

Elektronische Umwandlungen in Übergangsmetallverbindungen bei hohem Druck

Von H. G. Drickamer^[*]

Sehr hoher Druck wird für die Untersuchung der Elektronenstruktur der Materie immer wichtiger. Die relative Verschiebung der Energien von Orbitalen, welche man im allgemeinen bei hohem Druck findet, führt häufig zu einem neuen Grundzustand für das System. Diese elektronischen Umwandlungen können Änderungen der elektrischen, optischen oder magnetischen Eigenschaften sowie der chemischen Reaktivität bewirken. Elektronische Umwandlungen in Metallen und Umwandlungen von Nichtleitern in Metalle sind von Physikern bereits in großem Umfang untersucht worden. Neuerdings ließ sich an aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexen zeigen, daß elektronische Umwandlungen chemische Reaktivität induzieren und zur Bildung neuer Klassen von Kohlenwasserstoffen führen. - Elektronische Umwandlungen in Übergangsmetallkomplexen können Änderungen des Spinzustandes hervorrufen; es sind sowohl Zunahme als auch Abnahme der Multiplizität mit zunehmendem Druck beobachtet worden. Darüber hinaus ist bekannt, daß bei hohem Druck Fe^{III} und Cu^{II} in verschiedenen Verbindungen reduziert werden. Im Verhalten dieser Übergangsmetall-Ionen werden einige Einzelheiten beschrieben, soweit sie mit „Hochdruck und Elektronenstruktur“ allgemein zusammenhängen.

1. Einleitung

Im Lauf der letzten zwei Jahrzehnte hat sich gezeigt, daß sehr hoher Druck ein vielseitig wirksames Hilfsmittel zur Untersuchung der Elektronenstruktur der Materie ist. Seine Anwendung faßte zuerst in der Festkörperphysik und in der Geophysik Fuß, wurde neuerdings aber auch in der Physikalischen, Anorganischen und Organischen Chemie übernommen. Die Pionierarbeiten von *Bridgman*^[1] stellten die Arbeitstechnik für Untersuchungen bis zu 12 Kilobar (1 kbar = 987 atm) bereit, in einigen Fällen bis 30 Kilobar, wobei hydrostatische Druckübertragung verwendet wird. Diese Arbeitsweise wurde auf viele

Probleme der Festkörperphysik angewandt sowie auf Untersuchungen der physikalischen Chemie von Lösungen^[2], Relaxationsvorgänge in Lösungen^[3], Elektronen- und Molekülspektroskopie^[4], auch auf das Studium organischer Reaktionsmechanismen^[5,6].

Weiterhin entwickelte *Bridgman* Techniken zur Messung des elektrischen Widerstandes, des Drucks und des Volumens mit quasihydrostatischen Medien bis 70 kbar oder darüber. In den letzten fünfzehn Jahren ist der statische Druckbereich bis zu mehreren Hundert Kilobar erweitert worden. Was noch wichtiger ist - die Messung z. B. der optischen Absorption und Emission und der Mößbauer-Resonanz, die auf die Elektronenstruktur ansprechen, ist jetzt möglich.

Im vorliegenden Fortschrittsbericht diskutieren wir Untersuchungen an Übergangsmetall-Ionen in diesem Hochdruckbereich. Um solche Arbeiten in den richtigen Zusammenhang

[*] Prof. Dr. H. G. Drickamer
School of Chemical Sciences
and Materials Research Laboratory
University of Illinois, Urbana, Ill. 61801 (USA)

zu stellen, sei jedoch zuerst eine knappe Übersicht über den Druckeinfluß auf die Elektronenstruktur im allgemeinen gegeben. Die experimentelle Technik ist an anderer Stelle im einzelnen beschrieben worden^[7-9]; auf sie wird hier nicht eingegangen. Es gibt bereits Reviews^[9-13] mit einer umfassenden Literaturübersicht über Hochdruck und Elektronenstruktur. Im folgenden wird deshalb vorzugsweise auf neueste oder in den genannten Beiträgen nicht zitierte Literatur hingewiesen. Allgemein drücken wir Energien in Elektronvolt und die Lage von optischen Bandenmaxima in cm^{-1} oder Kilokalayser aus ($1 \text{ eV pro Atom} \cong 23 \text{ kcal pro g-Atom} \cong 8000 \text{ cm}^{-1} = 8.0 \text{ kK}$). Als primärer Effekt der Kompression ist anzunehmen, daß die Überlappung benachbarter Elektronenorbitale vergrößert wird. Eine ganz allgemeine Folge davon ist, daß die Energien von einem Orbitaltyp sich gegenüber denen eines anderen Typs verschieben. Da sich Orbitale verschiedener Quantenzahl in ihrer radialen Ausdehnung, ihrer Form (Drehimpuls) oder ihrer Kompressibilität unterscheiden, überrascht diese *relative Energieverschiebung* nicht. Es wird häufig einen angeregten Zustand geben, der in seiner Energie nicht zu weit über dem Grundzustand liegt, so daß die druckbedingte Verschiebung ausreichen kann, dem System einen neuen Grundzustand zu geben oder durch Änderung der Konfigurationswechselwirkung die Eigenschaften des Grundzustands erheblich zu modifizieren. Diesen Vorgang nennen wir eine *elektronische Umwandlung*. Solche Umwandlungen können diskontinuierlich bei einem bestimmten Druck oder aber in einem Druckbereich stattfinden und können mancherlei physikalische und chemische Konsequenzen haben. Zunächst wenden wir uns den verschiedenen beobachteten Verschiebungen von Orbitalenergien zu (Abschnitt 2), dann den verschiedenen Arten von elektronischen Umwandlungen (Abschnitt 3). In beiden Abschnitten gilt besonderer Nachdruck den Vorgängen, die für die Übergangsmetallchemie von Bedeutung sind.

2. Verschiebungen von Energiezuständen

Die frühen optischen Messungen bei hohem Druck befaßten sich zum großen Teil mit der Veränderung der Lücke zwischen der oberen Grenze des Valenzbandes und der unteren Grenze des Leitfähigkeitsbandes^[9-11] in Nichtleitern oder Halbleitern. Bei vielen Stoffen wird diese Lücke mit steigendem Druck rasch kleiner; schließlich führt das bei Stoffen wie Jod und höheren Acenen (z. B. Pentacen) zu metallischer Leitfähigkeit. Bei Stoffen wie Germanium, Galliumarsenid oder Zinksulfid mit komplizierter Bänderstruktur kann jedoch die Lücke bei nicht sehr hohem Druck auch größer werden.

Andere Arbeiten behandeln das Verhalten von Farbzentren in Alkalimetallhalogeniden^[9,11], Umwandlungen von der Konfiguration $4f^n$ zu $4f^{n-1}5d$ in Ionen der Lanthanoide^[14], Anregungen zwischen den 3d-Konfigurationen in Übergangsmetall-Ionen^[9-13], Anregungen von π - zu π^* -Zuständen in aromatischen Kohlenwasserstoffen und verwandten heterocyclischen Verbindungen^[9,11], aromatische Liganden in Übergangsmetallkomplexen eingeschlossen, sowie Elektronen-Donor-Acceptor-Anregungen in Molekülkomplexen und in Übergangsmetallkomplexen^[9-13]. Wir diskutieren die Typen von Anregungen eingehender, die für die Koordinationschemie von besonderem Interesse sind.

2.1. d-d-Anregungen

Die interessanten Eigenschaften der Übergangsmetall-Ionen beruhen auf der Anzahl und Anordnung von Elektronen in der partiell gefüllten d-Schale. Im freien Ion sind die fünf Orbitale entartet; in Einklang mit der Hund'schen Regel sind die Elektronen so angeordnet, daß sich im Grundzustand die größtmögliche Multiplizität ergibt. Angeregte Zustände mit teilweise oder völlig gepaarten Spins liegen in der Energie höher wegen der stärkeren interelektronischen Abstoßung, die mit der Spinpaarung einhergeht. Die interelektronische Abstoßung wird am passendsten als Funktion der Racah-Parameter B und C ausgedrückt, die wir hier als empirisch bestimmt annehmen. Wird das Ion in ein Kristallgitter oder in einen Komplex gebracht, so wird die fünffache Entartung zum Teil aufgehoben, da Orbitale verschiedener Symmetrie von den nächst benachbarten Atomen oder Ionen (den Liganden) verschieden beeinflußt werden. Zum Beispiel sind in einem oktaedrischen Komplex (sechs Nachbarn) die d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale von $e_g(\sigma)$ -Symmetrie energetisch relativ zu den d_{xy} -, d_{yz} - und d_{xz} -Orbitalen von $t_{2g}(\pi)$ -Symmetrie angehoben. Diese Aufspaltung (Δ) ist ein Maß für das Feld der Liganden. In der Sprache des MO-Modells besteht die Aufspaltung zwischen den antibindenden e_g -Orbitalen und den im wesentlichen nichtbindenden t_{2g} -Orbitalen.

In den meisten Komplexen sind die Elektronen noch in einer „high-spin“-Konfiguration („magnetisch normaler“ Zustand) angeordnet, da die Spinpaarungsabstoßung größer ist als die potentielle Energie zur Besetzung der t_{2g} -Orbitale. Ist das Ligandenfeld Δ groß genug, dann kann der Effekt der potentiellen Energie die interelektronische Abstoßung übertreffen, und es ergibt sich eine „low-spin“-Konfiguration („magnetisch anomaler“ Zustand). In „low-spin“-Systemen haben die Liganden im allgemeinen niedrig liegende leere Zustände mit π -Symmetrie, welche mit den d_π -Orbitalen des Zentralmetalls Bindungen bilden können. Diese „Rückgabe-Bindung“ („back-donation“) von Metallelektronen in Ligandenorbitale stabilisiert die d_π -Orbitale und ergibt so den großen Δ -Wert. Demnach haben die 3d-Elektronen in „low-spin“-Komplexen die Tendenz, delokalisiert zu werden. Moleküle geringer Symmetrie wie Porphyrin-Metall-Verbindungen oder Phthalocyanin-Komplexe können einen mittleren Spin oder gemischte Spinzustände aufweisen.

Bei „high-spin“-Komplexen nimmt das Ligandenfeld mit steigendem Druck zu. Ein einfaches Punktladungsmodell würde $\Delta \sim R^{-5} \sim \rho^{5/3}$ voraussagen, wobei R der Abstand zwischen Metall-Ion und Ligand ist und ρ die Dichte. Abbildung 1 vergleicht die an NiO gemessenen Δ -Werte mit der Voraussage (durchgezogene Linie) aus Dichtedaten.

Das Punktladungsmodell ist nicht geeignet, für irgend ein System Δ auch nur annähernd zu berechnen, und NiO ist bei weitem kein ionischer Kristall – daher dürfte die gezeigte mäßige Übereinstimmung zu einem großen Teil zufällig sein. Messungen an mehreren Systemen ist zu entnehmen, daß Δ im allgemeinen mit der Dichte etwas steiler ansteigt, als es das einfache Modell voraussagt. Abbildung 2 zeigt die Änderung der Racah-Parameter von MnCl_2 und MnBr_2 in Abhängigkeit vom Druck. Die deutliche Abnahme ist typisch für die meisten Komplexe. Sie hängt mit einer Ausbreitung der 3d-Orbitale mit wachsendem Druck zusammen und zunehmender Abschirmung der 3d-Elektronen voneinander durch

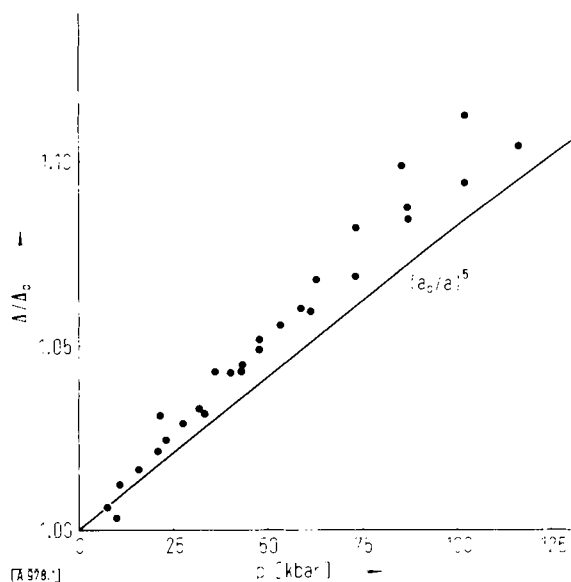


Abb. 1. Druckabhängigkeit von Δ/Δ_0 und $p^{5/3}$ bei NiO (a = Gitterkonstante).

Ligandenelektronen. Die Expansion der 3d-Orbitale spiegelt sich auch in der generell beobachteten Abnahme der Isomerieverschiebung von Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen unter Druckeinwirkung (abnehmende Abschirmung von 3s-Elektronen durch 3d-Elektronen) bei Untersuchungen der Mößbauer-Resonanz (siehe Abschnitt 3.1.).

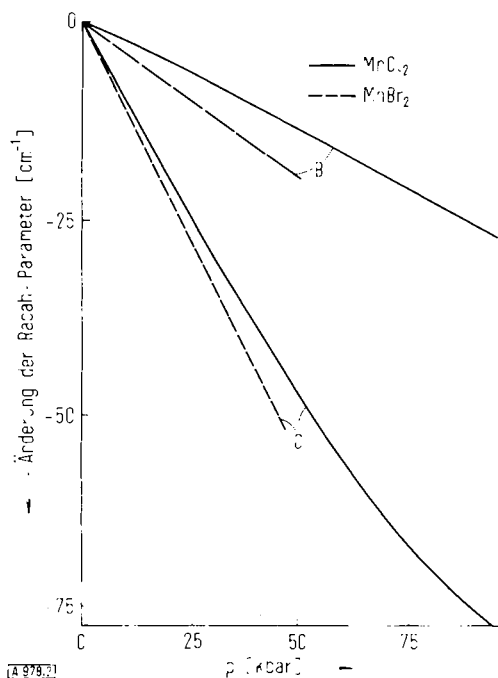


Abb. 2. Druckabhängigkeit der Racah-Parameter B und C bei MnCl_2 und MnBr_2 .

2.2. π - π^* -Anregungen

Aromatische Kohlenwasserstoffe sind durch konjugierte π -Orbitale gekennzeichnet. Im Grundzustand sind sie unpolar und nicht sehr reaktionsfähig, besonders im festen Zustand. Es gibt angeregte Zustände (π^* -Zustände), die entweder an oder

zwischen den Kohlenstoffatomen Knoten haben. Diese angeregten Zustände zeigen im allgemeinen eine größere Neigung, mit gleichartigen Molekülen Komplexe zu bilden, sind reaktiver und weisen wahrscheinlich stärkere intermolekulare Kräfte auf als der Grundzustand. Je größer das aromatische Molekül, desto kleiner die Energie der π - π^* -Anregung und desto größer die Fähigkeit zur Eigenkomplexbildung. Diese π - π^* -Anregungsenergien nehmen pro 100 kbar um 0.5–1.0 eV ab. Wie später noch erörtert wird, bedeutet das eine höhere Wahrscheinlichkeit der Mischung von π - und π^* -Orbitalen und der Besetzung der π^* -Orbitale mit Elektronen bei hohem Druck.

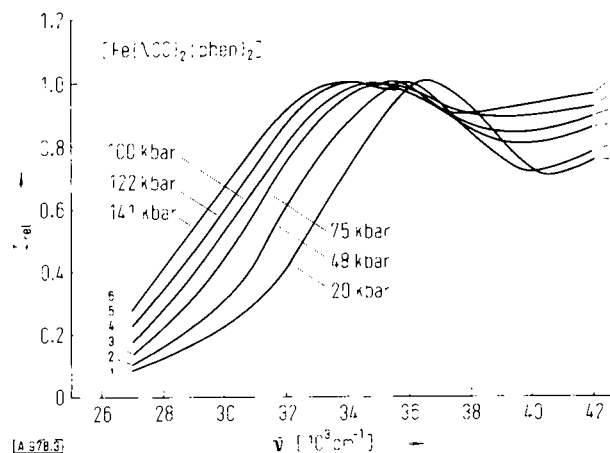


Abb. 3. Druckabhängigkeit der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung bei 1,10-Phenanthrolin.

Heterocyclische aromatische Moleküle zeigen ebenfalls π - π^* -Anregungen mit sehr ähnlichen Eigenschaften. Abbildung 3 illustriert die Verschiebung einer π - π^* -Anregung in 1,10-Phenanthrolin. Sowohl die große Rotverschiebung (zu geringerer Energie) als auch die Bandenverbreiterung sind typisch. Solche heterocyclischen Moleküle sind häufig als Liganden an einigen der interessanteren Übergangsmetallkomplexe beteiligt.

2.3. Elektronen-Donor-Acceptor-Anregungen

Eine Vielzahl von Komplexen zeigt vergleichsweise intensive, breite optische Absorptionsbanden, die einem Elektronentransfer zwischen zwei Komponenten des Komplexes entsprechen. Molekulare Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe sind in großem Umfang untersucht worden^[15, 16]. Die Anregungen tendieren bei steigendem Druck beträchtlich zu geringerer Energie^[9, 11]. Ähnliche Anregungen (von Ligand zu Metall oder von Metall zu Ligand) werden häufig an Übergangsmetallkomplexen beobachtet. Die Halogeno-Komplexe der Schwermetalle (z. B. K_2OsBr_6) zeigen ein Bandenpaar bei 16–17 und 21–22 kK, das Jørgensen^[17] einer Elektronenübertragung von Liganden zum Metall ($\pi \rightarrow t_{2g}$) zugeordnet hat. Die durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten ist. Wie aus Abbildung 4 hervorgeht, verschiebt sich die Mitte des Bandensystems bei 120 kbar um ca. 2.5 kK nach kleinerer Energie, während die Spin-Bahn-Aufspaltung um ca. 3.0 kK zunimmt. Für diese Art Anregung ist eine Rotverschiebung dieser Größe charakteristisch. Auch an tetraedrischen Kobaltkomplexen

findet man bei hohem Druck stärkere Spin-Bahn-Aufspaltung^[10, 11].

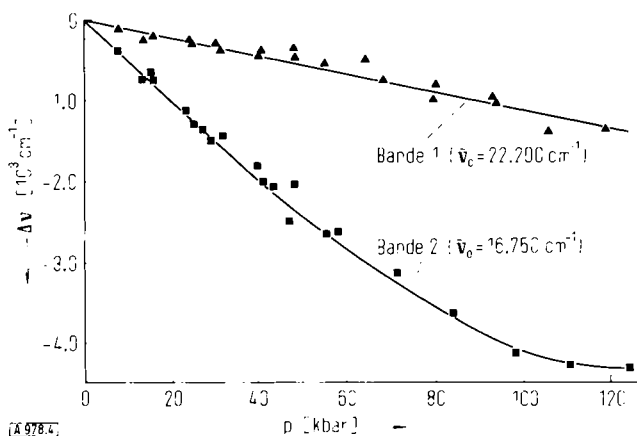


Abb. 4. Druckabhängigkeit der Lage von Charge-Transfer-Banden (K₂OsBr₆).

3. Elektronische Umwandlungen

Wie in Abschnitt 1 erwähnt, können die in Abschnitt 2 diskutierten relativen Verschiebungen der Energieniveaus zu einem neuen Grundzustand eines Systems führen oder zu einem Grundzustand, dessen Eigenschaften durch Konfigurationswechselwirkung stark verändert sind. Zunächst seien nun einige allgemeine Merkmale dieser elektronischen Umwandlungen hervorgehoben. Sie können diskontinuierlich bei bestimmtem Druck oder in einem Druckbereich stattfinden. Sie können einfach reversibel sein, nur mit erheblicher Hysterese sich umkehren lassen oder eine neue stabile Verbindung ergeben. Diese Kennzeichen werden in einer recht ausführlichen Studie^[9, 18] erörtert, von der wir hier nur einen ganz knappen Auszug bringen können. Die verschiedenartigen Umwandlungen mögen mehr oder weniger kooperative Phänomene sein. Wenn sich ein Gitterplatz umwandelt, so kann dies eine elektrische Polarisation und/oder eine mechanische Spannung induzieren. Diese können die Umwandlung benachbarter Gitterplätze hemmen oder beschleunigen. Die kontinuierliche oder diskontinuierliche Natur der Umwandlung hängt vom Vorzeichen der Wechselwirkung und ihrer Größe relativ zur thermischen Energie (kT) ab. Hysterese bedeutet, daß eine Umwandlung durch Wechselwirkung zwischen umgewandelten Gitterplätzen „eingeschnappt“ ist.

Bei solchen Umwandlungen findet ein termischer Elektronenübergang von einem Orbitaltyp zu einem anderen oder von einer Mischung von Orbitalen zu einer anderen statt. Im typischen Fall verwenden wir jedoch die optische Absorption, um die relativen Energieverschiebungen der Orbitale zu messen, die schließlich zu der Umwandlung führen. Die Energien optischer und thermischer Übergänge zwischen denselben Elektronenzuständen unterscheiden sich aus mehreren Gründen. Einige davon werden in Abbildung 5 verdeutlicht; es handelt sich hier um ein schematisches Konfigurationskoordinaten-Diagramm. Die horizontale Achse repräsentiert eine Verschiebung der relativen Kernlagen im System, die vertikale Achse mißt die Energie.

Optische Prozesse stellen sich in einem solchen Diagramm vertikal dar, da sie, verglichen mit Kernbewegungen, schnell

verlaufen (Franck-Condon-Prinzip). Thermische Prozesse sind langsam genug, daß sie auf dem Weg des geringsten Energieaufwandes ablaufen können. Dies ist ein wichtiger Unterschied, aber es gibt noch andere, die ähnlich groß sein können. Die Konfigurationswechselwirkung, die Elektronenkonfigurationen durch teilweise Verletzung der Born-Oppenheimer-Bedingungen mit Hilfe der Spin-Bahn-Kopplung oder anderer Kopplungsmechanismen mischt, ist in Abbildung 5 ebenfalls

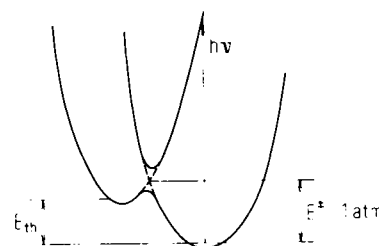


Abb. 5. Schematisches Konfigurationskoordinaten-Diagramm.

veranschaulicht. In Festkörpern von so kompliziertem Aufbau, wie er bei den meisten hier erwähnten vorliegt, gibt es fast immer eine Schwingung, die geeignet ist, Konfigurationen irgendeiner Symmetrie zu mischen. Hier nicht dargestellt ist der Einfluß der Auswahlregeln. Optische Prozesse unterliegen Paritäts- und Spin-Auswahlregeln, während auf der Zeitskala thermischer Prozesse alle Auswahlregeln gelockert sind. Schließlich ist Abbildung 5 insofern viel zu sehr vereinfacht, als nur eine Konfigurationskoordinate dargestellt ist. In Wirklichkeit ist die Anzahl solcher Koordinaten gleich der Anzahl der Normalschwingungen des Systems. Bei einem thermischen Prozeß entspricht dem Druck als konjugierte Koordinate das Volumen, hingegen können bei optischen Prozessen andere Koordinaten eine Rolle spielen.

Inwieweit kann man angesichts dieser Komplikationen die beobachteten optischen Verschiebungen zu den thermischen Umwandlungen in Beziehung bringen? Es wurde eine Beziehung angegeben^[9, 19] zwischen der Lage der optischen Bande (ν_{\max}), ihrer Halbwertsbreite ($\delta E_{1/2}$), den Kraftkonstanten in den Potentialminima im Grund- und im angeregten Zustand (ω und ω') und der thermischen Energie E_{th} . Wenn die Energien in eV ausgedrückt werden, erhält man bei 25°C

$$E_{th} = h\nu_{\max} - 3.6(\delta E_{1/2})^2 \left(\frac{\omega}{\omega'} \right)^2 \quad (1)$$

Dieses Ergebnis beruht hauptsächlich auf dem Franck-Condon-Argument. Man kann es erweitern und mehrfache Konfi-

gurationskoordinaten einführen, es ist jedoch schwierig, den Einfluß der Konfigurationswechselwirkung allgemein anzugeben. Die Rechnung hat Näherungscharakter und die Daten, an denen man sie prüfen kann, sind ungenau, aber wir werden sehen, daß man nützliche Ergebnisse damit erhält.

Wir wollen uns hier insbesondere mit elektronischen Umwandlungen in Übergangsmetallkomplexen befassen. Es erscheint jedoch sachdienlich, die anderen schon beobachteten Typen elektronischer Umwandlungen kurz zu skizzieren, um die zuerst genannten in den richtigen Zusammenhang zu stellen.

Vor mehr als zwanzig Jahren entdeckte *Bridgman*^[20] bei Cäsium ein scharfes Maximum im elektrischen Widerstand und eine diskontinuierliche Volumenänderung. *Sternheimer*^[21] zeigte, daß diese mit einem Übergang des Leitfähigkeitsbandes von s- zu d-Charakter verknüpft sind (d.h. Umwandlung 6s→5d). Vor ungefähr zehn Jahren wurde im Widerstand von Cäsium bei ca. 135 kbar ein zweites Maximum gefunden. Neue Arbeiten weisen darauf hin, daß eine Beimischung der leeren 4f- und der 5p-Orbitale der Atome zum Leitfähigkeitsband eine Rolle spielt. Umwandlungen mit wahrscheinlich ähnlichen Ursachen treten in Rubidium bei 145 und 300 kbar auf. Eine Umwandlung im metallischen Cer bei ca. 7 kbar geht auf die Anregung eines 4f-Elektrons in die 5d-Schale oder ins Leitfähigkeitsband zurück. Anomalien im Widerstand anderer Seltenerdmetalle bei höheren Drücken können ebenfalls mit 4f→5d-Umwandlungen zusammenhängen. Dies ist in Einklang mit der Verschiebung der 4f→5d-Anregung in Salzen der zweiwertigen Lanthanoide zu kleineren Energien, die in Abschnitt 2 erwähnt wurde. Erdalkalimetalle wie Calcium und Strontium zeigen bei hohem Druck Umwandlungen vom Metall zum Halbmetall (oder Halbleiter) aufgrund von Änderungen in ihrer Bänderstruktur.

Eine Vielzahl verschiedener Nichtleiter-Metall-Umwandlungen ist beobachtet worden. In Molekulkristallen wie Jod oder Pentacen nimmt die Breite der verbotenen Zone mit wachsendem Druck stetig ab, und es kommt zu metallischer Leitfähigkeit, ohne daß eine Diskontinuität im Widerstand oder der Struktur aufträte. Silicium, Germanium sowie verwandte Verbindungen erfahren eine Strukturumwandlung erster Ordnung, die sie in Metalle wie Zinn transformiert. Einige halbleitende Oxide machen ohne Strukturänderung eine diskontinuierliche Umwandlung in einen metallischen Zustand durch. Die Arbeiten von *McWhan* et al.^[22-24] über diese Verbindungen waren in hohem Maße lehrreich. Insbesondere haben sie die gleichen Auswirkungen einer Änderung der chemischen Zusammensetzung und einer Druckerhöhung aufgezeigt. *Jayaraman* et al.^[25,26] konnten zeigen, daß sich Samariumchalkogenide vom Halbleiter zum Metall umwandeln, wobei ein Elektron von den 4f-Orbitalen ins Leitungsband angeregt wird.

Umwandlungen mit chemischen Folgeerscheinungen sind an bestimmten aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexen beobachtet worden. In Abschnitt 2.2 wurde darauf hingewiesen, daß die π - π^* -Anregungen dieser Kohlenwasserstoffe sowie die D-A-Anregungen der Komplexe mit steigendem Druck in ihrer Energie rasch abnehmen. Liegt der angeregte Zustand bei 1 atm nicht bei zu hoher Energie, so kann er bei hohem Druck besetzt werden; daraus folgt eine geänderte intermolekulare Wechselwirkung und Reaktivität. Es ist bekannt, daß Pentacen bei hohem Druck einen neuen Polymerentyp bildet^[9,27]. Die Komplexe

von Perylen ($C_{20}H_{12}$) und Pyren ($C_{16}H_{10}$) mit Jod reagieren ebenfalls^[9,28]. Hierbei tritt das Jod nicht ins Produkt ein, obgleich seine Anwesenheit notwendig ist, um den Kohlenwasserstoff in eine reaktionsfähige Form zu bringen. Die Strukturen der Produkte sind ziemlich vollständig aufgeklärt worden. Perylen bildet eine neue Art von Schicht-Dimerem, während aus Pyren ein ähnliches Tetrameres entsteht. Derartige reaktive elektronische Umwandlungen könnten für die organische Festkörperchemie von erheblicher Tragweite sein.

3.1. Übergangsmetallkomplexe

Mit diesen Vorkenntnissen wenden wir uns jetzt Änderungen des Spinzustandes und der Oxidationsstufe von Übergangsmetallkomplexen zu. Im Vordergrund der Betrachtung stehen Komplexe des Eisens. Eisen interessiert nicht nur in Chemie und Physik, sondern auch in Biologie und Geophysik; außerdem haben wir zusätzlich zur optischen Absorption die Mößbauer-Resonanzspektroskopie zur Verfügung, um unsere Kenntnis der beteiligten Zustände zu vertiefen.

Beginnen wir mit einem kurzen Abriss der Grundbegriffe der Mößbauer-Resonanz: Unter bestimmten Bedingungen gibt im festen Zustand die Energie eines von ^{57}Fe emittierten Gammastrahls den Abstand von Energiezuständen des Kerns wieder. Diese Zustände sind durch die Wellenfunktionen der Elektronen gestört. Aus den gemessenen Störungen schließt man auf die Elektronenstruktur gerade so, wie man die kernmagnetische Resonanz nutzt. Unter dem hier behandelten Aspekt sind zwei Arten von Störung nützlich. Wellenfunktionen von Elektronen, die den Kern überlappen (s-Elektronen), beeinflussen die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand (die Isomerieverschiebung). So reflektieren Änderungen in der Isomerieverschiebung Änderungen in der Abschirmung von 3s-Elektronen durch 3d-Elektronen. Diese hängt von der Zahl der 3d-Elektronen (dem Oxidationszustand) und von der radialen Ausdehnung sowie der Form der 3d-Orbitale (dem kovalenten Bindungsanteil) ab. Ein elektrischer Feldgradient am Fe-Kern hebt die Entartung des angeregten Zustandes teilweise auf und ruft im Spektrum zwei Resonanzsignale statt nur eines hervor. Der elektrische Feldgradient kann von der Ligandenanordnung stammen (ein kleiner Effekt mit großer Reichweite) oder von der teilweise gefüllten 3d-Schale (ein großer Effekt mit geringer Reichweite). Wegen dieser Störungen ist ^{57}Fe in einem chemischen Zustand nicht in Resonanz mit ^{57}Fe in einem anderen Zustand. Bewegt man eine radioaktive Strahlungsquelle relativ zu einem Absorber, so läßt sich aufgrund der Doppler-Geschwindigkeit Resonanz herbeiführen. Man drückt die Störungsenergien durch diese Resonanzgeschwindigkeit aus.

Wir haben es hier vorwiegend mit Umwandlungen zu tun, an welchen Eisen in drei Zuständen beteiligt ist: magnetisch normales (high-spin) Eisen(II) und Eisen(III) und magnetisch anomales (low-spin) Eisen(II). Abbildung 6 zeigt typische Spektren dieser Zustände.

Das magnetisch normale Eisen(II)-Ion weist eine große positive Isomerieverschiebung IS (niedrige Elektronendichte) auf, da die sechs 3d-Elektronen die 3s-Elektronen abschirmen, und eine große Quadrupolaufspaltung QS, da das Feld der 3d-Elektronen nicht kugelsymmetrisch ist. Das magnetisch normale Eisen(III)-Ion mit fünf 3d-Elektronen hat eine kleinere Isome-

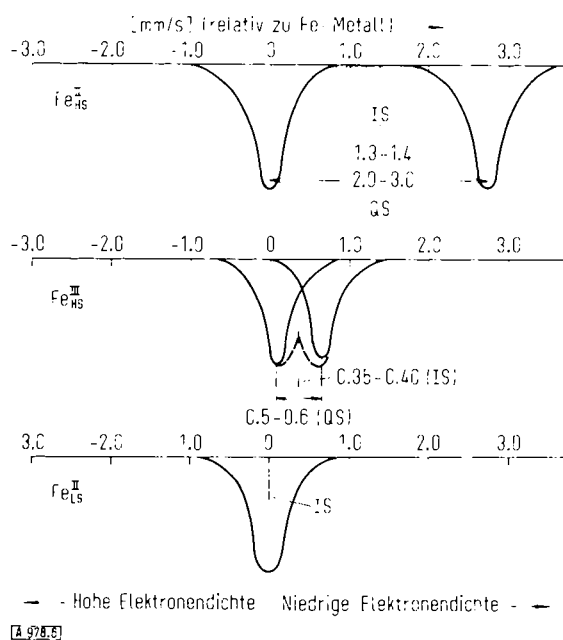


Abb. 6. Charakteristische Mößbauer-Spektren.

rierverschiebung und, da das Feld der 3d-Schale kugelsymmetrisch ist, nur eine kleine Quadrupolaufspaltung. Das magnetisch anomale Eisen(II)-Ion hat ein kugelsymmetrisches elektrisches Feld und daher eine kleine Quadrupolaufspaltung; der niedrige Betrag der Isomerieverschiebung zeigt die in Abschnitt 2.1 diskutierte Delokalisierung der 3d-Elektronen durch „Rückbindung“ an und die daher rührende hohe Elektronendichte am Ort des Kerns. Unsere Diskussion sei im wesentlichen auf drei Umwandlungen beschränkt: 1. $\text{Fe}_{\text{LS}}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}_{\text{HS}}^{\text{II}}$ („high-spin“) $\rightarrow \text{Fe}_{\text{LS}}^{\text{II}}$ („low-spin“); 2. $\text{Fe}_{\text{LS}}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}_{\text{HS}}^{\text{II}}$; 3. $\text{Fe}_{\text{HS}}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}_{\text{LS}}^{\text{II}}$.

3.1.1. Spin-Umwandlungen

Zuerst betrachten wir die Umwandlung magnetisch normal \rightarrow magnetisch anomal. Da das Ligandenfeld mit dem Druck zunimmt (Abschnitt 2.1), ist zu erwarten, daß bei einem bestimmten Druck Δ größer werden könnte als die Spinpaarungsenergie. Ein Beispiel ist Eisen(II) in verdünnten Substitutionsmischkristallen von MnS_2 . Im isomorphen FeS_2 (Pyrit) ist Eisen bei allen Drücken magnetisch anomal. Da die Gitterkonstante von MnS_2 beträchtlich größer ist als die von FeS_2 , überrascht es nicht, daß Eisen in MnS_2 magnetisch normal ist: Man kann sich vorstellen, daß auf das Fe^{II} in MnS_2 im Verhältnis zu seiner Situation in FeS_2 ein großer negativer Druck einwirkt. Abbildung 7 zeigt die Mößbauer-Spektren als Funktion des Drucks. Bei niedrigem Druck (bis 40 kbar) sieht man nur das Spektrum von magnetisch normalem $\text{Fe}_{\text{LS}}^{\text{II}}$. Bei 65 kbar ist das Eisen jedoch zu >50% in magnetisch anomales umgewandelt: bei 138 kbar ist die Umwandlung vollständig. Der Prozeß ist mit einer gewissen Hysterese reversibel. Dies ist also eine Umwandlung von einem paramagnetischen zu einem diamagnetischen Grundzustand.

Im Falle des entgegengerichteten Überganges von $\text{Fe}_{\text{LS}}^{\text{II}}$ zu $\text{Fe}_{\text{HS}}^{\text{II}}$ bei steigendem Druck betrachten wir das Beweismaterial für diesen etwas überraschenden Vorgang an Komplexen mit 1,10-Phenanthrolin. In Tris-Komplexen ist jeder der drei phen-Liganden über zwei Stickstoffatome koordiniert, so daß sich Fe^{II} in einem annähernd oktaedrischen Feld von sechs N-Atomen befindet. Wegen Rückbindung (Abschnitt 2.1.) zu den

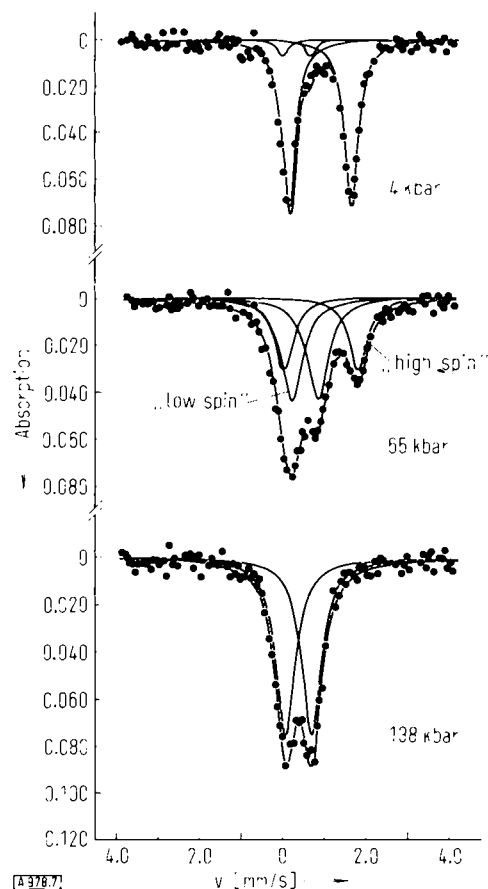


Abb. 7. Mößbauer-Spektren von Fe^{II} in MnS_2 bei 4, 65 und 138 kbar.

Liganden beträgt $\Delta = 2.0-2.5$ eV, und das Eisen ist magnetisch anomal. Abbildung 8 zeigt Mößbauer-Spektren in Abhängigkeit vom Druck. Bei niedrigem Druck beobachtet man nur magnetisch anomales Eisen. Oberhalb ≈ 40 kbar erscheint eine meßbare Menge von $\text{Fe}_{\text{LS}}^{\text{II}}$; bei 140 kbar beträgt die Umwandlung etwa 30%. Analoge Komplexe mit substituierten Phenanthrolinen können bis zu 60% Umwandlung erreichen. Der Vorgang ist mit Hysterese reversibel.

Es gibt auch Komplexe mit zwei Molekülen Phenanthrolin und zwei anderen Liganden. Diese Bis-Komplexe sind bei 1 atm im allgemeinen magnetisch normal. Bei mäßigem Druck wandeln sie sich teilweise oder gar vollständig in die magnetisch anomale Form um, aber oberhalb 40-50 kbar nimmt der Anteil an magnetisch normaler Form wieder zu^[9, 29, 30].

Die „low-spin“ \rightarrow „high-spin“-Umwandlung erscheint auf den ersten Blick sowohl aus thermodynamischen als auch aus elektronischen Gründen paradox. Es ist daran zu erinnern, daß das Volumen des Systems *als Ganzes* mit steigendem Umwandlungsgrad bei konstantem T und p abnehmen muß. Diese Volumenabnahme kann mit Änderungen der intermolekularen Kräfte sowie der Bindungslängen verknüpft sein. Es ist natürlich nicht notwendig, daß irgendeine bestimmte Bindung kürzer werden muß.

Die Rückbindung, die das große Ligandenfeld bewirkt, hängt von der Verfügbarkeit der π^* -Orbitale der Liganden ab. Wie schon früher gezeigt (Abb. 3), nimmt die Energiedifferenz zwischen π - und π^* -Orbitalen mit steigendem Druck rasch ab. Kommt es in erheblichem Ausmaß zu einer Mischung zwischen π - und π^* -Orbitalen, dann werden diese für Rückbindung

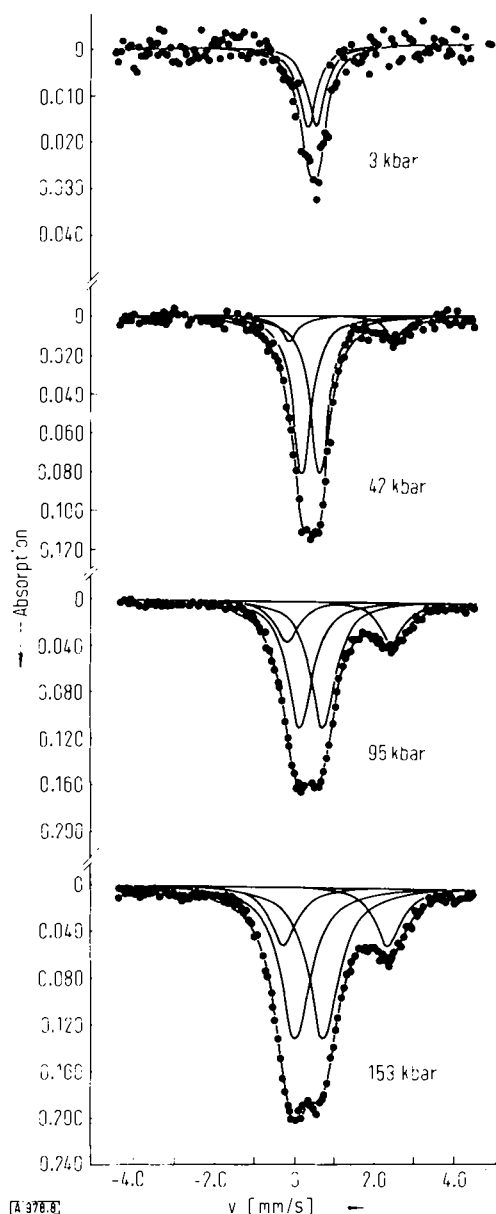


Abb. 8. Mößbauer-Spektren von Fe^{II} in $\text{Fe}(\text{phen})_3\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenem Druck.

vom Eisen her weniger verfügbar sein. In Tabelle 1 sind Ergebnisse einer Berechnung für Phenanthrolin nach Gleichung (1) zusammengestellt. Bei 1 atm ist das π -Orbital um etwa 1,35 eV stabiler. Oberhalb 50 kbar wird die Energiedifferenz so gering, daß ein erheblicher thermischer Übergang von π nach π^* und Mischung stattfinden kann, was die Rückbindung behindert. Diese Berechnung ist eine sehr grobe Näherung, aber sie zeigt, daß die Hypothese plausibel ist. Man könnte dies eine induzierte elektronische Umwandlung nennen, da eine Veränderung am Liganden die Bindung zum Eisen verändert und damit dessen Spinzustand.

Tabelle 1. Vergleich der Energien thermischer und optischer Anregungen: $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang in 1,10-Phenanthrolin.

p[kbar]	$h\nu_{\text{max}}$ [eV]	$\delta E_{1/2}$ [eV]	E_{th} [eV]
0	4,6	0,95	+1,35
50	4,45	1,05	+0,45
100	4,30	1,14	-0,40
150	4,20	1,20	0,98

Man würde erwarten, daß – bei beliebigem Druck – in einer Reihe verwandter Verbindungen die Menge an vorliegender „low-spin“-Form von der Größe des Ligandenfeldes abhängt. Δ ist für diese Komplexe schwierig direkt meßbar, aber es ist gezeigt worden^[31], daß eine gute Korrelation zwischen der Isomerieverschiebung von Fe^{II} und Δ besteht: je kleiner die Isomerieverschiebung (d.h., je stärker die Rückbindung), desto größer ist Δ . Abbildung 9 sind für eine Reihe substituierter Phenanthrolin-Komplexe bei 100 kbar die relativen Mengen von magnetisch normalem und anomalem Fe^{II} zu entnehmen. Der Zusammenhang mit der Isomerieverschiebung von Fe^{II} ist offensichtlich sehr gut erfüllt.

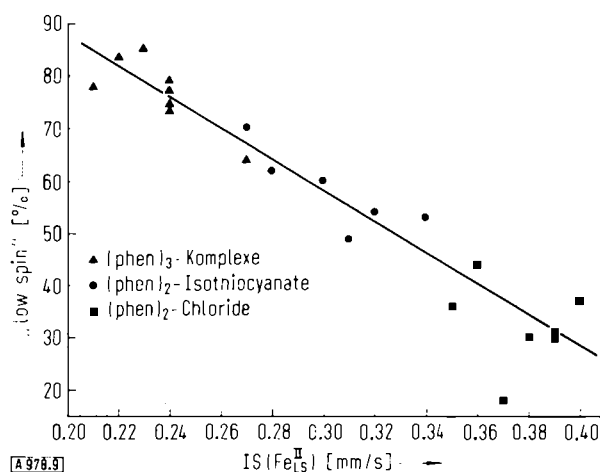


Abb. 9. Anteil an „low-spin“- Fe^{II} und Isomerieverschiebung von „low-spin“- Fe^{II} bei Phenanthrolin-Komplexen.

Eine Zunahme der Spinmultiplizität mit dem Druck ist auch an anderen Eisenverbindungen gefunden worden. Die „Ferrocyanide“ (Hexacyanoferrate(II)) sind „low-spin“-Verbindungen mit relativ großen Ligandenfeldern. Bei Raumtemperatur bleiben sie bis mindestens 200 kbar magnetisch anomal. Bei 110 °C und 150 kbar jedoch weist $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 65% „high-spin“-Eisen(II) auf und $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ etwa 18–20%. Das isomorphe $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ zeigt keine Umwandlung, auch die Natrium- und Kalium-Salze nicht, die eine geringfügig abweichende Struktur haben. Bei 150 °C und 150 kbar zeigt auch das Zink-Salz etwa 25% Umwandlung, die Natrium- und Kalium-Salze spurenweise. Offenbar treten in diesen Verbindungen auch Elektronen vom Kation mit den Ligandenorbitalen in Wechselwirkung.

Bei einigen substituierten Eisen(II)-Phthalocyaninen findet man ebenfalls eine Erhöhung des Spinzustandes mit dem Druck^[9,32]. Dieses ebene Molekül weist vier durch Stickstoffatome verbrückte Pyrrolringe auf, das Eisen sitzt an einem Platz mit D_{4h} -Symmetrie. Das Eisen befindet sich in einem mittleren Spinzustand ($S = 1$). Koordiniert man Pyridin- oder Picolin-Moleküle axial an das Eisen, so ergibt sich „low-spin“-Eisen(II) ($S = 0$), primär wegen der Rückbindung zu den Stickstoffatomen der axialen Liganden. Bei hohem Druck beobachtet man eine teilweise Umwandlung von „low-spin“- zu „intermediate-spin“-Eisen, da die Rückbindung schwächer wird.

3.1.2. Reduktion von Eisen(III) und Kupfer(II)

Die dritte hier interessierende elektronische Umwandlung ist die Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} unter Druck. Neuere Untersu-

chungen an Cu^{II} sollen ebenfalls gestreift werden. Wiederum gelten als die wichtigsten Belege die Mößbauer-Spektren. In Abbildung 10 ist ein Fe^{III} -Spektrum bei niedrigem Druck, das kontinuierliche Anwachsen der Menge an Fe^{II} s mit dem Druck und der umgekehrte Vorgang (mit Hysterese) beim Entspannen wiedergegeben. Die Reduktion kommt durch Transfer eines Ligandenelektrons (wahrscheinlich von einem nichtbindenden Orbital) zum 3d-Orbital des Metalls zustande. Das Elektron und das Loch am Liganden bleiben wahrscheinlich eng assoziiert. Es sollte eine Beziehung geben zwischen dem Ausmaß der Reduktion (d.h., dem Bruchteil an noch vorhandenen Eisen(III)-Gitterplätzen) und der Fläche unter einer Charge-Transfer-Bande Ligand \rightarrow Metall im optischen Spektrum. Abbildung 11 zeigt eine solche Beziehung für zwei Hydroxamat-Eisen-Komplexe (AHA = Acetohydroxamsäure, SHA = Salicylohydroxamsäure) und ein Protein (FA = Ferri-chrom A), das über drei Hydroxamat-Gruppen komplex an Fe^{III} gebunden ist. Die durchgezogene Linie bezeichnet den Umwandlungsgrad, den man aus Mößbauer-Messungen erhält, während die Punkte die relative Fläche unter der optischen Absorptionsbande repräsentieren. Die Übereinstimmung ist gut.

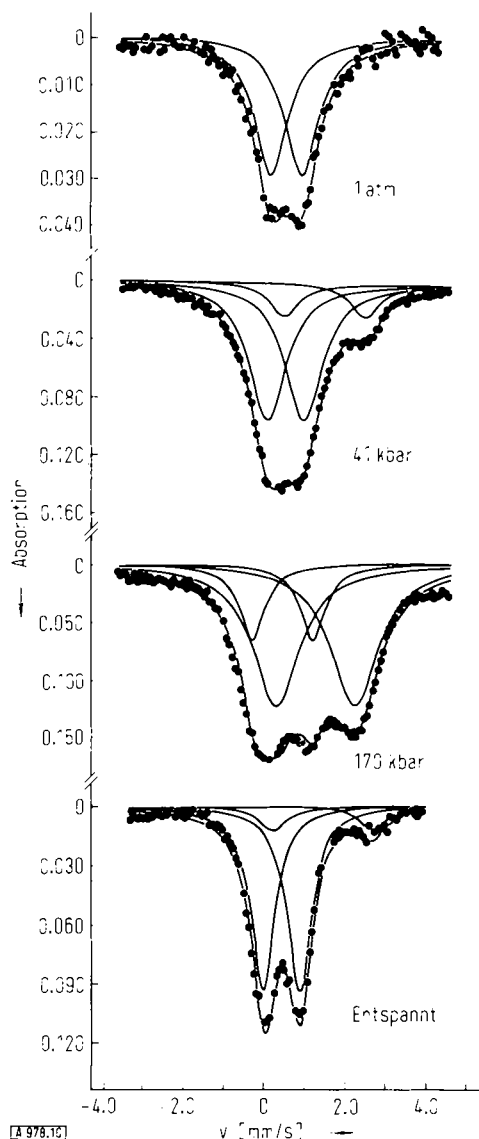


Abb. 10. Mößbauer-Spektren von Tris(2,4-pentandionato)eisen(III) bei verschiedenem Druck.

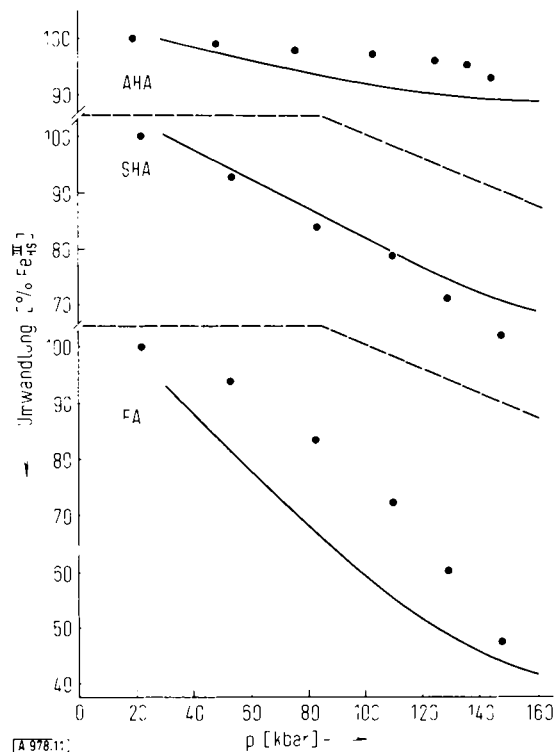


Abb. 11. Vergleich der Umwandlungsgrade von Fe^{III} zu Fe^{II} aus optischen (•) und Mößbauer-Daten (-).

Man kann annehmen, daß in einer Reihe verwandter Verbindungen der Umwandlungsgrad mit der Fähigkeit der Liganden zusammenhängt, Elektronen zu liefern. Geprüft wurde diese Annahme an den in Tabelle 2 aufgeführten Chelaten von

Tabelle 2. Tris(β -diketonato)eisen(III)-Komplexe.

Ligand	$\left[\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}^2 \quad \text{R}^3 \end{array} \right]_3$		
	R^1	R^2	R^3
(1)	CH_3	H	CH_3
(2)	C_6H_5	H	C_6H_5
(3)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
(4)	C_6H_5	H	CH_3
(5)	CF_3	H	CH_3
(6)	CF_3	H	2-Furyl
(7)	CF_3	H	2-Thienyl
(8)	CF_3	H	C_6H_5
(9)	CH_3	CH_3	CH_3
(10)	CH_3	C_6H_5	CH_3
(11)	CH_3	NO_2	CH_3
(12)	CH_3	C_2H_5	CH_3

β -Diketonen^[9, 33]. Bei 1 atm ist der relative Donorcharakter der Liganden an solchen Parametern wie der Säuredissoziationskonstante, der Hammett-Konstante σ , dem Auftrittspotential aus der Massenspektroskopie oder dem Halbwellenpotential aus der Polarographie meßbar. Am Festkörper unter Druck kann man diese Messungen nicht ausführen. Die genannten Größen lassen sich jedoch gut mit der Isomeriever-schiebung von Eisen(III) korrelieren: eine kleinere Isomeriever-schiebung entspricht besserer Donorfähigkeit. Mit steigendem Druck nähert sich die Energie der nichtbindenden Orbitale der Liganden derjenigen der 3d-Orbitale des Zentralmetalls,

daher nimmt die Reduktion im allgemeinen mit dem Druck zu. Diese Tendenz wird verstärkt in Systemen, bei denen die Isomerieverschiebung mit wachsendem Druck abnimmt (die relative Donorfähigkeit zunimmt) und abgeschwächt, wo die Isomerieverschiebung zunimmt (die relative Donorfähigkeit abnimmt). In Abbildung 12 ist gezeigt, wie sich der Umwandlungsgrad bei der Reihe von Verbindungen aus Tabelle 2 zwischen 60 und 160 kbar ändert; diese Änderung (ΔU) ist gegen die Differenz der Isomerieverschiebungen bei diesen beiden Drücken aufgetragen. Die erwartete Beziehung stimmt sehr gut.

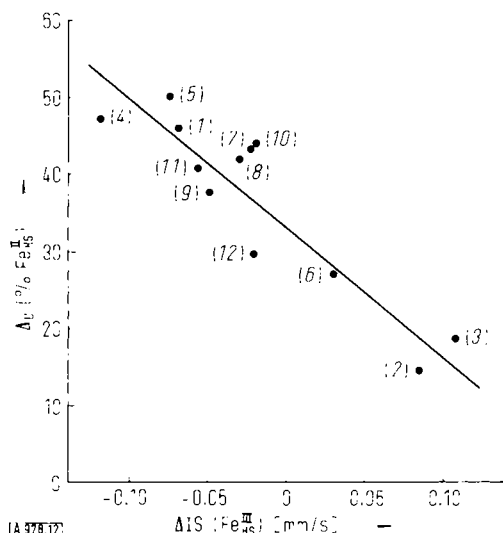


Abb. 12. Änderung des Umwandlungsgrades von Fe^{III} zu Fe^{II} und Änderung der Isomerieverschiebung zwischen 60 und 160 kbar.

Wir können auch Gleichung (1) benutzen, um Lage und Halbwertsbreite der Charge-Transfer-Bande mit der Reduktion von Fe^{III} zu verknüpfen. Tabelle 3 zeigt für drei Eisen(III)-hydroxamate und das verwandte Protein Ferrichrom A den Druck, bei dem 10% Reduktion stattfindet, die Lage und die Halbwertsbreite der Elektronenübertragungsbande sowie das Resultat für E_{th} (unter der Annahme $\omega = \omega'$). Erwartungsgemäß ist innerhalb der Genauigkeit der Daten und der Rechnung $E_{\text{th}} \approx 0$.

Tabelle 3. Optische und thermische Anregung: Ladungsübergang Ligand \rightarrow Metall in Eisen(III)-hydroxamaten und Ferrichrom A (10% Reduktion von Fe^{III}).

Ligand	p [kbar]	$h\nu_{\text{max}}$ [eV]	$\delta E_{1/2}$ [eV]	E_{th} [eV]
AHA	125	2.80	0.90	+0.11
BHA	105	2.70	0.875	-0.06
SHA	70	2.54	0.84	-0.02
FA	37	2.65	0.835	+0.11

Aus einer neuen Untersuchung^[34] an Komplexen von Cu^{II} mit organischen Liganden geht hervor, daß auch in diesen Verbindungen das Zentralmetall bei hohem Druck reduziert wird. Cu^{II} hat neun 3d-Elektronen, Cu^{I} zehn. Aufgrund der gefüllten 3d-Schale zeigt Cu^{I} keinerlei d-d-Anregungen. Wie in Abbildung 13 an $\text{Cu}(\text{dte})_2$ ($\text{dte} = \text{Diäthylthiocarbamat}$) demonstriert, gibt sich die Umwandlung zu erkennen durch eine Abnahme in der integrierten Intensität der Charge-Transfer-Bande $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ligand}$ (b) und das Anwachsen einer neuen

Bande (c) bei niedrigerer Energie; die Bande (c) erscheint in einem Bereich, der für Ladungsübertragungsbanden von Kupfer(I) typisch ist. Darüber hinaus nimmt auch die d-d-Anregung (a) bei ca. 16 kK - wie erwartet - an Intensität ab.

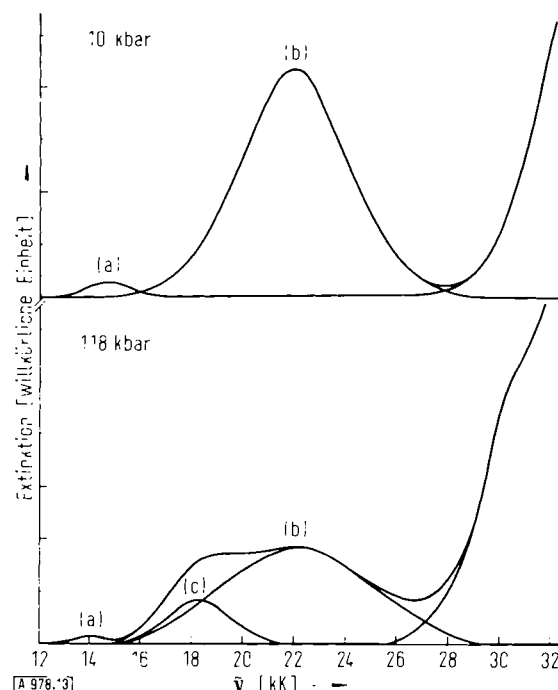


Abb. 13. Optisches Spektrum von $\text{Cu}(\text{dte})_2$ bei verschiedenem Druck.

Porphyrin-Eisen(III)-Verbindungen sind als Modelle für Hämoglobin eingehend untersucht worden, obwohl sie dazu nur begrenzt geeignet sind, weil sich das Eisen in Hämoglobin offenbar im zweiwertigen Zustand befindet. Porphyrine sind planare Liganden mit vier durch Methin-Gruppen verbundenen Pyrroleinheiten, welche an der Peripherie verschiedene Substituenten tragen. In Hämin bzw. Hämatin ist ein Cl^- bzw. ein OH^- axial an das Eisen koordiniert, das etwa 0.5 \AA aus der Ligandenebene herausragt und magnetisch normal ist. Mit Eisen in der Ringebene wäre der „high-spin“-Zustand sehr unwahrscheinlich. Im Imidazol-Protohäm sind zwei Imidazolmoleküle axial an das Eisen koordiniert; dieses befindet sich in der Ringebene und ist magnetisch anomal. Natürlich ist es eine wohl zu grobe Vereinfachung, bei so komplizierten Bindungsverhältnissen von bestimmten Spin- und Oxidationszuständen des Eisens zu reden.

Unter Druck wird das dreiwertige Eisen in diesen drei Verbindungen reduziert^[9]. Bei relativ hohem Druck befindet sich anscheinend in allen drei Fällen das so entstandene zweiwertige Eisen in einem mittleren Spinzustand. Beim Imidazol-Protohäm wird die Zunahme in der Multiplizität durch verminderte Rückbindung zu den Imidazol-Liganden verursacht. Bei Hämin und Hämatin geht die Spinabnahme offenbar darauf zurück, daß der Druck das Eisen weiter in die Molekülebene zwingt. Mit dieser Erklärung stimmt die beobachtete große Zunahme der Fe^{III} -Quadrupolaufspaltung überein.

Diese Reduktionen sind Beispiele für elektronische Umwandlungen, die sich durch die Verschiebung der Energieniveaus eines Komplexbausteins (des Liganden) relativ zu denen eines anderen Bausteins (des Metalls) ergeben.

4. Zusammenfassung

Dieser Fortschrittsbericht sollte aufzeigen, daß Druck einen sehr deutlichen Einfluß auf die relative Energie von Elektronenorbitalen ausübt. Unter vielen verschiedenen Bedingungen genügt die relative Energieänderung, um einen neuen oder stark modifizierten Grundzustand herzustellen. Diese elektronischen Umwandlungen finden in vielen verschiedenen Stoffen statt; wir haben hier das Schwergewicht auf Änderungen in der Koordinationschemie von Übergangsmetall-Ionen gelegt. Hoffentlich ist dieser kurze Beitrag für viele ein Hinweis darauf, wie nützlich der Druck als Hilfsmittel zur Untersuchung der Elektronenstruktur der Materie doch sein kann.

Die Unterstützung unserer Arbeiten durch die U. S. Atomic Energy Commission wird dankbar anerkannt.

Eingegangen am 27. Februar 1973 [A 978]
Übersetzt von Dr. Gerhard Herzog, Regensburg

- [1] P. W. Bridgman: Physics of High Pressure. G. Bell and Sons, London 1949.
- [2] E. U. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 944 (1966).
- [3] J. Jones, Advan. Magn. Resonance 6, 73 (1973).
- [4] O. E. Weigang, Jr. u. W. W. Robertson, High Pressure Phys. Chem. 1, 177 (1963).
- [5] K. E. Weale: Chemical Reactions at High Pressures. Spon. Ltd., London 1972.
- [6] C. A. Eckert, Annu. Rev. Phys. Chem. 23, 239 (1972).
- [7] R. J. Wentorf, Jr.: Modern Very High Pressure Techniques. Butterworths, London 1962.
- [8] C. C. Bradley: High Pressure Methods in Solid State Research. Butterworths, London 1969.

- [9] H. G. Drickamer u. C. W. Frank: Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids. Chapman and Hall, London 1973.
- [10] H. G. Drickamer in W. Paul u. D. Wüschauer: Solids Under Pressure. McGraw-Hill, New York 1963.
- [11] H. G. Drickamer, Solid State Phys. 17, 1 (1965).
- [12] H. G. Drickamer u. J. C. Zahner, Advan. Chem. Phys. 4, 161 (1962).
- [13] H. G. Drickamer u. C. W. Frank, Annu. Rev. Phys. Chem. 23, 39 (1972).
- [14] P. J. Wang u. H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. 58, 4444 (1973).
- [15] R. S. Mulliken u. W. B. Person: Molecular Complexes. Wiley, New York 1969.
- [16] R. Foster: Organic Charge Transfer Complexes. Academic Press, London 1969.
- [17] C. K. Jorgensen, Mol. Phys. 2, 309 (1959).
- [18] C. P. Slichter u. H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. 56, 2142 (1972).
- [19] H. G. Drickamer, C. W. Frank u. C. P. Slichter, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 69, 933 (1972).
- [20] P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 76, 55 (1948).
- [21] R. Sternheimer, Phys. Rev. 78, 235 (1950).
- [22] D. B. McWhan, T. M. Rice u. J. Remeika, Phys. Rev. Lett. 23, 1384 (1969).
- [23] D. B. McWhan u. J. Remeika, Phys. Rev. B2, 3734 (1970).
- [24] A. Jayaraman, D. B. McWhan, J. Remeika u. P. D. Dernier, Phys. Rev. B2, 3751 (1970).
- [25] A. Jayaraman, V. Narayanamurti, E. Bucher u. R. G. Maines, Phys. Rev. Lett. 25, 368, 1430 (1970).
- [26] A. Chatterjee, A. K. Singh u. A. Jayaraman, Phys. Rev. B6, 2285 (1972).
- [27] V. C. Bastron u. H. G. Drickamer, J. Solid State Chem. 3, 550 (1971).
- [28] M. I. Kuhlman u. H. G. Drickamer, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8325 (1972).
- [29] D. C. Fisher u. H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. 54, 4825 (1971).
- [30] C. B. Barger u. H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. 55, 3471 (1971).
- [31] N. E. Erickson in R. F. Gould: Mössbauer Effect and Its Application in Chemistry. Amer. Chem. Soc., Washington 1967.
- [32] D. C. Grenoble u. H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. 55, 1624 (1971).
- [33] C. W. Frank u. H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. 56, 3551 (1972).
- [34] P. J. Wang u. H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. 59, 713 (1973).