz A hat kleineres Δ und niedrigeres δ !

[*] δ in $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, bezogen auf Eisenfolie; Δ in $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$; H in kG.

Tabelle 2. Mößbauer-Spektren von Eisen(III)-Spinellen [*].

Spinell-Typ	Besetzter Gitterplatz	Beispiel	Spektrum	Bemerkungen
gestört 2,3	A	$\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Al}^{\text{III}}]\text{O}_4$	zwei Linien $\Delta=0.53$; $\delta=0.18$	die kubische Symmetrie der Gitterplätze A wird durch die Unordnung der Kationen auf den Gitterplätzen B aufgehoben
normal 2,3	B	$\text{Zn}^{\text{II}}[\text{Fe}_2^{\text{III}}]\text{O}_4$	zwei Linien $\Delta=0.36$; $\delta=0.37$	EFG (q) infolge trigonaler Verzerrung des Gitterplatzes B, die auf die kugelsymmetrische d^5 -Konfiguration einwirkt
invers 2,3	A und B	$\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]\text{O}_4$ (tetragonal)	zwei sich überlagernde 6-Linienspektren A: $\delta=0.33$; H=478; $\epsilon=0.00$ B: $\delta=0.50$; H=514; $\epsilon=0.14$	nur Gitterplatz B verursacht Quadrupolaufspaltung ($\epsilon=0$ für Gitterplatz A sollte von der Richtung des EFG (q) und H abhängen); zu Gitterplatz A gehört das geringere H und das kleinere δ

[*] δ in $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, bezogen auf Eisenfolie; Δ in $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

nanzlinien ändert. Unter diesen Bedingungen ist die Verbreiterung durch

$$\Delta \Gamma = 2\hbar \tau_0 = 12\hbar D/l^2$$

gegeben, worin τ_0 die mittlere Verweilzeit zwischen zwei Sprüngen, D der Selbstdiffusionskoeffizient und l die mittlere Entfernung des Platzwechsels ist. Werte für τ_0 von 280 ns bzw. 53 ns ergeben Linienverbreiterungen, die der natürlichen Linienbreite von ^{57}Fe bzw. ^{119}Sn entsprechen.

Als ein Beispiel für den zuletzt genannten Mechanismus kann die Wüstit-Phase Fe_{1-x}O bei hoher Temperatur angesehen werden. Dieses System haben wir kürzlich im Detail untersucht^[7]. Die Untersuchung erforderte die Konstruktion einer Probenhalterung, die es zum einen ermöglichte, bei Temperaturen bis zu 1300°K und unter bestimmten Sauerstoff-Partialdrücken bis zu 10^{-16}Nm^{-2}

Probe an der eisenreichen Phasengrenze bei 1168°K bezieht, zeigt eine Resonanz, die in zwei Komponenten auflösbar ist: eine schmale Linie, die durch metallisches Eisen oberhalb der Curie-Temperatur hervorgerufen wird, und eine breite Linie, die von der Oxid-Phase stammt. Spektrum 2 zeigt eine typische Resonanzlinie, die von $\text{Fe}_{0.884}\text{O}$ bei noch höherer Temperatur (1288°K) erhalten wurde; sie hat infolge der Diffusion ungefähr 25-fache natürliche Linienbreite angenommen. Die Spektren 3 und 4 illustrieren den Temperatureffekt an Proben der Zusammensetzung $\text{Fe}_{0.938}\text{O}$ bzw. $\text{Fe}_{0.934}\text{O}$; die Temperaturerniedrigung von 1170 auf 1076°K verringert die Linienbreite um mehr als die Hälfte. Schließlich zeigt Spektrum 9 für das sauerstoffreiche Ende der Wüstit-Phase die Resonanzlinien bei 1076°K, eine vergleichsweise schmale Linie von Fe_3O_4 oberhalb der Néel-Temperatur und eine breite Linie von $\text{Fe}_{0.896}\text{O}$.

Aus solchen Messungen an Fe_{1-x}O können einige wichtige Folgerungen gezogen werden: Die Absolutwerte der Diffusionskoeffizienten, nach der Theorie von *Singwi* und *Sjölander*^[11] berechnet, stimmen sehr gut mit Werten überein, die bei einer früheren Untersuchung^[12] mit radio-

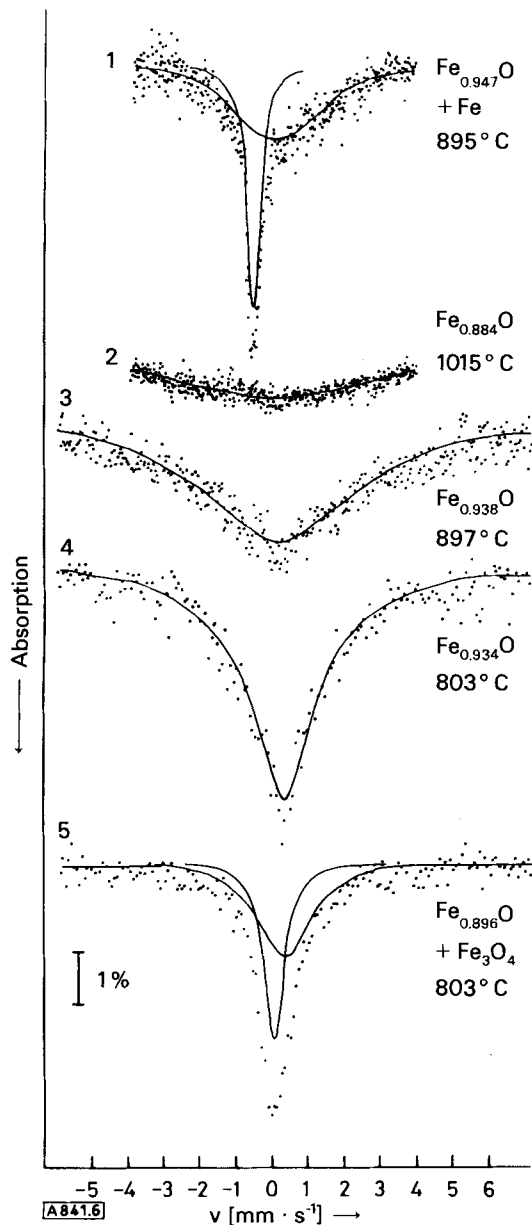


Abb. 6. Diffusionsverbreiterte Mößbauer-Spektren von Fe_{1-x}O unter Gleichgewichtsbedingungen. An den Phasengrenzen sind auch scharfe Linien zu beobachten, die von Fe (Probe 1) und Fe_3O_4 (Probe 5) herühren.

aktiven Tracern gefunden worden waren. Die Mößbauer-Spektroskopie erweist sich somit auch als ausgezeichnete Methode, um Diffusionsvorgänge in polykristallinen Oxiden mehrere hundert Grad unterhalb des Schmelzpunkts zu studieren; bisher war sie nur zur Untersuchung der Diffusionsvorgänge in Metallen nahe dem Schmelzpunkt herangezogen worden. Diese Untersuchungstechnik erscheint gerade deshalb besonders geeignet, weil sie einerseits unabhängig vom Stofftransport und andererseits unabhängig sowohl von der Gegenwart anderer Phasen als auch von Rissen oder Korngrenzen ist. Des weiteren kann die Einstellung von Temperatur- und Druckgleichgewich-

ten in der Probe vor Meßbeginn abgewartet werden, da der Effekt zeitunabhängig ist.

Als ein weiteres wichtiges Ergebnis unserer Untersuchung wird bei 1075 °K die Linienverbreiterung – und damit der Diffusionskoeffizient – unabhängig von der Zusammensetzung (Fehlstellenkonzentration) gefunden. Dies bedeutet eine Zusammenlagerung von unbesetzten Kationenplätzen und Fe^{3+} -Ionen und ermöglicht eine detaillierte Angabe der Struktur von Fehlstellen-Cluster in Fe_{1-x}O bei hoher Temperatur^[10]. Oberhalb 1100 °K wird die Linienverbreiterung zunehmend abhängig von der Phasen-

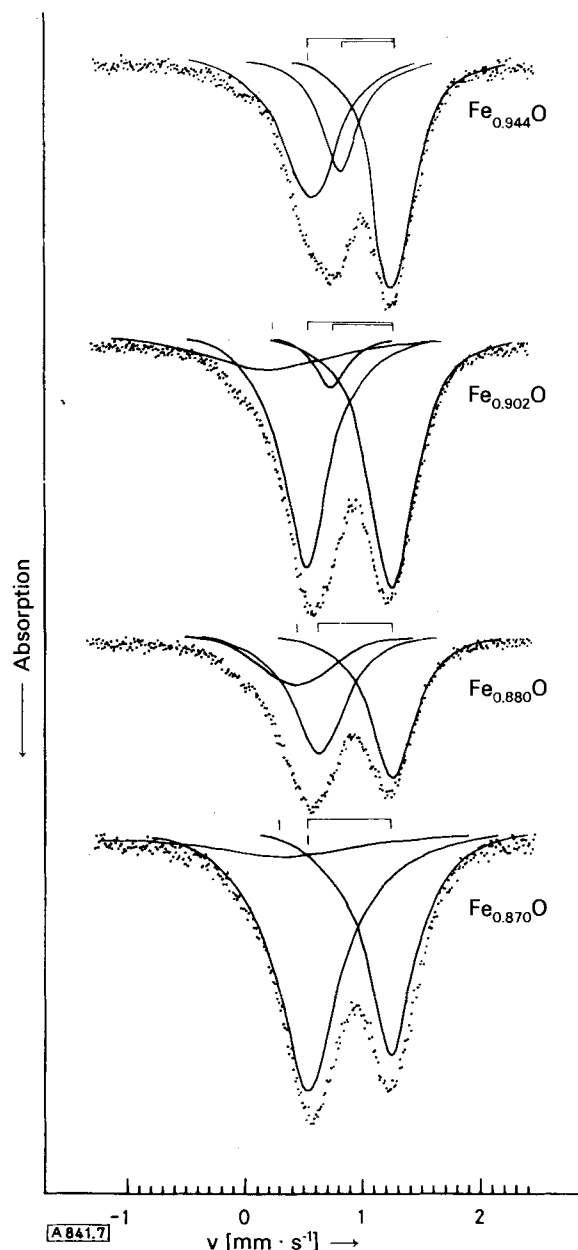


Abb. 7. Mößbauer-Spektren abgeschreckter Proben von Fe_{1-x}O , aufgenommen bei Raumtemperatur. Interpretation der Spektren durch zwei Dubletts von Fe^{2+} und eine breite Linie von Fe^{3+} .

zusammensetzung; daraus ist zu schließen, daß eine teilweise Dissoziation der Fehlstellen-Cluster eintritt.

Wenn Proben von Fe_{1-x}O aus dem Gleichgewicht bei hoher Temperatur auf Raumtemperatur abgeschreckt werden, spaltet die verbreiterte Einzelleine des Mößbauer-

Spektrums in mehrere teilweise aufgelöste, sich überlagernde Resonanzlinien auf. Typische Beispiele sind in Abbildung 7 für eine Reihe von Zusammensetzungen wiedergegeben. Aus der Abhängigkeit der Linienform und -intensität von der Phasen-Zusammensetzung geht hervor, daß bei Erwägung aller möglichen Modell-Spektren die gemessenen Spektren am besten als Überlagerung zweier Dubletts und einer breiteren, unaufgelösten Resonanzlinie, die von Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} herrühren, aufgefaßt werden können. Es fand sich kein Hinweis auf eine Mittelung der Parameter durch Elektronenaustausch zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} ; und es ist weiterhin bezeichnend, daß die Quadrupolaufspaltung für Fe^{2+} bei keiner Zusammensetzung einen Bereich ergibt, sondern auf zwei Werte beschränkt bleibt. Es liegt nahe, die Befunde wiederum durch Existenz von Fehlstellen-Cluster zu interpretieren. So ist es möglich, die beiden Dubletts zum einen Fe^{2+} in unmittelbarer Nähe von einem Fehlstellen-Cluster und zum anderen Fe^{2+} , das weiter vom Fehlstellen-Cluster entfernt ist, zuzuordnen. Das nicht aufgelöste Fe^{3+} -Spektrum läßt sich auf Fe^{3+} auf sowohl tetraedrischen als auch oktaedrischen Plätzen zurückführen. Mit diesem Modell wird nicht nur die beste Anpassung an die gemessenen Spektren erreicht, sondern auch eine gute Übereinstimmung der aus den Mößbauer-Spektren ermittelten Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Konzentrationen mit der bekannten Zusammensetzung der Proben über den gesamten Bereich von $\text{Fe}_{0,88}\text{O}$ bis $\text{Fe}_{0,94}\text{O}$ gefunden.

Bei der Untersuchung abgeschreckter Fe_{1-x}O -Proben wurde wiederum ein neuer Effekt beobachtet. Läßt man Proben des vorher beschriebenen Typs während einiger Minuten bei Temperaturen um 500°K ausheilen, so erfahren die in Abbildung 7 gezeigten Spektren eine drastische Änderung – die Linienbreite nimmt ständig ab, bis sich schließlich eine einzige scharfe Resonanzlinie annähernd doppelter natürlicher Linienbreite bildet mit einer Isomerieverschiebung, wie sie für Fe^{2+} in rein kubischer Umgebung zu erwarten ist; gleichzeitig treten daneben schwächere Linien auf, die dem Spektrum von Fe_3O_4 entsprechen (siehe Abb. 8)^[10]. Die Lage der neuen schmalen

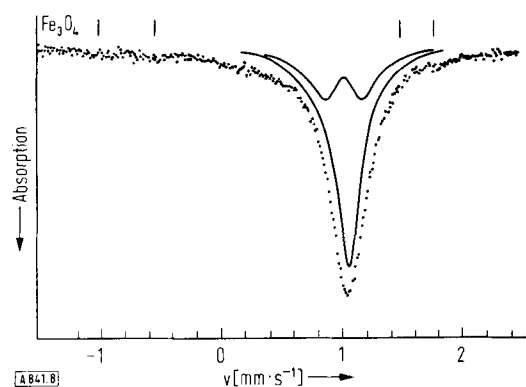
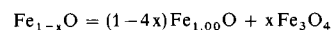


Abb. 8. Mößbauer-Spektrum von teilweise ausgeheiltem (20 min bei 300°C) $\text{Fe}_{0,944}\text{O}$, das die scharfe Linie des im wesentlichen stöchiometrischen FeO sowie das beginnende Auftreten der vier inneren Resonanzlinien des Fe_3O_4 , die beide während der Disproportionierung entstehen, deutlich erkennen läßt.

Resonanzlinie ist unabhängig von der ursprünglichen Zusammensetzung der abgeschreckten Wüstit-Phase, aber die relativen Intensitäten dieser Linie und der von Fe_3O_4

stammenden Linien hängen von der Zusammensetzung ab. Dieses Ergebnis – in Zusammenhang mit der angenommenen exakten kubischen Symmetrie des Fe^{2+} -Hauptgitterplatzes – deutet stark auf eine Disproportionierung der Wüstit-Phase in im wesentlichen stöchiometrisch zusammengesetztes FeO und Fe_3O_4 hin. Die Schlußfolgerung wird durch die Messung der Gitterkonstante a_0 der neuen Phase bestätigt, deren Resultat exakt mit dem extrapolierten Wert übereinstimmt, der für die Zusammensetzung Fe_{1-x}O mit $x=0.00\pm 0.01$ zu erwarten ist. Es gilt somit:



Dies ist ein unabhängiger Nachweis für die Bildung von im wesentlichen stöchiometrisch zusammengesetztem FeO durch einen Disproportionierungsmechanismus, welcher zuerst von Hoffmann^[13] vorgeschlagen wurde. Eine zusätzliche Bestätigung dieser Interpretation liefert das gut aufgelöste Hyperfeinspektrum des Fe^{2+} in kubischer Umgebung unterhalb der Néel-Temperatur. Diese detaillierte Untersuchung abgeschreckter und ausgeheilter Proben von FeO ebenso wie die Gleichgewichtsuntersuchung der Wüstit-Phase bei hohen Temperaturen haben wohl wesentlich zum Verständnis dieses klassischen nicht-stöchiometrischen Oxids beigetragen.

4. Anwendung starker äußerer Magnetfelder auf diamagnetische Zinnverbindungen

Ein anderer Aspekt unserer neueren Arbeiten ist die Deutung von ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren, die in Feldern supraleitender Magnete bei $4,2^\circ\text{K}$ aufgenommen werden. Aufgrund solcher Untersuchungen kann das Vorzeichen der Quadrupolwechselwirkungen bestimmt und somit eine Aussage über den Ursprung dieser Wechselwirkungen in Zinnverbindungen gemacht werden. Das Problem ist komplizierter als im Falle der magnetischen und Quadrupolwechselwirkungen in ^{57}Fe , da der angeregte Zustand von ^{119}Sn ein kleineres Quadrupolmoment als der von ^{57}Fe hat, wohingegen die kernmagnetischen Momente von Grundzustand und angeregtem Zustand bei ^{119}Sn beträchtlich größer sind als bei ^{57}Fe . Die Daten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3. Kernquadrupolmomente Q und magnetische Momente μ für den Grundzustand (g) und den ersten angeregten Zustand (e) von ^{57}Fe und ^{119}Sn .

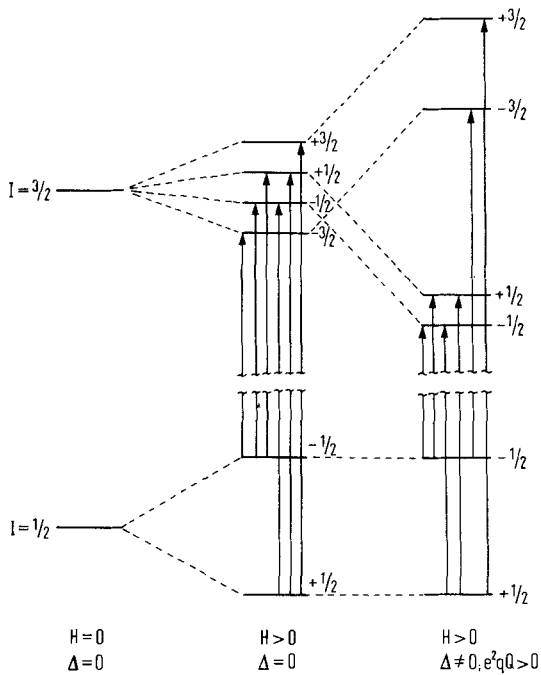
Kern	Q_g (barn)	Q_e (barn)	μ_g (μ_N)	μ_e (μ_N)
^{57}Fe	0	+0.33	+0.09024	-0.1547
^{119}Sn	0	-0.07	-1.046	+0.70

1 barn = 10^{-28} m^2

1 Kernmagneton $\mu_N = 5.050 \cdot 10^{-27} \text{ A m}^2$

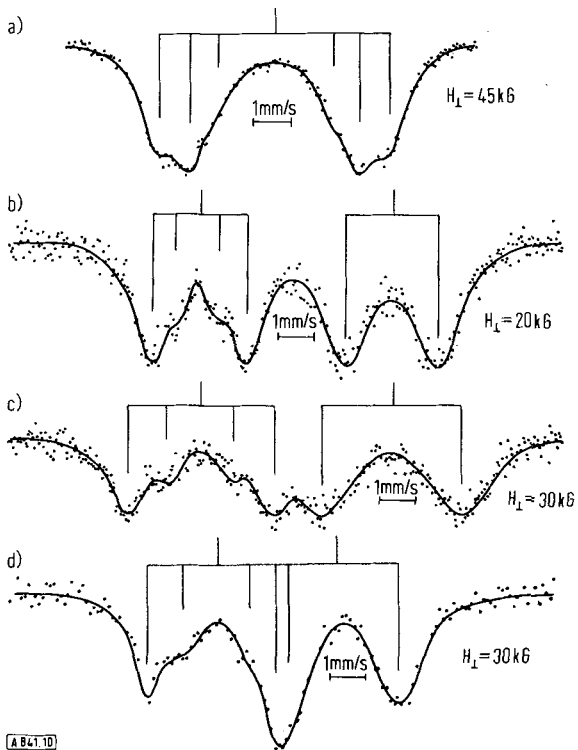
Als Folge davon und in Anbetracht der ziemlich großen natürlichen Linienbreite der ^{119}Sn -Resonanzlinie können nur Grenzfälle, in denen Δ entweder Null oder sehr groß ist, ohne Schwierigkeiten durch Anwendung einer einfachen Störungstheorie interpretiert werden. Diese beiden Grenzfälle werden in den Abbildungen 9 und 10 veran-

schaulich; daraus ist zu ersehen, daß ein angelegtes Magnetfeld zu zwei unaufgelösten Triplets führt, wenn $\Delta \approx 0 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ist (wie in SnO_2), während das Spektrum aus einem Dublett bei hoher Doppler-Energie und einem Quartett bei niedriger Doppler-Energie besteht^[14], wenn $\Delta = 4.2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ist (wie in $\text{Me}_2\text{SnMoO}_4$). Für den dazwischenliegenden Fall (z. B. Me_2SnCl_2 mit $\Delta = 3.4 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$)



[A 841.9]

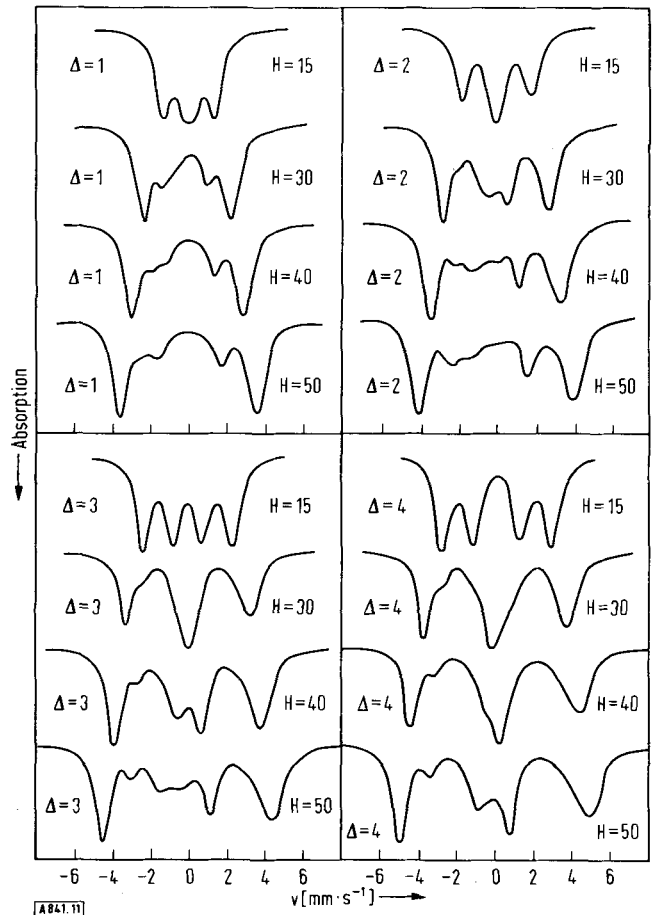
Abb. 9. Kernniveau-Schema von ^{119}Sn für rein magnetische Wechselwirkung und für magnetische Wechselwirkung bei gleichzeitiger Störung durch Quadrupolwechselwirkung.



[A 841.10]

Abb. 10. Mößbauer-Spektren von Zinn-Verbindungen in Gegenwart eines äußeren Magnetfeldes, senkrecht zur Beobachtungsrichtung der γ -Strahlung: a) SnO_2 , b) und c) $\text{Me}_2\text{SnMoO}_4$, d) Me_2SnCl_2 .

sieht das Aufspaltungsschema unübersichtlicher aus, und die Wirkung des angelegten Magnetfeldes kann nicht durch eine einfache Störung der Quadrupolwechselwirkungen erklärt werden. In solchen Fällen muß der vollständige Hyperfeinwechselwirkungs-Hamiltonoperator in die Rechnung einbezogen werden. Ohne diese vollständige Behandlung bleiben die experimentellen Ergebnisse unverständlich, besonders bei verhältnismäßig kleinen Quadrupolaufspaltungen und angelegten Magnetfeldern. Als Hilfe zur visuellen Interpretation solcher Spektren hat Gibb in



[A 841.11]

Abb. 11. Berechnete Spektren für ^{119}Sn mit variierten Werten für die Quadrupolaufspaltung Δ ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$) und für das Magnetfeld H (kG). In allen Fällen ist H parallel zur Beobachtungsrichtung, e^2qQ positiv, der Asymmetrieparameter $\eta = 0$, und für die Halbwertsbreite der Linien wurde ein Wert von $0.8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ angenommen.

unserem Laboratorium eine Reihe theoretischer Spektren berechnet, die für Pulverproben in entweder senkrecht oder parallel zur γ -Strahlungsrichtung angelegten Magnetfeldern und für einen weiten Bereich von Quadrupolaufspaltungen zu erwarten sind^[15]. Typische Spektren werden in den Abbildungen 11 und 12 gezeigt. Sie sind insbesondere sehr nützlich bei der Planung von Experimenten, da sich aus ihnen der optimale Wert des Magnetfeldes für eine spezielle Verbindung und zudem der optimale Geschwindigkeitsbereich des Spektrometers ablesen läßt. Auch kann durch unmittelbaren Vergleich das Vorzeichen der Quadrupolkopplungskonstanten e^2qQ und somit das Vorzeichen und der wahrscheinliche Ursprung des elektrischen Feldgradienten q bestimmt werden. Auf diese Weise konnten wir zeigen^[16], daß e^2qQ positiv ist für die Zinn(II)-Ver-

bindungen SnO, SnS, SnF₂, SnC₂O₄ und Sn₃(PO₄)₂, im Gegensatz zu Angaben in der Literatur; dies demonstriert den vorherrschenden Einfluß des p_z-Charakters des einsamen Elektronenpaares in diesen Verbindungen. Dergleichen kommt dem oktaedrischen *trans*-Komplex

OH^[17]. Befunde an zahlreichen anderen Zinn(IV)-Verbindungen unter Verwendung eines äußeren Magnetfeldes sind in Einklang mit diesen Schlußfolgerungen^[17].

5. Untersuchungen an Mondgestein von Apollo 11 und 12

Im letzten Abschnitt dieses Fortschrittsberichtes sollen Arbeiten skizziert werden, die sich mit der Anwendung der Mößbauer-Spektroskopie zur Analyse von Mondgesteinsproben befassen, die von Apollo 11 und 12 im letzten Jahr zur Erde gebracht wurden. Vorläufige Analysen^[18] haben ergeben, daß ⁵⁷Fe das einzige Mößbauer-Isotop ist, das in den Proben des lunaren Regoliths in ausreichender Kon-

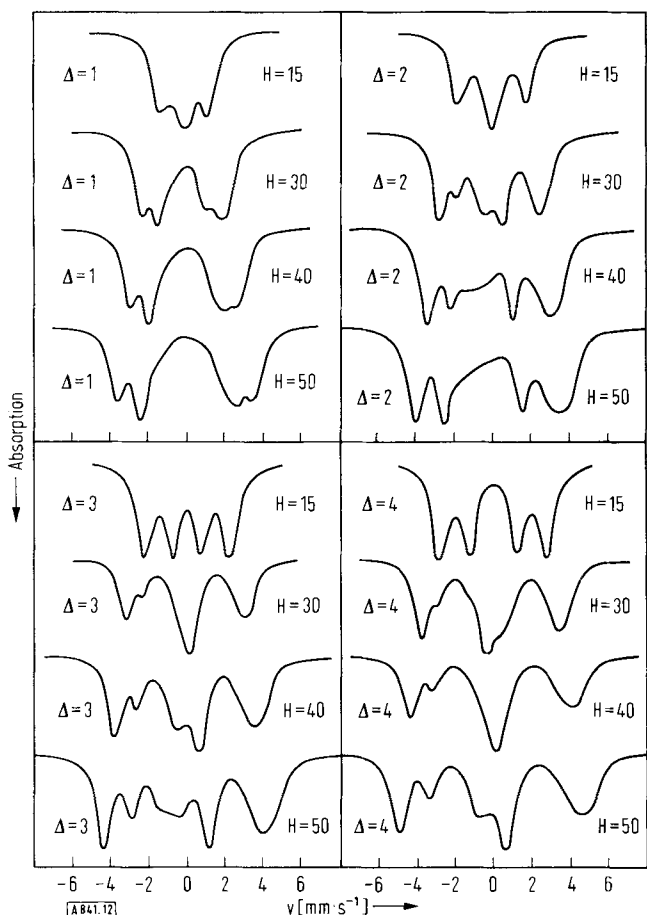


Abb. 12. Berechnete Spektren wie in Abb. 11, jedoch ist H hier senkrecht zur Beobachtungsrichtung.

Me₂SnF₂ ein positiver Wert für e²qQ zu, während die trigonal-pyramidale Verbindungen Me₃SnNCS und Me₃SnOH negative Werte für e²qQ aufweisen wegen des in diesen Fällen vorherrschenden Einflusses der Elektro-

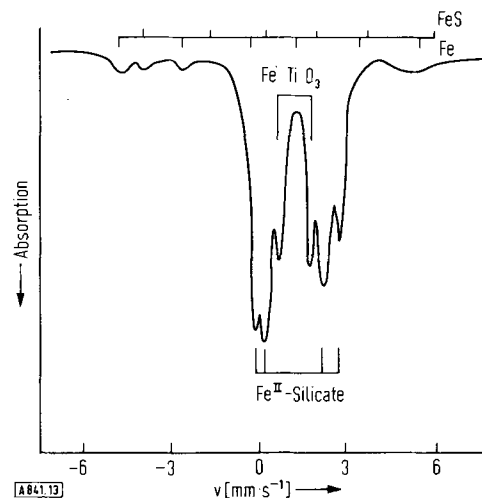


Abb. 13. Mößbauer-Spektren von Mondgestein (Apollo 11), aufgenommen bei Raumtemperatur.

zentration vorhanden ist. Ein typisches Spektrum unaufgelöster Linien wird in Abbildung 13 wiedergegeben. Es deutet auf Spuren von Eisen-Metall und Troilit und größere Anteile an Ilmenit und Fe^{II}-Silicatphasen hin; weder Fe^{III} noch andere Oxidationsstufen des Eisens konnten nachgewiesen werden. Detaillierte Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen und mit größerer Auflösung führten zu den in Tabelle 4 zusammengefaßten Ergebnissen^[19].

Tabelle 4. Mößbauer-Daten[*] und Zuordnungen einiger Mondproben (10084–13).

Isomerieverschiebung δ (mm · s ⁻¹)		Quadrupolaufspaltung Δ (mm · s ⁻¹)		Zuordnung	Resonanzeffekt (%) bei 80°K
290°K	80°K	290°K	80°K		
1.1	1.19	0.7	1.1	Ilmenit (A)	20
1.2	1.21	2.0	2.1	Tektite und Gitterplatz M2 von Clinopyroxenen (B);	
1.2	1.31	2.5	2.9	Olivine und Gitterplatz M1 von Clinopyroxenen (C);	75
	0.0	(H = 330 kG)		Fe (Metall)	
	0.9			FeS (Troilit)	4
					≤ 1

[*] Bezogen auf Eisen-Metall bei 290°K.

nen in den Sn—C-Bindungen, verglichen mit der niedrigeren Elektronendichte in der Nähe des Zinnatoms in Bindungen mit elektronenanziehenden Gruppen wie F und

Mit Sicherheit identifizierte Phasen enthalten gediegenes Eisen, Troilit (nicht-stöchiometrisches FeS), Ilmenit (FeTiO₃), Clinopyroxene [Ca(Mg,Fe)Si₂O₆], Olivine

[(Mg, Fe)₂SiO₄] und „high-spin“-Fe²⁺ in glasartiger Silicat-Phase. Dies macht erneut deutlich, wieviel Information schnell und zerstörungsfrei von kleinen Proben unbekannter Zusammensetzung erhalten werden kann. Die Ergebnisse sind von anderen Arbeitsgruppen^[20] bestätigt worden und haben sich als besonders wertvoll hinsichtlich der Aufklärung der komplexen magnetischen Eigenschaften der lunaren Mineralien herausgestellt^[21]. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die genau bestimmte Néel-Temperatur des lunaren Ilmenit von 57 ± 2 °K mit dem Wert für stöchiometrischen irdischen Ilmenit übereinstimmt^[20].

Eingegangen am 28. Oktober 1970 [A 841]

Übersetzt von Dr. J. Enslin, Dr. K. Fröhlich und Dr. K. M. Hasselbach, Darmstadt

[1] a) R. L. Mößbauer, *Angew. Chem.* 83, 524 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 462 (1971); und zit. Lit.; b) z. B.: V. J. Goldanskii u. R. H. Herber: *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*. Academic Press, New York 1968.

[2] N. N. Greenwood u. H. J. Whitfield, *J. Chem. Soc. A* 1968, 1697.

[3] T. C. Gibb, N. N. Greenwood, A. Tetlow u. W. Twist, *J. Chem. Soc. A* 1968, 2955.

[4] P. Hannaford, C. J. Howard u. J. W. G. Wignall, *Phys. Lett.* 19, 257 (1965); P. Hannaford u. J. W. G. Wignall, *Phys. Stat. Solid.* 35, 809 (1969).

[5] N. N. Greenwood, J. W. Akitt, K. D. Crosbie, R. C. Dobbie, W. Errington, T. C. Gibb u. B. P. Straughan in: *Spectroscopic Properties of In-*

organic and Organometallic Compounds. The Chemical Society, London 1970, Bd. 3, Kap. 10; s. auch Bd. 2, Kap. 7 (1969); Bd. 1, Kap. 7 (1968).

[6] N. N. Greenwood, A. T. Howe u. F. Ménéil, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2218.

[7] N. N. Greenwood u. A. T. Howe, unveröffentlichte Ergebnisse 1969–1970.

[8] N. N. Greenwood in A. Rabenau: *Problems of Nonstoichiometry*. North-Holland, Amsterdam 1970, Kap. 7.

[9] D. C. Champeny, *Phys. Bull.* 21, 248 (1970).

[10] A. T. Howe, Ph. D. Thesis, University of Newcastle upon Tyne 1970.

[11] K. S. Singwi u. A. Sjölander, *Phys. Rev.* 120, 1093 (1960).

[12] L. Himmel, R. F. Mehl u. C. E. Birchenall, *J. Metals* 5, 827 (1953).

[13] A. Hoffmann, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 63, 207 (1959).

[14] B. A. Goodman u. N. N. Greenwood, *Chem. Commun.* 1969, 1105.

[15] T. C. Gibb, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2507.

[16] T. C. Gibb, B. A. Goodman u. N. N. Greenwood, *Chem. Commun.* 1970, 774.

[17] B. A. Goodman u. N. N. Greenwood, *J. Chem. Soc. A* 1971, 1862; B. A. Goodman, N. N. Greenwood, K. L. Jaura u. K. K. Sharma, *ibid.* A 1971, 1865; B. A. Goodman, R. Greatrex u. N. N. Greenwood, *ibid.* A 1971, 1868.

[18] "The Moon Issue", *Science* 167, 790 (1970).

[19] N. N. Greenwood u. A. T. Howe, *Geochim. Cosmochim. Acta. Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.* 3, 2163 (1970).

[20] Vgl. [18], S. 681.

[21] S. K. Runcorn, D. W. Collinson, W. O'Reilly, A. Stephenson, N. N. Greenwood u. M. H. Battey, [18], S. 697.

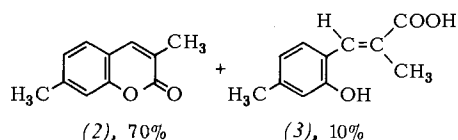
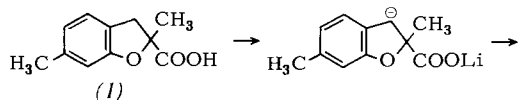
ZUSCHRIFTEN

Ringerweiterung in der Benzofuran-Reihe

Von Bernard Libis und Ernst Habicht^[*]

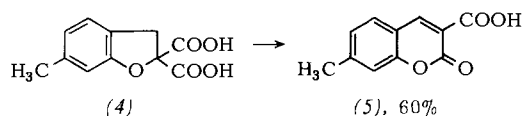
2,3-Dihydro-6-methyl-benzofuran-2-carbonsäure^[1] wird zunächst in 2,3-Dihydro-2,6-dimethyl-benzofuran-2-carbonsäure (1) übergeführt (Arbeitsvorschrift s. [2]).

Läßt man auf diese Verbindung 2,2 Äquivalente Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran bei 0 °C unter N₂ einwirken, so entsteht unter Orangefärbung der Lösung ein Benzyl-Anion. Der Dihydrofuranring öffnet sich zwischen den Atomen 1 und 2, und man erhält nach Ansäuern in erster Linie das bekannte^[3] Cumarin (2). Daneben entsteht die Säure (3) vom Fp=200 °C, die offensichtlich aufgrund ihrer Stereochemie keinen Ringschluß eingeht.



Aus 2,3-Dihydro-6-methyl-benzofuran-2-carbonsäure erhält man über das wieder nach [2] dargestellte Dianion die

neue Dicarbonsäure (4). Diese liefert mit 3,3 Äquivalenten Lithiumdiisopropylamid die bereits bekannte^[4] Cumarin-carbonsäure (5).



Bemerkenswert erscheint uns die Bildung eines Anions in β -Stellung zur COOLi-Gruppe, die zur Destabilisierung der Ätherbindung führt, woraus schließlich eine Umkehrung der Perkinschen Cumarin-Benzofuran-Ringverengung resultiert. Es ist zu erwarten, daß auf diesem Wege sonst nicht erhältliche Cumarine wie auch *o*-Cumarinsäure-Derivate hergestellt werden können.

Die Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektren stehen im Einklang mit den obigen Formulierungen.

Eingegangen am 13. Mai 1971, in veränderter Form am 16. Juli 1971 [Z 477]

[*] Dr. B. Libis und Dr. E. Habicht
Departement Forschung der Division Pharma Ciba-Geigy AG
CH-4002 Basel (Schweiz)

[1] B. Libis u. E. Habicht, *Belg. Pat.* 733768 (1969), Geigy SA.

[2] P. E. Pfeffer u. L. S. Silbert, *J. Org. Chem.* 35, 262 (1970); P. L. Creger, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2500 (1967).

[3] T. Nakabayashi u. K. Yamasaki, *J. Pharm. Soc. Japan* 74, 590 (1954).

[4] P. Chuit u. F. Bolsing, *Bull. Soc. Chim. France* 35, 82 (1906).