

Mössbauer-Effekt-Untersuchungen an Eisen(II)-bis(α -Diimin)-Komplexen

E. KÖNIG *, S. HÜFNER, E. STEICHELE **,

Institute für Technische Physik und Technische Kernphysik, Technische Hochschule Darmstadt
und K. MADEJA,

Institut für Anorganische Chemie, Universität Greifswald

(Z. Naturforsch. 22 a, 1543—1550 [1967]; eingegangen am 7. Juni 1967)

Fe^{57} Mössbauer spectra have been obtained on twenty-one iron(II)-bis(α -diimine) complexes. The high-spin compounds differ from the low-spin compounds by significantly higher values of the isomer shift δ and of the quadrupole splitting ΔE_Q . A recalibration of the total s-electron density is employed to determine 4s populations between 0.19 and 0.27. The order of decreasing values of δ corresponds to the nephelauxetic series, suggesting considerable back-bonding in the spin-paired configuration. The temperature dependence of ΔE_Q is used to estimate values of the axial field splitting Δ_{axial} . Six-coordinated iron(II) compounds having a triplet ground state are characterized by values of δ between 0.30 and 0.40 mm/sec, and ΔE_Q between 0.18 and 0.32 mm/sec. A tentative explanation for the small ΔE_Q is proposed.

Auf Grund der Ligandenfeldtheorie ist der Grundzustand oktaedrischer Komplexverbindungen der Übergangsmetalle der Konfigurationen d^4 , d^5 , d^6 und d^7 von den Relativwerten der mittleren Spinpaarungsenergie Π und des Feldparameters $\Delta = 10 Dq$ abhängig¹. Verbindungen des Eisen(II) (Konfiguration $3d^6$) haben demnach einen 5T_2 Grundzustand, wenn $\Delta < \Pi$ ist (schwaches Ligandenfeld), und einen 1A_1 Grundzustand, wenn $\Delta > \Pi$ ist (starkes Ligandenfeld). Sind hingegen Δ und Π von gleicher Größenordnung, so kann die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen so klein werden, daß bei höheren Temperaturen beide Zustände thermisch besetzt werden. Bei solchen Verbindungen tritt mit steigender Temperatur ein Übergang von einem 1A_1 - zu einem 5T_2 -Grundzustand auf. Die Stabilisierung eines Triplett-Grundzustandes ist schließlich denkbar, wenn die oktaedrische Symmetrie der Ligandenanordnung genügend stark gestört ist.

Wir haben gezeigt^{2–4}, daß innerhalb der Reihe der Eisen(II)-bis(1,10-phenanthrolin)-Komplexe $[\text{Fe phen}_2 \text{X}_2]$ alle vier Verbindungstypen durch

Variation der Liganden X erhalten werden können:

- (a) magnetisch normale ('high-spin')-Verbindungen mit einem 5T_2 -Grundzustand⁵, wenn $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{N}_3, \text{OCN}, \text{HCOO}, \text{CH}_3\text{COO}$ ^{2, 6, 7}. Die magnetischen Suszeptibilitäten folgen zwischen 77 und 440 °K dem CURIE-WEISSSEN Gesetz mit kleinen Werten der WEISSSEN Konstanten Θ ($\Theta = -10$ bis $+9^\circ$), die magnetischen Momente μ_{eff} weisen bei 293 °K Werte zwischen 5,0 und 5,3 μ_B auf^{2, 8};
- (b) magnetisch anomale ('low-spin')-Verbindungen mit einem 1A_1 -Grundzustand⁵, wenn $\text{X} = \text{CN}, \text{CNO}, \text{NO}_2$. Die Verbindungen sind praktisch⁹ diamagnetisch^{2, 10, 11};
- (c) Verbindungen, bei denen bei einer Temperatur T_c ein Übergang zwischen einem 1A_1 - und einem 5T_2 -Grundzustand⁵ erfolgt, wenn $\text{X} = \text{NCS}, \text{NCSe}$. Die Werte von μ_{eff} nähern sich bei hohen Temperaturen denen des Typs (a), während die Verbindungen bei tiefen Temperaturen in Annäherung an den Typ (b) praktisch diamagnetisch sind^{12, 3}. Der Übergang

* Gast am Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt, Mai—Oktober 1965. Gegenwärtige Anschrift: Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

** Gegenwärtige Anschrift: Physik-Department der Technischen Hochschule München.

¹ C. K. JØRGENSEN, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon Press, Oxford and New York 1962.

² K. MADEJA u. E. KÖNIG, J. Inorg. Nucl. Chem. **25**, 377 [1963].

³ E. KÖNIG u. K. MADEJA, Inorg. Chem. **6**, 48 [1967].

⁴ E. KÖNIG u. K. MADEJA, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4528 [1966].

⁵ In der Näherung oktaedrischer Symmetrie.

⁶ F. BASOLO u. F. P. DWYER, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1454 [1954].

⁷ W. A. BAKER, JR. u. H. M. BOBONICH, Inorg. Chem. **2**, 1971 [1963].

⁸ E. KÖNIG, A. S. CHAKRAVARTY u. K. MADEJA, Theoret. Chim. Acta, im Druck.

⁹ Die beobachteten Momentwerte, die durchweg kleiner als 1,0 μ_B sind, werden auf temperatur-unabhängigen Paramagnetismus zurückgeführt.

¹⁰ W. BECK u. E. SCHUERER, Chem. Ber. **95**, 3048 [1962].

¹¹ K. MADEJA, Chem. Zvesti **19**, 186 [1965].

¹² E. KÖNIG u. K. MADEJA, Chem. Commun. **1966**, 61.



hat kooperativen Charakter und ist mit Änderungen der Metall-Ligand-Bindung sowie der Elektronenverteilung an den Liganden verbunden¹³.

- (d) Verbindungen mit einem Triplet-Grundzustand, wenn $X = \frac{1}{2}$ ox, $\frac{1}{2}$ mal, F (ox = Oxalat, mal = Malonat). Die magnetischen Suszeptibilitäten folgen zwischen 77 und 300 °K dem CURIE-WEISS-schen Gesetz mit kleinen Werten von Θ ($\Theta = -12$ bis -20°) und μ_{eff} -Werten zwischen 3,8 und 4,0 μ_B bei 293 °K⁴.

Untersuchungen des MöSSBAUER-Effektes haben ergeben^{14–16}, daß sich high-spin- und low-spin-Eisen(II)-Komplexe sowohl hinsichtlich der Isomerieverziehung δ als auch hinsichtlich der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q in charakteristischer Weise unterscheiden. Diese Verschiedenheiten wurden von mehreren Autoren^{17–19} auf die unterschiedliche Elektronenstruktur zurückgeführt. Die Verbindungsreihe $[\text{Fe phen}_2 X_2]$ und insbesondere die in zwei von der Temperatur abhängigen Grundzuständen vorkommenden Verbindungen mit $X = \text{NCS}$, NCSe bieten die Möglichkeit, diese Vorstellungen durch Vergleich der MöSSBAUER-Spektren zu prüfen.

Wir berichten daher im folgenden über Untersuchungen des MöSSBAUER-Effektes an den Komplexen $[\text{Fe phen}_2 X_2]$ als auch an einigen Vertretern der analogen Verbindungsreihen $[\text{Fe}(4,7\text{-dmph})_2 X_2]$ und $[\text{Fe dip}_2 X_2]$. Dabei bedeuten 4,7-dmph = 4,7-Dimethyl-1,10-phenanthrolin und dip = 2,2'-Dipyridyl.

Experimentelles

Die Verbindungen $[\text{Fe phen}_2 X_2]$, $X = \text{Cl}$, Br, N₃, OCN, HCOO, CH₃COO, NCS und NCSe wurden durch Umsetzung der entsprechenden $[\text{Fe py}_4 X_2]$ -Komplexe mit 1,10-Phenanthrolin in absolutem Pyridin dargestellt²⁰. Die analoge Reaktion mit 2,2'-Dipyridyl lieferte $[\text{Fe dip}_2 \text{X py}]X$, wobei $X = \text{NCS}$, NCSe²¹. $[\text{Fe dip}_2 \text{Cl}_2]$ und $[\text{Fe dip}_2 (\text{NCS})_2]$ wurden durch Abspalten von 2,2'-Dipyridyl aus $[\text{Fe dip}_3]X_2$, $X = \text{Cl}$, NCS in siedendem Aceton hergestellt²¹. $[\text{Fe phen}_2 (\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde nach SCHILT²² erhalten, kristallisierte jedoch nach Umkristallisieren aus Alkohol mit einem Mol Kristallwasser. Zur Darstellung von

$[\text{Fe phen}_2 (\text{NO}_2)_2]$ wurde $[\text{Fe phen}_3] (\text{NO}_2)_2 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ mit kaltem, absolutem Aceton geschüttelt, wobei 1,10-Phenanthrolin abgespalten wird²³. Die Komplexe $[\text{Fe phen}_2 X_2]$, $X = \frac{1}{2}$ ox, $\frac{1}{2}$ mal, F kristallisierten ebenso wie die analogen Verbindungen mit 4,7-Dimethyl-1,10-phenanthrolin bzw. 2,2'-Dipyridyl beim Zutropfen von Aceton zu wäßrigen Lösungen der entsprechenden Triskomplexe (hergestellt aus den zugehörigen Eisen(II)-salzen und überschüssigem 1,10-Phenanthrolin, 4,7-Dimethyl-1,10-phenanthrolin bzw. 2,2'-Dipyridyl)^{21, 23}.

Die Zusammensetzung der Komplexe wurde durch Vollaralyse gesichert. Eine ausführliche Beschreibung der Darstellungsmethoden erfolgt an anderer Stelle^{21, 23}. Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen sowie der Messung magnetischer Suszeptibilitäten sind in den in der Einleitung zitierten Arbeiten^{2, 3, 4, 8, 10–13} zu finden.

Für Untersuchungen des MöSSBAUER-Effektes wurde ein Spektrometer üblicher Bauart verwendet. Die Quelle bestand aus Co⁵⁷, eingebettet in V2A-Stahl. Die Absorber hatten ein Flächengewicht zwischen 140 und 370 mg/cm². Ein elektro-mechanisches Antriebssystem bewegte die Quelle mit sinusförmiger Geschwindigkeit relativ zum stationären Absorber. Die transmittierten 14,4 keV- γ -Strahlen wurden mit einem Argon-Methanproportionalzähler gemessen. Die Signale des Einkanal-analysators wurden als Funktion der Geschwindigkeit der Quelle in einem 256- oder 400-Kanalanalysator gespeichert. Die Isomerieverzerrungen δ der Eisenkomplexe sind relativ zum Mittelpunkt des Spektrums von natürlichem Eisenmetall bei 293 °K angegeben. Wie üblich bedeutet positive Geschwindigkeit eine Bewegung der Quelle in Richtung auf den Absorber.

Ergebnisse

Die Untersuchung der MöSSBAUER-Spektren an der Verbindungsreihe $[\text{Fe phen}_2 X_2]$ ergab die in Tab. 1 angeführten Werte der Isomerieverzerrung δ und der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q . Außerdem sind in Tab. 1 die beobachteten Linienbreiten Γ angeführt. Das Spektrum der Verbindung $[\text{Fe phen}_2 (\text{NCS})_2]$ bei 293 und 77 °K ist in Abb. 1 dargestellt. Die erhaltenen Werte von δ und ΔE_Q für Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Fe}(4,7\text{-dmph})_2 X_2]$ und $[\text{Fe dip}_2 X_2]$ sowie für die zwei Verbindungen $[\text{Fe dip}_2 \text{X py}]X$, wobei py = Pyridin bedeutet, sind in Tab. 2 enthalten.

¹³ E. KÖNIG u. K. MADEJA, Spectrochim. Acta **23 A**, 45 [1967].

¹⁴ V. I. GOLDANSKII, The MöSSBAUER Effect and its Applications in Chemistry, Consultants Bureau, New York 1964.

¹⁵ E. FLUCK, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. **6**, 433 [1964].

¹⁶ P. R. BRADY, J. F. DUNCAN u. K. F. MOK, Proc. Roy. Soc. London A **287**, 343 [1965].

¹⁷ N. L. COSTA, J. DANON u. R. M. XAVIER, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1783 [1962].

¹⁸ J. DANON, J. Chem. Phys. **41**, 3378 [1964].

¹⁹ J. F. DUNCAN u. R. M. GOLING, Quart. Rev. London **19**, 36 [1965].

²⁰ K. MADEJA, W. WILKE u. S. SCHMIDT, Z. Anorg. Allg. Chem. **346**, 306 [1966].

²¹ K. MADEJA u. W. H. BÖHMER, in Vorbereitung; W. H. BÖHMER, Diplomarbeit, Greifswald 1965.

²² A. A. SCHILT, J. Am. Chem. Soc. **82**, 3000 [1960].

²³ K. MADEJA u. W. WILKE, in Vorbereitung; K. MADEJA, Habilitationsarbeit, Greifswald 1964.

Verbindung	T °K	δ mm/sec	ΔE_Q mm/sec	Γ mm/sec
a) high-spin 5T_2:				
[Fe phen ₂ Cl ₂]	293	+ 0,96 ± 0,04	3,00 ± 0,05	0,43 ± 0,03
	77	+ 0,98 ± 0,04	3,27 ± 0,05	0,50 ± 0,03
[Fe phen ₂ Br ₂]	293	+ 1,05 ± 0,05	2,94 ± 0,03	0,31 ± 0,02
	77	+ 0,78 ± 0,04	3,36 ± 0,05	0,37 ± 0,03
[Fe phen ₂ (N ₃) ₂]	293	+ 0,99 ± 0,05	2,79 ± 0,03	0,28 ± 0,02
	77	+ 0,80 ± 0,04	3,16 ± 0,05	0,37 ± 0,03
[Fe phen ₂ (OCN) ₂]	293	+ 1,06 ± 0,05	2,86 ± 0,03	0,28 ± 0,02
	77	+ 0,84 ± 0,04	3,22 ± 0,05	0,34 ± 0,03
[Fe phen ₂ (HCOO) ₂]	293	+ 1,06 ± 0,05	2,40 ± 0,03	0,32 ± 0,02
	77	+ 0,84 ± 0,04	3,09 ± 0,05	0,37 ± 0,03
[Fe phen ₂ (CH ₃ COO) ₂]	293	+ 1,09 ± 0,04	2,68 ± 0,03	0,27 ± 0,02
	77	+ 0,87 ± 0,04	3,17 ± 0,05	0,29 ± 0,03
b) low-spin 1A_1:				
[Fe phen ₂ (NO ₂) ₂]	293	+ 0,28 ± 0,04	0,38 ± 0,04	0,82 ± 0,02
	77	+ 0,25 ± 0,04	0,41 ± 0,05	0,85 ± 0,03
[Fe phen ₂ (CN) ₂] · H ₂ O	293	+ 0,20 ± 0,04	0,59 ± 0,03	0,32 ± 0,02
c) Übergang $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$:				
[Fe phen ₂ (NCS) ₂]	293	+ 0,98 ± 0,03	2,67 ± 0,03	0,40 ± 0,02
	77	+ 0,37 ± 0,05	0,34 ± 0,06	0,71 ± 0,05
[Fe phen ₂ (NCSe) ₂]	293	+ 1,01 ± 0,03	2,47 ± 0,15	0,54 ± 0,02
	77	+ 0,40 ± 0,04	0,18 ± 0,04	0,63 ± 0,03
d) Triplett-Grundzustand:				
[Fe phen ₂ ox] · 5 H ₂ O	293	+ 0,33 ± 0,05	0,21 ± 0,03	0,52 ± 0,02
[Fe phen ₂ mal] · 7 H ₂ O	293	+ 0,34 ± 0,03	0,18 ± 0,02	0,55 ± 0,02
	77	+ 0,27 ± 0,03	0,18 ± 0,05	0,61 ± 0,03
[Fe phen ₂ F ₂] · 4 H ₂ O	293	+ 0,33 ± 0,04	0,21 ± 0,02	0,57 ± 0,02
	77	+ 0,30 ± 0,04	0,16 ± 0,03	0,58 ± 0,02

Tab. 1. Isomerieverschiebung δ und Quadrupolaufspaltung ΔE_Q für Verbindungen der Reihe [Fe phen₂ X₂].

Verbindung	T °K	δ mm/sec	ΔE_Q mm/sec	Γ mm/sec
a) high-spin 5T_2:				
[Fe dip ₂ Cl ₂]	293	+ 1,01 ± 0,05	3,04 ± 0,03	0,29 ± 0,02
	77	+ 0,83 ± 0,04	3,57 ± 0,05	0,46 ± 0,03
b) low-spin 1A_1:				
[Fe dip ₂ (NCS)py]NCS	293	+ 0,36 ± 0,04	0,52 ± 0,03	0,41 ± 0,02
	77	+ 0,32 ± 0,04	0,61 ± 0,03	0,37 ± 0,02
[Fe dip ₂ (NCSe)py]NCSe	293	+ 0,35 ± 0,05	0,47 ± 0,03	0,32 ± 0,02
	77	+ 0,27 ± 0,04	0,56 ± 0,03	0,36 ± 0,02
c) Übergang $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$:				
[Fe dip ₂ (NCS) ₂]	293	+ 1,06 ± 0,04	2,18 ± 0,03	0,33 ± 0,02
	77	+ 0,36 ± 0,04	0,50 ± 0,03	0,32 ± 0,02
d) Triplett-Grundzustand:				
[Fe dip ₂ ox] · 3 H ₂ O	293	+ 0,34 ± 0,04	0,26 ± 0,03	0,55 ± 0,02
	77	+ 0,27 ± 0,04	0,26 ± 0,02	0,60 ± 0,02
[Fe dip ₂ mal] · 3 H ₂ O	293	+ 0,30 ± 0,04	0,31 ± 0,04	0,59 ± 0,02
[Fe(4,7-dmph) ₂ ox] · 4 H ₂ O	293	+ 0,36 ± 0,05	0,23 ± 0,03	0,58 ± 0,02
	77	+ 0,29 ± 0,04	0,21 ± 0,03	0,54 ± 0,02
[Fe(4,7-dmph) ₂ mal] · 7 H ₂ O	293	+ 0,33 ± 0,04	0,27 ± 0,03	0,57 ± 0,02
	77	+ 0,27 ± 0,04	0,21 ± 0,03	0,54 ± 0,02

Tab. 2. Isomerieverschiebung δ und Quadrupolaufspaltung ΔE_Q für Verbindungen der Reihen [Fe dip₂ X₂], [Fe dip₂ X py]X und [Fe(4,7-dmph)₂ X₂].

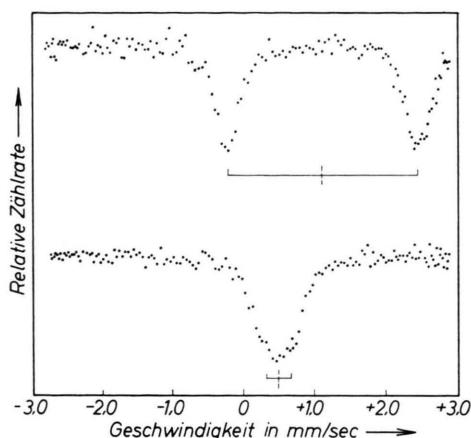


Abb. 1. Resonanzabsorption von 14,4 keV- γ -Strahlen des Fe^{57} in $[\text{Fe phen}_2(\text{NCS})_2]$. Oberes Spektrum bei 293 °K, unteres Spektrum bei 77 °K.

Diskussion

Über Untersuchungen des MössBAUER-Effektes an einigen der in Tab. 1 und 2 enthaltenen Verbindungen bei 77 °K haben kürzlich COLLINS, PETTIT und BAKER²⁴ berichtet. Die dabei für die Verbindungen $[\text{Fe phen}_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe phen}_2(\text{NCSe})_2]$ und $[\text{Fe dip}_2(\text{NCS})_2]$ angegebenen Werte von δ und ΔE_Q , die von unseren Ergebnissen stark abweichen, haben sich als unrichtig erwiesen. Bei einer Nachprüfung ihrer Messungen konnten die obigen Autoren die von uns erhaltenen Werte bestätigen²⁵.

Messungen des MössBAUER-Effektes an einigen Verbindungen der Reihe $[\text{Fe phen}_2 \text{X}_2]$ bei Zimmertemperatur sind von DUNCAN und MOK²⁶ ausgeführt worden. Die von diesen Autoren publizierten Werte von δ und ΔE_Q sind im Mittel um 0,13 bzw. 0,36 mm/sec größer als die von uns erhaltenen Ergebnisse. Da über die verwendete experimentelle Technik von den Autoren²⁶ keine Angaben gemacht wurden, kann nicht entschieden werden, worauf die Unterschiede zu unseren Messungen zurückzuführen sind.

Die Verbindung $[\text{Fe phen}_2(\text{CN})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, die sich von dem von uns verwendeten Präparat nur im Kristallwassergehalt unterscheidet, wurde von BRADY et al.¹⁶ untersucht. Bei Zimmertemperatur wurden

dabei die Werte $\delta = -0,03 \pm 0,05$ und $\Delta E_Q = (0,60 \pm 0,05)$ mm/sec gefunden, wobei im Vergleich zu $[\text{Fe phen}_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ der niedrigere Wert von δ auffällt.

(a) Isomerieverschiebung

Die Isomerieverschiebung δ lässt sich, ähnlich wie die Isotopieverschiebung optischer Linien, in erster Näherung durch²⁷

$$\delta = \frac{2}{3} \pi Z e^2 (\langle r^2 \rangle_{\text{ex}} - \langle r^2 \rangle_{\text{gr}}) [|\psi_s(0)|_a^2 - |\psi_s(0)|_e^2] \quad (1)$$

darstellen. Dabei bedeuten $\langle r^2 \rangle_{\text{ex}}$ und $\langle r^2 \rangle_{\text{gr}}$ die quadratisch gemittelten Kernradien für den angeregten Zustand und den Grundzustand des 14,4 keV γ -Überganges in Fe^{57} ; $|\psi_s(0)|_a^2$ und $|\psi_s(0)|_e^2$ sind die gesamten s-Elektronendichten am Kernort im Absorber und in der Quelle. Da nach WALKER et al.²⁸ $(\langle r^2 \rangle_{\text{ex}} - \langle r^2 \rangle_{\text{gr}}) < 0$ ist, wird mit steigender s-Elektronendichte im Absorber die Isomerieverschiebung δ stärker negativ. Den konstanten Hauptanteil der s-Elektronendichte am Kernort liefern die Elektronenpaare in den 1s-, 2s- und 3s-Zuständen. Der variable Anteil der s-Elektronendichte, der sich in der unterschiedlichen Isomerieverschiebung δ in verschiedenen Verbindungen äußert, lässt sich aus den folgenden Beiträgen zusammensetzen:

- (a) Die Elektronenkonfiguration $[\text{A}] (3d)^n$ des Eisenions beeinflusst die Dichte der s-Elektronen durch Abschirmung. Mit steigender Anzahl n der d-Elektronen nimmt die Isomerieverschiebung δ infolge abnehmender s-Elektronendichte zu.
- (b) σ -Bindung zwischen Zentralion und Liganden bedingt teilweise Besetzung des 4s-Zustandes am Zentralion durch Elektronen der Liganden. Die Isomerieverschiebung δ nimmt infolge zunehmender s-Elektronendichte ab. Die 4s-Elektronen tragen durch Änderung von Z_{eff} gleichzeitig zum nephelauxetischen Effekt²⁹ bei ('central field covalency').
- (c) σ - oder π -Bindung zwischen d-Elektronen (σ für e_g , π für t_{2g} -Elektronen) und besetzten Zuständen an den Liganden bedeutet Elektronen-

²⁴ R. L. COLLINS, R. PETTIT u. W. A. BAKER, JR., J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 1001 [1966].

²⁵ W. A. BAKER, persönliche Mitteilung.

²⁶ J. F. DUNCAN u. K. F. MOK, J. Chem. Soc. **1966**, 1493; vgl. auch R. M. GOLDING, K. F. MOK u. J. F. DUNCAN, Inorg. Chem. **5**, 774 [1966].

²⁷ P. BRIX, S. HÜFNER, P. KIENLE u. D. QUITMANN, Phys. Letters **13**, 140 [1964].

²⁸ L. R. WALKER, G. K. WERTHEIM u. V. JACCARINO, Phys. Rev. Letters **6**, 98 [1961].

²⁹ C. K. JØRGENSEN, Progr. Inorg. Chem. **4**, 73 [1962].

transfer Liganden → Zentralion. Die Isomerieverschiebung δ wird infolge von zunehmender Abschirmung der s-Elektronen im allgemeinen größer.

- (d) σ - oder π -Bindung zwischen d-Elektronen (σ für e_g , π für t_{2g} -Elektronen) und unbesetzten Zuständen an den Liganden bedeutet Elektronentransfer Zentralion → Liganden („back-bonding“). Die verringerte Abschirmung der s-Elektronen hat eine kleinere Isomerieverschiebung δ zur Folge. Die Delokalisierung von d-Elektronen trägt durch Expansion ihrer Bahnfunktionen zum nephelauxetischen Effekt²⁹ bei („restricted symmetry covalency“).

Der gemäß (b) zustandekommende Beitrag x der 4s-Elektronen zur gesamten s-Elektronendichte

$$\begin{aligned} |\psi^j(0)|^2 &= 2 \sum_{n=1}^3 |\psi_{ns}^j(0)|^2 + x |\psi_{4s}^j(0)|^2 \\ &= \varrho_0((3d)^j(4s)^x) \quad (2) \end{aligned}$$

eines Moleküls, das zur Konfiguration $(3d)^j$ des freien Ions gehört, wurde von WALKER et al.²⁸ abgeschätzt. Die Dichte abgeschlossener s-Elektronenniveaus

$$\varrho_0((3d)^j(4s)^0) = 2 \sum_{n=1}^3 |\psi_{ns}^j(0)|^2$$

wurde dabei nach WATSON^{30, 31}, die 4s-Dichte $|\psi_{4s}^j(0)|^2$ nach der FERMI-SEGRE-GOUDESMIT-Formel errechnet. Die so erhaltenen relativen Dichten $|\psi^j(0)|^2$ sind in Abb. 2 als Funktion von x dargestellt, die Ordinate muß jedoch noch mit bekannten Isomerieverschiebungen δ geeicht werden. Da F⁻ und H₂O die am wenigsten kovalenten Komplexe eines gegebenen Zentralions bilden (vielfach ist $\beta = B_{\text{komplex}}/B_{\text{ion}} \sim 1$), haben WALKER et al.²⁸ die an derartigen Verbindungen gemessenen Werte δ denen der freien Ionen gleichgesetzt. DANON³² hat jedoch darauf hingewiesen, daß diese Annahme zumindest für die Eisen(III)-Komplexe nicht zutrifft. So beobachtet man¹ für den ersten spin-verbotenen Übergang ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$, 4E bei $[\text{FeF}_6]^{3-}$ eine Energiedifferenz $\Delta E = 25\ 350 \text{ cm}^{-1}$ und bei $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ein $\Delta E = 24\ 450 \text{ cm}^{-1}$, während für das freie Fe³⁺-Ion $\Delta E({}^4G - {}^6S) = 32\ 800 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Damit sind

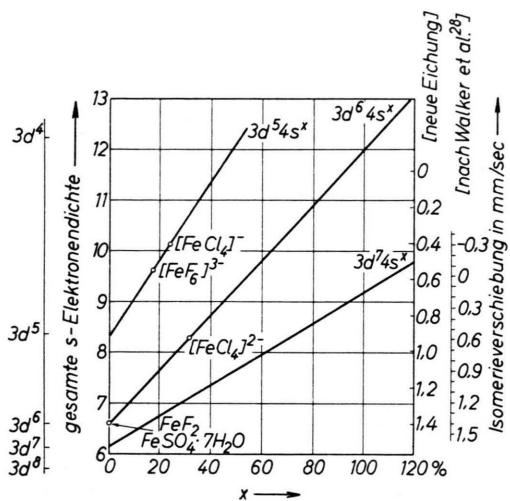


Abb. 2. Gesamte s-Elektronendichte

$$2 \sum_{n=1}^3 |\psi_{ns}(0)|^2 + x |\psi_{4s}(0)|^2 - c \quad \text{in Einheiten } a_0^{-3}$$

als Funktion des 4s-Charakters x für die Elektronenkonfigurationen $3d^54s^x$, $3d^64s^x$ und $3d^74s^x$. Die Konstante $c = 11\ 873 a_0^{-3}$. Die innere Teilung der rechten Ordinate entspricht der Umeichung, die im Text beschrieben ist.

die RACAH-Parameter B im Vergleich zum freien Ion reduziert, und man erhält $\beta = 0,77$ für $[\text{FeF}_6]^{3-}$ sowie $\beta = 0,75$ für $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Diese Werte weisen auf einen nicht vernachlässigbaren kovalenten Bindungsanteil hin. Zu ähnlichen Schlußfolgerungen gelangt man durch Vergleich mit den Ergebnissen von SCF-MO-Rechnungen. Derartige Ergebnisse wurden vor kurzem für zahlreiche Übergangsmetallkomplexe mittels einer modifizierten WOLFSBERG-HELMHOLZ-Methode³³ erhalten³⁴. Die sich ergebenden Besetzungszahlen des 4s-Orbitals sowie gemessene Isomerieverschiebungen δ für zwei Eisen(III)- sowie einen Eisen(II)-Komplex sind in Tab. 3 angeführt.

Ion	β_{35}	δ mm/sec	x		
			nach (28)	nach (34)	nach Abb. 2
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	0,77	+0,55	0,01	0,14	0,17
$[\text{FeCl}_4]^-$	0,57	+0,40	0,04	0,27	0,24
$[\text{FeCl}_4]^{2-}$		+0,93	0,19	0,27	0,31

Tab. 3. Vergleich der Isomerieverschiebung δ mit dem nephelauxetischen Parameter β_{35} und dem 4s-Charakter in $(3d)^j(4s)^x$.

³⁰ R. E. WATSON, Solid State and Molecular Theory Group, Techn. Rept. No. 12, MIT 1959.

³¹ R. E. WATSON, Phys. Rev. **119**, 1934 [1960].

³² J. DANON, 3rd Intern. Conf. Mössbauer Effect, Ithaca, New York 1963; Rev. Mod. Phys. **36**, 459 [1964].

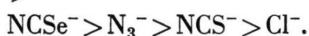
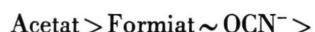
³³ M. WOLFSBERG u. L. HELMHOLZ, J. Chem. Phys. **20**, 837 [1952].

³⁴ H. BASCH, A. VISTE u. H. B. GRAY, J. Chem. Phys. **44**, 10 [1966].

Wir haben diese Werte benutzt, um eine neue Eichung des Diagramms von WALKER et al.²⁸ vorzunehmen (vgl. Abb. 2). Die sich dabei ergebenden Werte x sind in der letzten Spalte von Tab. 3 enthalten.

Abb. 2 kann benutzt werden, um aus gemessenen Isomerieverschiebungen δ den 4s-Charakter x in der Elektronenkonfiguration $(3d)^j(4s)^x$ zu bestimmen. Die δ -Werte der von uns untersuchten Eisen(II)-Komplexe vom high-spin-Typ (vgl. Tab. 1 und 2) ergeben damit Werte zwischen $x = 0,19$ und $x = 0,27$. Es wird angenommen, daß die bei dieser Betrachtungsweise vernachlässigten Beiträge (c) und (d) von geringerer Bedeutung sind.

Die enge Beziehung zwischen der gesamten s-Elektronendichte und der Kovalenz der Metall-Ligand-Bindung wird durch die Parallelität zwischen Isomerieverschiebung δ und dem nephelauxetischen Effekt veranschaulicht. DANON³² hat gezeigt, daß die Liganden von high-spin Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen bei Anordnung nach abnehmenden Werten von δ (bei Fe^{2+} : $\text{H}_2\text{O} \sim \text{Acetat} > \text{Citrat} \sim \text{PO}_4^3- > \text{OH} \sim \text{NO}_3^-$; bei Fe^{3+} : $\text{F}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$) der nephelauxetischen Serie (F^- , H_2O , Harnstoff, NH_3 , en, ox^{2-} , NCS^- , Cl^- , CN^- , Br^- , I^- , dtp^-) folgen. Ordnet man die Liganden der high-spin-Verbindungen $[\text{Fe phen}_2 \text{X}_2]$ nach abnehmenden Werten von δ (vgl. Tab. 1), so erhält man die Reihe³⁵

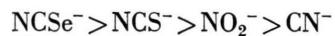


Diese Reihenfolge entspricht wiederum der nephelauxetischen Serie. Damit wird zugleich das Ergebnis von DANON erhärtet, das an einer wesentlich heterogeneren Anzahl von Verbindungen gewonnen wurde.

Das Diagramm Abb. 2 kann bei low-spin-Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexen nicht angewendet werden. Da solche Verbindungen im allgemeinen Liganden mit unbesetzten π^* -Zuständen enthalten, ist mit einem vergleichsweise hohen Beitrag (d) zu rechnen. Dabei findet man, daß bei high-spin-Eisen(II)-Verbindungen Werte von δ im Bereich von $+0,80$ bis $+1,50$ mm/sec zu beobachten sind,

³⁵ Die Isomerieverschiebung der Verbindung $[\text{Fe phen}_2 \text{Br}_2]$ fügt sich aus unbekannter Ursache dieser Reihe nicht ein. Dies könnte bei Annahme von cis-Konfiguration durch den größeren Raumbedarf zweier cis-ständiger Bromidionen und damit durch größere Fe-Br-Abstände bedingt sein.

während für low-spin-Eisen(II)-Verbindungen δ -Werte von $-0,30$ bis $+0,50$ mm/sec charakteristisch sind. Die hohe Beteiligung von Beitrag (d) kann dabei zur Aufhebung der Parallelität zwischen Isomerieverschiebung δ und dem nephelauxetischen Effekt führen³². Bei den hier untersuchten low-spin- $[\text{Fe phen}_2 \text{X}_2]$ -Verbindungen folgen die Liganden bei Anordnung nach abnehmenden Werten von δ (vgl. Tab. 1) gemäß



jedoch der nephelauxetischen Serie. Die bei dem $[\text{Fe phen}_3]^{2+}$ -Ion beobachtete Isomerieverschiebung $\delta = (+0,25 \pm 0,10)$ mm/sec¹⁶ ordnet sich dieser Reihenfolge zwanglos ein.

Der Unterschied in den Bindungsverhältnissen von high-spin- und low-spin-Eisen(II)-Verbindungen tritt besonders klar bei den Verbindungen $[\text{Fe phen}_2(\text{NCS})_2]$ (I), $[\text{Fe phen}_2(\text{NCSe})_2]$ (II) und $[\text{Fe dip}_2(\text{NCS})_2]$ (III) zutage. Diese Verbindungen gehören oberhalb der Übergangstemperatur T_c ($T_c = 174^\circ\text{K}$ bei I, $T_c = 232^\circ\text{K}$ bei II, $T_c = 215^\circ\text{K}$ bei III) zum high-spin-Typ (Grundzustand ${}^5\text{T}_2$), unterhalb T_c zum low-spin-Typ (Grundzustand ${}^1\text{A}_1$). Das MöSSBAUER-Spektrum verändert sich beim Übergang ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^1\text{A}_1$ in der erwarteten Weise (vgl. Abb. 1). Für die Änderung der Isomerieverschiebung und damit der gesamten s-Elektronendichte sind vor allem die Beiträge (b) und (d) verantwortlich zu machen. Das Vorhandensein von leeren antibindenden Ligandenzuständen ist für eine Erhöhung von (b) und (d) nicht hinreichend. Das vermögen erst die veränderte Elektronenkonfiguration des low-spin-Zustandes und die mit der Spinpaarung verbundene Verkürzung der Metall-Ligand-Abstände. Die verstärkte Kovalenz der Metall-Ligand-Bindung kann ferner entnommen werden aus (a) der im Elektronenspektrum beobachteten Verschiebung der bei $18\ 000\ \text{cm}^{-1}$ auftretenden Elektronenübergangsbande nach kleineren Wellenzahlen³, (b) der Abnahme des nephelauxetischen Parameters β ³ und (c) der Änderung des Schwingungsspektrums des Liganden, die auf eine abweichende Elektronenverteilung im ${}^1\text{A}_1$ -Zustand schließen läßt¹³.

Bei $[\text{Fe phen}_2 \text{X}_2]$ -Verbindungen, die einen Triplet-Grundzustand aufzuweisen haben, liegen die bei 293°K gemessenen Isomerieverschiebungen δ bei $0,33$ mm/sec. Wir nehmen an, daß die Ähnlich-

keit dieser δ -Werte mit denen, die bei low-spin-Verbindungen derselben Reihe beobachtet werden, auf analogen Bindungsverhältnissen beruht. Diese Annahme kann durch die Infrarotspektren der Verbindungen gestützt werden⁴. Eisen(II)-phthalocyanin ist, soweit bekannt, die einzige weitere Eisen(II)-Verbindung, bei der ein Triplett-Grundzustand anzunehmen ist³⁶, und die eingehender untersucht worden ist. Das Mössbauer-Spektrum dieser Verbindung ergab $\delta = 0,49 \text{ mm/sec}$ ³⁷. Werte der Isomerieverschiebung von Eisen(II)-Verbindungen zwischen 0,30 und 0,50 mm/sec können daher sowohl durch einen Singlett- als auch durch einen Triplett-Grundzustand bedingt sein.

(b) Quadrupolaufspaltung

Die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q wird hervorgerufen durch Wechselwirkung des Kernquadrupolmomentes Q mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort³⁸. Für das erste angeregte Niveau des Fe⁵⁷ mit $I = 3/2$ ergibt sich

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 Q [1 + \frac{1}{3} \eta^2]^{1/2}. \quad (3)$$

Dabei geht der EFG-Tensor in Form der zwei Parameter³⁹ $eq = V_{zz}$ und $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ ein, wenn V das Potential bedeutet. Da sich der EFG aus den Beiträgen (a) der unvollständig gefüllten Elektronenschalen und (b) der Ladungen umgebender Ionen zusammensetzt, kann

$$V_{zz} = (1 - R) q_{\text{val}} + (1 - \gamma_\infty) q_{\text{lat}} \quad (4)$$

gesetzt werden. Dabei röhrt q_{val} von der Ladungsverteilung der 3d-Valenzelektronen, q_{lat} von der Ladungsverteilung der Gitterionen her. Die STERN-HEIMER-Faktoren $(1 - R)$ und $(1 - \gamma_\infty)$ berücksichtigen die Polarisation der Rumpfelektronen durch den EFG. Da der durch (a) hervorgerufene EFG q_{val} im allgemeinen größer ist als q_{lat} , kann (b) für qualitative Überlegungen zunächst vernachlässigt werden.

Beim Fe²⁺-Ion befindet sich im high-spin-Zustand ${}^5T_2(t_{2g}^4e_g^2)$ ein t_{2g} -Elektron außerhalb der halbgefüllten d-Schale. Dieses Elektron ist für den EFG verantwortlich, der sich beim freien Ion zu $q_{\text{val}} = (4/7) \langle 1/r^3 \rangle$ berechnet. Im low-spin-Zustand

${}^1A_1(t_{2g}^6)$ ist wegen der Kugelsymmetrie der vollbesetzten t_{2g} -Unterschale kein EFG zu erwarten. Experimentell wurden bisher für den 5T_2 -Grundzustand Werte ΔE_Q zwischen 1,50 und 3,20 mm/sec, für den 1A_1 -Zustand Werte zwischen 0,00 und 0,90 mm/sec gefunden. Ein Vergleich mit den von uns bei 293 °K erhaltenen Werten der Quadrupolaufspaltung (vgl. Tab. 1 und 2) zeigt, daß sich die ΔE_Q -Werte innerhalb der angegebenen Grenzen bewegen. Da für das Ion $[\text{Fe phen}_3]^{2+}$ ein $\Delta E_Q = (0,00 \pm 0,10) \text{ mm/sec}$ erhalten wurde¹⁶, ist die für den 1A_1 -Zustand von $[\text{Fe phen}_2 X_2]$ -Verbindungen öfter beobachtete Abweichung des ΔE_Q -Wertes von Null auf Felder der Liganden bzw. des Gitters von niedrigerer Symmetrie zurückzuführen.

Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von high-spin-Eisen(II)-Verbindungen ist durch die (kleine) Aufspaltung der t_{2g} -Zustände bedingt. Eine vollständige Analyse hätte der Theorie von INGALLS⁴⁰ zu folgen und müßte neben der t_{2g} -Aufspaltung durch Felder niedrigerer Symmetrie auch die Spin-Bahn-Wechselwirkung und die Kovalenz der Metall-Ligand-Bindung berücksichtigen. Dieses Vorgehen ist mit den vorläufig erhaltenen Daten nicht zu rechtfertigen. Eine einfachere Behandlung der Temperaturabhängigkeit von ΔE_Q unter Vernachlässigung von Spin-Bahn-Kopplung und Kovalenz wurde von LANG et al.⁴¹ und von INGALLS⁴² gegeben. Danach ist

$$\Delta E_Q = \alpha^2 (\Delta E_Q)_0 F \quad (5)$$

und für einen axial-symmetrischen Feldgradienten ($\eta = 0$)

$$F = [1 - e^{-\Delta/kT}] / [1 + 2 e^{-\Delta/kT}], \quad (6)$$

wobei Δ die axial-symmetrische Feldaufspaltung und k die BOLTZMANN-Konstante bedeuten. $(\Delta E_Q)_0 = (2/7) e^2 Q (1 - R) \langle r^{-3} \rangle$ ist der Wert von ΔE_Q für $\alpha = 1$ und $T \rightarrow 0$ und α^2 ist ein Kovalenzfaktor⁴³. Dabei wird angenommen, daß der aus dem 5T_2 hervorgehende einfach entartete Zustand tiefer liegt. Graphische Lösung von (5) für die zwei Temperaturen von 293 und 77 °K führt zu den in Tab. 4 angeführten Werten von $(\Delta E_Q)_0$ und Δ . Diese Werte können wegen der oben angeführten Vereinfachun-

³⁶ A. B. P. LEVER, J. Chem. Soc. **1965**, 1821.

³⁷ L. M. EPSTEIN, J. Chem. Phys. **36**, 2731 [1962].

³⁸ O. C. KISTNER u. A. W. SUNYAR, Phys. Rev. Letters **4**, 412 [1960].

³⁹ M. H. COHEN u. R. REIF, Solid State Phys. **5**, 321 [1957].

⁴⁰ R. INGALLS, Phys. Rev. **133**, A 787 [1964].

⁴¹ L. G. LANG, S. DeBENEDETTI u. R. I. INGALLS, J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-I, 131 [1962].

⁴² R. INGALLS, Tech. Rept. No. 2, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh 1962.

⁴³ J. OWEN, Proc. Roy. Soc. London A **227**, 183 [1955].

gen nur als eine grobe Abschätzung angesehen werden. Verlässlichere Werte von Δ konnten aus der Temperaturabhängigkeit magnetischer Suszeptibilitäten unter Mitberücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung und Kovalenz erhalten werden⁸. Gute Übereinstimmung mit den hier abgeschätzten Werten wurde dabei vor allem in zwei Fällen erreicht. Für $[\text{Fe phen}_2 \text{Cl}_2]$ wurde $\Delta = 880 \text{ cm}^{-1}$, für $[\text{Fe phen}_2 \text{Br}_2]$ wurde $\Delta = 720 \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Hinsichtlich weiterer Einzelheiten verweisen wir auf Ref.⁸.

Verbindung	Δ cm^{-1}	$\alpha^2(\Delta E_Q)_0$ mm/sec
$[\text{Fe phen}_2 \text{Cl}_2]$	720	3,27
$[\text{Fe phen}_2 \text{Br}_2]$	640	3,34
$[\text{Fe phen}_2 (\text{N}_3)_2]$	650	3,15
$[\text{Fe phen}_2 (\text{OCN})_2]$	660	3,21
$[\text{Fe phen}_2 (\text{HCOO})_2]$	490	3,12
$[\text{Fe phen}_2 (\text{CH}_3\text{COO})_2]$	580	3,17
$[\text{Fe dip}_2 \text{Cl}_2]$	600	3,55

Tab. 4. Werte der Feldaufspaltung Δ .

Bei Verbindungen, die einen Triplet-Grundzustand besitzen, werden ΔE_Q -Werte zwischen 0,18 und 0,31 mm/sec erhalten. Zur Erklärung dieser

geringen Quadrupolaufspaltung nehmen wir an, daß die C_2 -Symmetrie der cis-[Fe A₂B]-Verbindungen (A, B zweizähnige Liganden) eine Aufspaltung der Einelektronenzustände des Oktaeders in der in Abb. 3 gezeigten Weise bedingt. Ist der Abstand der beiden tiefsten Zustände $a(d_{xz})$ und $b(d_{yz})$ kleiner als kT , und sind die beiden nächst höheren Zustände $a(d_{xy})$ und $a(d_{x^2-y^2})$ fast entartet, so resultiert eine praktisch kugelsymmetrische Ladungsverteilung mit verschwindendem EFG.

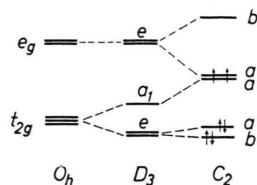


Abb. 3. Vorschlag der Aufspaltung von Einelektronenzuständen zur Erklärung kleiner Werte von ΔE_Q bei cis-[FeA₂B]-Verbindungen [A=phen, 4,7-dmph, dip; B=ox, mal].

Die Ergebnisse der Diskussion von Mössbauer-Parametern der Verbindungen $[\text{Fe phen}_2 X_2]$ können auf die entsprechenden $[\text{Fe}(4,7\text{-dmph})_2 X_2]$ - und $[\text{Fe dip}_2 X_2]$ -Verbindungen übertragen werden, deren Daten in Tab. 2 angeführt sind.