

## Mößbauer-Untersuchungen an $\sigma$ -Eisendiarbylen

F. W. KÜPPER \* und U. ERICH

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie und Institut für Technische Kernphysik der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. 23 a, 613—614 [1968]; eingegangen am 8. Februar 1968)

Mößbauer-spectra of the 14.4 keV  $\gamma$ -ray of  $\text{Fe}^{57}$  in di-( $\omega, \omega'$ -(N,N'-dimethyl)-ethylenediamino)-o-tolyl-iron and di-( $\omega, \omega'$ -ethylenedioxy)-o-tolyl-iron were investigated. Some informations about the molecular structure and -bond are obtained from the observed quadrupole splittings and isomeric shifts.

Durch Umsetzung der Grignard-Verbindungen des N,N'-Dimethyl-bis-N,N'- (2-brombenzyl)-äthylendiamins, des 1,2-Bis-(2'-brombenzoxy)-äthans und des o-Brombenzylmethälthers in Tetrahydrofuran mit wasserfreiem Eisen(II)-chlorid in Inertgasatmosphäre lassen sich die bei Raumtemperatur stabilen Diaryleisenverbindungen

Di-( $\omega, \omega'$ -(N,N'-dimethyl)-äthylendiamino)-o-tolyl-eisen, (I)  
Di-( $\omega, \omega'$ -äthylendioxy)-o-tolyl-eisen (II) und  
Di-( $\omega$ -methoxy)-o-tolyl-eisen (III)

herstellen. An der Existenz der  $\sigma$ -Eisen-Kohlenstoffbindungen in diesen Substanzen ist auf Grund chemischer und physikalischer Untersuchungen nicht zu zweifeln<sup>1</sup>. Es erschien daher wünschenswert, Mößbauer-Messungen an diesen neuartigen Verbindungen durchzuführen.

Zur Untersuchung des Mößbauer-Effektes wurde eine  $\text{Co}^{57}$ -Quelle ( $\text{Co}^{57}$  in Palladium) mit linearem Geschwindigkeitsverlauf relativ zum Absorber bewegt. Zum Nachweis der 14,4 keV- $\gamma$ -Strahlung diente ein Argon-Methan-Proportionalzählrohr. Die Eichung des Spektrometers erfolgte mit der bekannten Hyperfeinstrukturauflösung von  $\text{Fe}^{57}$  in Eisenmetall<sup>2</sup>. Die Isomerieverchiebungen sind bezogen auf Eisenmetall. Es wurden Messungen bei einer Absorbortemperatur von 298 °K und 77 °K durchgeführt. Die Quelle dagegen hatte bei allen Messungen eine Temperatur von 298 °K. Die eisenorganischen Verbindungen wurden unter Argon in Teflon-absorber eingefüllt.

Verbindung	Strukturformel	$T$ in °K	$\delta$ in mm/sec	$\Delta Q$ in mm/sec
I		298 77	$0,32 \pm 0,04$ $0,44 \pm 0,04$	$2,16 \pm 0,04$ $1,28 \pm 0,04$
II		298 77	$0,52 \pm 0,04$ $0,68 \pm 0,04$	$2,08 \pm 0,04$ $2,40 \pm 0,04$

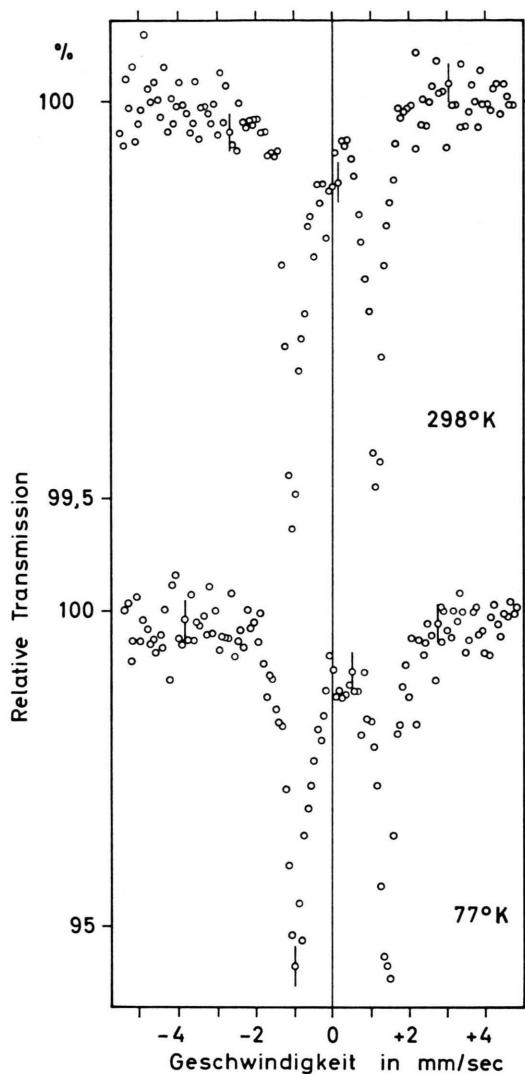


Abb. 1. Resonanzabsorption der 14,4 keV- $\gamma$ -Strahlung des  $^{57}\text{Fe}$  in Di-( $\omega, \omega'$ -äthylendioxy)-o-tolyl-eisen.

Das Di-( $\omega$ -methoxy)-o-tolyl-eisen (III) wurde ebenfalls untersucht, doch ließ sich das Mößbauer-Spektrum nicht eindeutig interpretieren, da diese Verbindung eine nicht abtrennbare Verunreinigung durch Eisen enthält, wie auch analytische Untersuchungen zeigten.

Die bei den Verbindungen I und II bestimmten Isomerieverchiebungen liegen in dem Bereich, in dem man Isomerieverchiebungen für Ferrocen und Phthalocyanin-Eisen (II) fand. Sie sind kleiner als die für ionische

\* Gegenwärtige Anschrift: Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge (Mass.).

<sup>1</sup> Dissertation F.W. KÜPPER, TH Darmstadt 1966, Publikation in Vorbereitung.

<sup>2</sup> R. S. PRESTON, S. S. HANNA u. J. HEBERLE, Phys. Rev. **128**, 2207 [1962].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

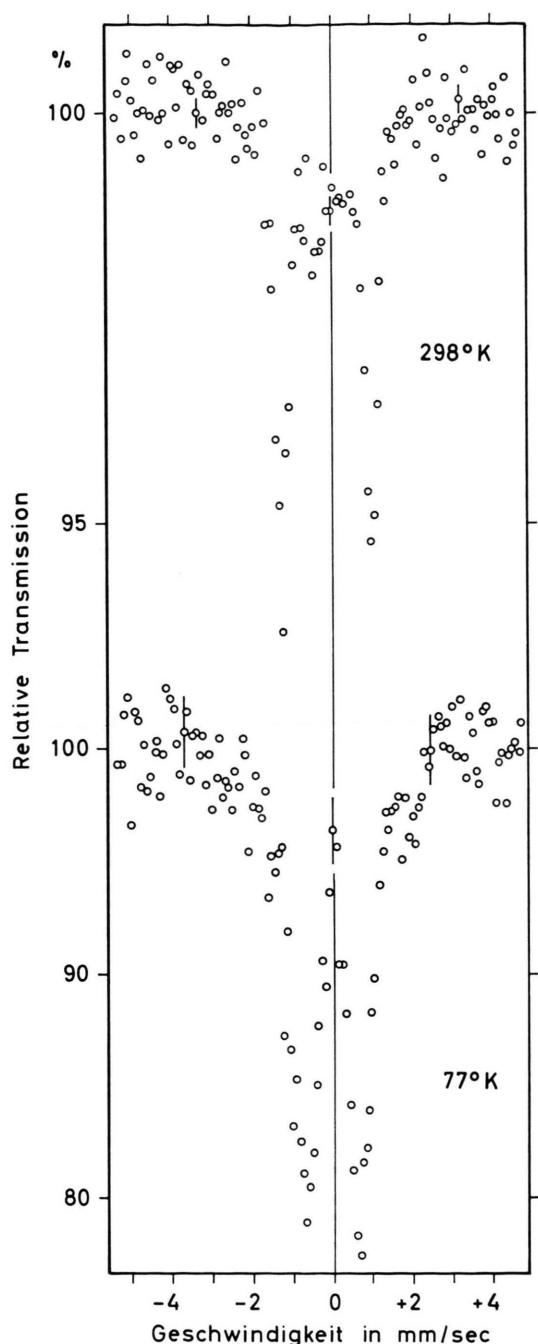


Abb. 2. Resonanzabsorption der 14,4 keV- $\gamma$ -Strahlung des  $^{57}\text{Fe}$  in Di-( $\omega,\omega'$ -( $\text{N},\text{N}'$ -dimethyl)-äthylendiamino-) o-toly-eisen.

Eisen(II)-Verbindungen in der Literatur<sup>3</sup> zu findenden Werte. Dies deutet auf eine etwas höhere s-Elektronendichte am Eisenkern der eisenorganischen Verbindungen hin, die durch die kovalenten  $\sigma$ -Eisen-Kohlenstoff-bindungen zustande kommen könnte. Bei deren Bildung vereinigt sich formal ein zweifach positiv geladenes Eisenion mit den je zwei Elektronen beisteuernden Arylresten und das 4s-Niveau des Eisens wird u. a. besetzt.

Die gefundenen Quadrupolaufspaltungen sind von der gleichen Größenordnung wie die bei ionischen Eisen(II)-verbindungen und einigen Prussiaten bestimmten Werte. Man muß daher eine unsymmetrische Ladungsverteilung um die Eisenatome der vorliegenden Organoeisenverbindungen annehmen, wie sie z. B. bei einer verzerrt-tetraedrischen  $\text{sp}^3$ -Anordnung eines Komplexes auftreten sollte, der durch zusätzliche Bindungen zwischen dem Eisen und den Heteroatomen der organischen Gruppen entstünde. Untersuchungen mit einer magnetischen Waage hatten bei Verbindung I ein magnetisches Moment von 4,45 Bohrschen Magnetonen ergeben, das für eine solche  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung im Falle einer  $3\text{d}^64\text{s}^24\text{p}^6$ -Elektronenkonfiguration erwartet würde. Die Komplexbindungen waren als eine mögliche Ursache der Stabilität der  $\sigma$ -Eisendiaryle angenommen worden, und es hatten sich auch im Laufe der chemischen Untersuchungen einige Hinweise für ihre Existenz finden lassen. Bei den vorliegenden Mößbauer-Spektren fällt die unterschiedliche Intensität der Absorptionslinien auf, die sich als temperaturabhängig erweist. Ein solcher Befund kann entweder auf eine bevorzugte kristallographische Orientierung der untersuchten Substanz bezüglich der Achse von Strahlungsquelle und Detektor hindeuten oder auf das Vorliegen eines anisotropen Debye-Waller-Faktors (GOLDANSKII-Effekt)<sup>4</sup>. Die erste der erwähnten Möglichkeiten ist bei den hier vermessenen Pulverproben wohl auszuschließen, die zweite wurde beim Vorliegen stark asymmetrischer Bindungsverhältnisse beobachtet, d. h. wenn starke Unterschiede in den Donor- und Acceptoreigenschaften der verschiedenen, in einem Molekül vorhandenen Liganden bestanden (Zus.-fass. Lit.: 4). Dies könnte bei den eisenorganischen Verbindungen auch der Fall sein, da die Eisen-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung und möglicherweise vorhandene Eisen-Heteroatom-Bindungen sich in ihrer Stärke sicher unterscheiden.

Herrn Prof. Dr. G. BÄHR und Herrn Prof. Dr. E. KANKELEIT danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Untersuchungen.

<sup>3</sup> V. I. GOLDANSKII, The Mößbauer Effect and its Applications in Chemistry, Consultants Bureau, New York 1964, S. 25 ff.

<sup>4</sup> E. FLUCK, Fortschr. Chem. Forsch. 5, S. 420 ff. [1966].