

\* *Note added in proof:* More realistic calculations, taking into account the weighted contribution of Sm nuclei recoiling in all directions, yield a field of 5 MG. These calculations as well as new experimental data will be presented elsewhere.

<sup>1</sup> N. FRAUENFELDER and R. M. STEFFEN, in: Alpha-, beta-, and gamma-ray spectroscopy, edit. K. SIEGBAHN, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1966, Vol. 2, p. 997.

<sup>2</sup> K. ALDER, *Helv. Phys. Acta* **25**, 235 [1952].

<sup>3</sup> I. BEN ZVI, P. GILAD, M. GOLDBERG, G. GOLDRING, A. SCHWARZSCHILD, A. SPRINZAK, and Z. VAGER, *Nucl. Phys. A* **121**, 592 [1968].

<sup>4</sup> Y. DAR, P. ENGELSTEIN, J. GERBER, K. H. SPEIDEL, and J. P. VIVIEN, unpublished data.

<sup>5</sup> B. G. WYBOURNE, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, John Wiley & Sons, New York 1965.

<sup>6</sup> P. HVELPLUND, E. LAEGSGARD, J. Ø. OLSEN, and E. H. PEDERSEN, *Nucl. Inst. Meth.* **90**, 315 [1970].

<sup>7</sup> K. ALDER, A. BOHR, T. HUUS, B. MOTTOLSON, and A. WINTHER, *Rev. Mod. Phys.* **28**, 432 [1956].

<sup>8</sup> J. LINDHARD, M. SCHARFF, and H. E. SCHIÖTT, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat. Fys. Medd.* **33**, 14 [1963].

<sup>9</sup> A. ABRAGAM and R. V. POUND, *Phys. Rev.* **92**, 943 [1953].

<sup>10</sup> R. BRENN, L. LEHMANN, and H. SPEHL, *Nucl. Phys. A* **154**, 358 [1970].

<sup>11</sup> R. ARMBRUSTER, Y. DAR, J. GERBER, and J. P. VIVIEN, *Hyperfine Interactions in Excited Nuclei*, Gordon and Breach, London 1971, ed. by G. GOLDRING and R. KALISH, p. 973.

<sup>12</sup> I. BEN ZVI, P. GILAD, M. GOLDBERG, G. GOLDRING, K. H. SPEIDEL, and A. SPRINZAK, *Nucl. Phys. A* **151**, 470 [1970].

<sup>13</sup> CH. GÜNTHER, Dissertation, Bonn 1964.

## Mössbauer-Effekt am $\text{Fe}^{57}$ in Additions- und Substitutionsverbindungen des Natrium-Nitrosylprussiates \*

ULRICH WEIHOFEN

II. Physikalisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **27 a**, 565—571 [1972]; eingegangen am 24. Dezember 1971)

### *Mössbauer-Effect in $\text{Fe}^{57}$ of Addition and Substitution Compounds of Sodium Nitroprusside*

Investigating 21 iron complex compounds of the type  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOL}]^{n-}$  or  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$  it was found that isomeric shift, quadrupol splitting, and Goldanskii effect depend on the purity of the compound. Varying the amount of impurity discrepancies between formerly published data could be explained. The Mössbauer spectra of three compounds showed line widths differing from the theoretical value only by a few per cent. This indicated that a very high purity had been achieved. In all cases information about the molecular structure and the bond strength between the central Fe-atom and its ligands was obtained.

### 1. Einleitung

Der Mössbauer-Effekt stellt eine experimentelle Methode zur Untersuchung der chemischen Bindung des Leuchtkerns dar: Die Isomerieverschiebung gibt Aufschluß über die Elektronendichte am Kernort, die durch die Bindungsstärke des Leuchtkerns mit seiner Umgebung verändert wird. Die Quadrupol-aufspaltung hängt von der Unsymmetrie des elektrischen Feldes ab, das von der Elektronenhülle des Leuchtkerns und von den Bindungspartnern erzeugt wird. Der GOLDANSKII-Effekt<sup>1</sup> polykristalliner Verbindungen zeigt eine vorhandene Kristallanisotropie an, die gestört wird, sobald Verunreinigungen die Ausbildung eines regelmäßigen Kristallgitters verhindern. Die genauesten Mössbauer-Messungen lassen sich mit  $\text{Fe}^{57}$  als Leuchtkern ausführen, da dieser Kern eine kleine Breite der Resonanzlinie und eine große Resonanzabsorption aufweist. Zahlreiche Messungen wurden an Fe-Salzen und Fe-Komplex-

verbindungen vorgenommen<sup>2</sup>. Die Meßergebnisse der einzelnen Autoren fallen unterschiedlich aus, wobei die Abweichungen größer sind als die angegebenen Meßfehler.

In der vorliegenden Arbeit werden Mössbauer-Messungen ausgeführt an Komplexverbindungen des Eisens, die sich durch Additions- oder Substitutionsreaktionen vom Natrium-Nitrosylprussiat herleiten. Sie werden allgemein als Prussiate bezeichnet. Obwohl ein Teil der betrachteten Reaktionen seit langem bekannt ist, konnten in einigen Fällen die festen Verbindungen zum ersten Male in reiner Form gewonnen und untersucht werden. Es gelang, aus den Mössbauer-Spektren Rückschlüsse zu ziehen auf die Strukturen und die Bindungsstärken der betrachteten Verbindungen.

### 2. Meßanordnung

Zur Ausführung der Mössbauer-Experimente wurde eine Bewegungsapparatur gebaut, die auf dem Prinzip

\* D 7 (gekürzt).



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 digitalized 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.

des elektrodynamischen Lautsprechers beruht<sup>3</sup>. Dreiecksimpulse eines Impulsgenerators wurden durch eine Rückkopplungsschaltung dem Schwingkörper als Schwingungsform aufgezwungen. Der Schwingkörper trug eine käufliche Mössbauer-Quelle,  $\text{Co}^{57}$  eindiffundiert in Platin<sup>\*\*</sup>. Die fein zerriebene Absorbersubstanz befand sich in einem Kryostaten. Es wurden Mössbauer-Spektren bei  $294 \pm 2^\circ\text{K}$  und bei  $86 \pm 6^\circ\text{K}$  ausgeführt. Ein NaJ-Kristall mit anschließendem Photomultiplier registrierte die 14,4 keV- $\gamma$ -Strahlung, und ein 256-Kanal-analysator speicherte vollautomatisch die Zählrate als Funktion der Relativgeschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber.

Rechenprogramme paßten den gemessenen Mössbauer-Spektren Lorentz-Kurven an, wobei Lagen, Breiten und Amplituden der einzelnen Lorentz-Kurven, sowie der Untergrund unabhängig voneinander variiert wurden. Die Rechnungen wurden auf der Rechanlage der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung Göttingen ausgeführt.

Als Bezugspunkt für die Werte der Isomerieverschiebung diente Natrium-Nitrosylprussiat (abgekürzt NOpr). Eine absolute Geschwindigkeitseichung der Bewegungsapparatur ergab für die Quadrupolaufspaltung dieser Verbindung den Wert  $1,708 \pm 0,005 \text{ mm/sec}$  in Übereinstimmung mit den neueren Veröffentlichungen von FRITZ<sup>4</sup> und GRANT et al.<sup>5</sup>. Die Halbwertsbreite der Mössbauer-Linien entspricht mit  $0,270 \pm 0,004 \text{ mm/sec}$  dem theoretischen Wert  $0,268 \text{ mm/sec}$ , der für die benutzte Absorberdicke erwartet wird. Die Mössbauer-Quelle sendet folglich eine  $\gamma$ -Linie mit natürlicher Halbwertsbreite aus, und die Bewegungsapparatur erzeugt keine Linienverbreiterung.

### 3. Mössbauer-Spektren bekannter Prussiate

Zunächst wurden Mössbauer-Spektren von zwei bekannten Prussiaten gemessen: Natrium-Amminprussiat  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$  und Natrium-Nitro-

prussiat  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$ . Tabelle 1 vergleicht die Ergebnisse dieser Messungen mit den Ergebnissen anderer Autoren; es treten erhebliche Abweichungen auf.

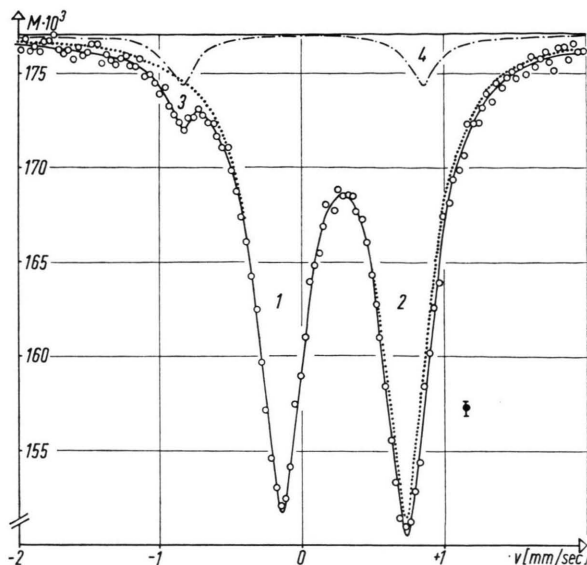


Abb. 1. Mössbauer-Spektrum des Na-Nitroprussiates. Kreise: Meßpunkte; ausgezogene Kurve: Summe von drei Lorentz-Kurven, den Meßpunkten rechnerisch angepaßt. Linien 1 und 2: Na-Nitroprussiat; Linie 3: Verunreinigung mit NOpr. Strichpunktierte Kurve: berechnetes NOpr-Spektrum; punktierte Kurve, teilweise mit dem gemessenen Spektrum zusammenfallend: Differenz aus gemessenem und NOpr-Spektrum.

Die Proben a), b) und c) des Na-Nitroprussiates wurden nach der Darstellungsmethode von HOFMANN<sup>8</sup> gewonnen. Die mit a) bezeichnete Probe erwies sich als verunreinigt. Abbildung 1 zeigt das

Tab. 1. Meßergebnisse der Mössbauer-Spektren des Na-Amminprussiates und des Na-Nitroprussiates.  $T$ =Temperatur der Absorbersubstanz, QA=Quadrupolaufspaltung, IS=Isomerieverschiebung relativ zu NOpr,  $I'$ =fwhm bezogen auf einen Absorber der Dicke  $0 \text{ mg/cm}^2$ , G=Goldanskii-Effekt, Fläche der Mössbauer-Linie bei positiver Relativgeschwindigkeit gleich 100%.

$T [^\circ\text{K}]$	QA [mm/sec]	IS [mm/sec]	$I'$ [mm/sec]	G [%]	Bemerkung
$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					
296	$0,89 \pm 0,05$	$0,22 \pm 0,05$	nicht angeg.	nicht angeg.	6
298	$0,854 \pm 0,005$	$0,266 \pm 0,007$	$0,262 \pm 0,012$	nicht angeg.	7
294	$0,875 \pm 0,004$	$0,268 \pm 0,003$	$0,275 \pm 0,010$	$100,0 \pm 5,0$	Probe a
294	$0,885 \pm 0,003$	$0,265 \pm 0,003$	$0,244 \pm 0,008$	$99,1 \pm 2,7$	Probe b
294	$0,894 \pm 0,003$	$0,256 \pm 0,002$	$0,231 \pm 0,006$	$97,5 \pm 1,3$	Probe c
86	$0,900 \pm 0,003$	$0,333 \pm 0,002$	$0,277 \pm 0,008$	$96,8 \pm 2,1$	Probe c
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					
296	$0,70 \pm 0,05$	$0,31 \pm 0,05$	nicht angeg.	nicht angeg.	6
298	$0,671 \pm 0,005$	$0,268 \pm 0,007$	$0,212 \pm 0,012$	nicht angeg.	7
294	$0,684 \pm 0,003$	$0,278 \pm 0,002$	$0,197 \pm 0,008$	$73,4 \pm 2,2$	
86	$0,678 \pm 0,002$	$0,346 \pm 0,002$	$0,245 \pm 0,007$	$77,4 \pm 3,2$	

\*\* Fa. New England Nuclear, Boston, USA.

Mössbauer-Spektrum dieser Probe. Es besteht aus zwei tiefen Linien (1 und 2) und einer kleinen Nebenlinie (3). Diese Nebenlinie entspricht einer Verunreinigung mit NOpr. Die zweite Linie des NOpr (4) fällt mit der Linie 2 des Na-Nitroprussiates zusammen. Nach Abzug des NOpr-Spektrums besitzen die Linien 1 und 2 innerhalb der Meßgenauigkeit gleiche Amplituden und gleiche Halbwertsbreiten. Das Amplitudenverhältnis der Mössbauer-Linien des Na-Nitroprussiates und des NOpr beträgt 10 : 1. Daraus läßt sich der Anteil der NOpr-Verunreinigung in der Probe a) zu  $5 \pm 2\%$  berechnen. Auf gleiche Weise ergibt sich für die Probe b) eine Verunreinigung mit NOpr von  $3 \pm 2\%$  und für die Probe c)  $< 2\%$ .

Aus Tab. 1 geht hervor, daß die Werte für die Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung des Na-Nitroprussiates von dem Grad der Verunreinigung mit NOpr abhängen. Die Größe der Quadrupolaufspaltung wird zum Teil von der Gitterstruktur bestimmt und ändert sich mit dem unregelmäßigen Gitterbau einer verunreinigten Verbindung. Die Isomerieverschiebung hängt nicht nur vom Bau des komplexen Anions ab, sondern auch von den in den Kristall eingebauten Kationen, wie MATAS und ZEMČIK<sup>9</sup> bemerkten. Wenn sich infolge von Verunreinigungen weniger als 4 Na-Kationen pro Nitroprussiat-Anion im Kristall befinden, ändert sich die Isomerieverschiebung, wie z. B. bei den Proben a) – c). Daraus folgt außer einer Linienverschiebung eine Linienverbreiterung, die mit stärkerer Verunreinigung anwächst.

Da bei der Probe c) die Halbwertsbreite der Mössbauer-Linien um 20% gegenüber dem theoretischen Wert vergrößert ist, besitzt auch diese Probe ein unregelmäßiges Kristallgitter. Trotz mehrerer Versuche gelang es nicht, eine Probe mit gleichmäßigem Kristallgitter darzustellen. Die bisher genauesten Werte für die Quadrupolaufspaltung und die Isomerieverschiebung des Na-Nitroprussiates sind somit die Werte der Probe c).

Aus dem Mössbauer-Spektrum einer chemisch neu dargestellten Eisenverbindung können Aussagen über den Reinheitsgrad der Verbindung gemacht werden. Nebenlinien treten auf, wenn die Verbindung mit mehr als 2% einer anderen Eisenverbindung verunreinigt ist. Nicht eisenhaltige Verunreinigungen bewirken eine Linienverbreiterung und ein Schwanken der Werte für die Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung. Ein weiteres Kriterium

für den Reinheitsgrad liefert der Goldanskii-Effekt. Er ist am größten, wenn jeder Mikrokristall der gepulverten Absorbersubstanz eine ausgeprägte Anisotropie des Debye-Waller-Faktors besitzt. Wie bei den Proben b) und a) nimmt er ab, wenn Verunreinigungen die regelmäßige Gitterstruktur stören und die Anisotropie verwaschen. Ein ausgeprägter Goldanskii-Effekt tritt folglich nur auf, wenn die Halbwertsbreite der Mössbauer-Linien dem theoretischen Wert nahekommt. Anderenfalls täuschen Verunreinigungen den Goldanskii-Effekt vor, indem sich die ähnlichen Spektren der Verbindung und der Verunreinigung überlagern.

Tabelle 1 stellt auch die Ergebnisse einer Mössbauer-Messung des Na-Amminprussiates zusammen. Da die Halbwertsbreite der Mössbauer-Linie den theoretischen Wert bis auf 1% erreicht und das Spektrum einen ausgeprägten Goldanskii-Effekt aufzeigt, darf die untersuchte Probe des Na-Amminprussiates als rein bezeichnet werden.

#### 4. Mössbauer-Spektren einiger Additionsverbindungen

Tabelle 2 führt die neu untersuchten Prussiate auf. Alle Prussiate wurden jeweils unter verschiedenen Bedingungen dargestellt und von jeder Probe ein Mössbauer-Spektrum gewonnen. Aus dem Mössbauer-Spektrum wurde auf den Reinheitsgrad geschlossen. Zur Auswertung gelangten die Proben mit dem höchsten Reinheitsgrad.

Von den 6 untersuchten Additionsverbindungen ließ sich keine rein darstellen. Die Mössbauer-Spektren wiesen deutliche Nebenlinien auf. Aus den Mössbauer-Spektren konnten jedoch einige neue Rückschlüsse auf die Strukturen dieser Verbindungen gezogen werden.

Bei der Reaktion des NOpr mit Thioharnstoff in Methanol entsteht eine dimere Verbindung, die CAMBI<sup>10</sup> wie folgt formulierte:



Das hier gemessene Mössbauer-Spektrum dieser Verbindung zeigt Abbildung 2. Die Linien 1 und 3 besitzen nach Abzug der NOpr-Verunreinigung gleiche Amplituden und gleiche Halbwertsbreiten. Sie gehören also zu einem Eisenkern mit gestörter oktaedrischer Umgebung. Die Linie 2 weist eine ähnliche Isomerieverschiebung auf wie das gelbe Blutlaugensalz. Sie entspricht daher einem Eisenatom mit un-

Tab. 2. Ergebnisse der hier gemessenen Mössbauer-Spektren.

Ligand	Verunreinigung	Isomerieverschiebung [mm/sec]		Quadrupolaufspaltung [mm/sec]		$I'$ [mm/sec]	$G$ [%]
		294 $\pm$ 2°K	86 $\pm$ 6°K	294 $\pm$ 2°K	86 $\pm$ 6°K	294 $\pm$ 2°K	294 $\pm$ 2°K
Additionsverbindungen mit zweiwertigem Eisen							
Thioharnstoff dimer	(8 $\pm$ 3)% NOpr	0,285 $\pm$ 0,005	0,352 $\pm$ 0,003	0,826 $\pm$ 0,009	0,849 $\pm$ 0,011	0,275 $\pm$ 0,015	102,4 $\pm$ 5,0
Linie 2		0,194 $\pm$ 0,009	0,251 $\pm$ 0,004	—	—	0,252 $\pm$ 0,015	—
Thioharnstoff monomer	(8 $\pm$ 3)% NH <sub>3</sub> pr	0,008 $\pm$ 0,005	0,080 $\pm$ 0,002	1,822 $\pm$ 0,005	1,857 $\pm$ 0,003	0,213 $\pm$ 0,010	101,4 $\pm$ 1,3
Thioacetamid	(3 $\pm$ 2)% NO <sub>2</sub> pr	0,004 $\pm$ 0,004	0,076 $\pm$ 0,002	1,789 $\pm$ 0,005	1,827 $\pm$ 0,003	0,213 $\pm$ 0,010	100,7 $\pm$ 1,5
Acetophenon	(5 $\pm$ 5)% NO <sub>2</sub> pr	0,273 $\pm$ 0,003	0,349 $\pm$ 0,002	0,714 $\pm$ 0,004	0,730 $\pm$ 0,003	0,285 $\pm$ 0,015	103,3 $\pm$ 5,0
Sulfidionen	(5 $\pm$ 2)% NOpr	0,258 $\pm$ 0,005	0,323 $\pm$ 0,005	0,841 $\pm$ 0,006	0,853 $\pm$ 0,007	0,345 $\pm$ 0,010	98,6 $\pm$ 5,0
Sulfitionen	kleiner 4%	0,180 $\pm$ 0,003	0,252 $\pm$ 0,003	1,904 $\pm$ 0,003	1,955 $\pm$ 0,003	0,218 $\pm$ 0,015	99,1 $\pm$ 1,9
Substituti onsverbindungen mit zweiwertigem Eisen							
Dimethylsulfoxid	kleiner 2%	0,226 $\pm$ 0,003	0,299 $\pm$ 0,003	1,020 $\pm$ 0,004	1,015 $\pm$ 0,003	0,205 $\pm$ 0,007	98,1 $\pm$ 1,2
Morpholin	kleiner 2%	0,297 $\pm$ 0,002	0,374 $\pm$ 0,003	0,901 $\pm$ 0,003	0,889 $\pm$ 0,003	0,212 $\pm$ 0,008	82,1 $\pm$ 2,1
Benzylamin	kleiner 2%	0,280 $\pm$ 0,003	0,353 $\pm$ 0,003	0,822 $\pm$ 0,004	0,818 $\pm$ 0,004	0,232 $\pm$ 0,006	101,9 $\pm$ 1,8
Äthanolamin	kleiner 2%	0,287 $\pm$ 0,002	0,359 $\pm$ 0,002	0,796 $\pm$ 0,004	0,803 $\pm$ 0,003	0,245 $\pm$ 0,005	98,6 $\pm$ 1,3
p-Anisidin	kleiner 2%	0,280 $\pm$ 0,002	0,352 $\pm$ 0,004	0,716 $\pm$ 0,004	0,725 $\pm$ 0,005	0,240 $\pm$ 0,007	101,8 $\pm$ 1,8
Pyrrolidin	kleiner 2%	0,283 $\pm$ 0,003	0,356 $\pm$ 0,003	0,745 $\pm$ 0,005	0,755 $\pm$ 0,003	0,256 $\pm$ 0,007	101,8 $\pm$ 1,8
p-Phenylendiamin	5 $\pm$ 5% NH <sub>3</sub> pr	0,272 $\pm$ 0,003	0,346 $\pm$ 0,003	0,717 $\pm$ 0,004	0,720 $\pm$ 0,004	0,263 $\pm$ 0,006	102,5 $\pm$ 1,8
2,4-Diaminoanisol	15 $\pm$ 5% NH <sub>3</sub> pr	0,293 $\pm$ 0,005	0,374 $\pm$ 0,005	0,767 $\pm$ 0,008	0,767 $\pm$ 0,008	0,276 $\pm$ 0,011	101,7 $\pm$ 1,8
p-Anilinophenol	15 $\pm$ 5% NH <sub>3</sub> pr	0,292 $\pm$ 0,005	0,373 $\pm$ 0,006	0,778 $\pm$ 0,008	0,768 $\pm$ 0,009	0,280 $\pm$ 0,009	102,2 $\pm$ 1,8
m-Anisidin	15 $\pm$ 5% NH <sub>3</sub> pr	0,296 $\pm$ 0,005	0,376 $\pm$ 0,005	0,782 $\pm$ 0,008	0,782 $\pm$ 0,008	0,282 $\pm$ 0,009	103,0 $\pm$ 1,8
Substitutionsverbindungen mit dreiwertigem Eisen							
Äthanolamin	kleiner 3%	0,173 $\pm$ 0,004	0,253 $\pm$ 0,003	1,833 $\pm$ 0,003	2,159 $\pm$ 0,003	0,376 $\pm$ 0,016	99,8 $\pm$ 1,3
Morpholin	kleiner 2%	0,181 $\pm$ 0,002	0,260 $\pm$ 0,002	1,784 $\pm$ 0,004	1,912 $\pm$ 0,004	0,229 $\pm$ 0,008	87,5 $\pm$ 3,5
Pyridinoxid	kleiner 2%	0,182 $\pm$ 0,002	0,263 $\pm$ 0,002	1,700 $\pm$ 0,003	2,025 $\pm$ 0,004	0,231 $\pm$ 0,007	101,9 $\pm$ 2,1



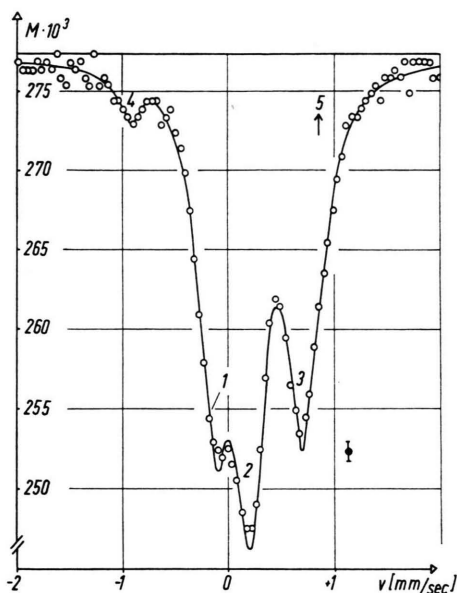
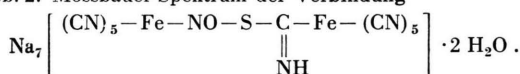


Abb. 2. Mössbauer-Spektrum der Verbindung



Ausgezogene Kurve: Summe von 4 Lorentz-Kurven den Meßpunkten (Kreise) rechnerisch angepaßt. Linien 1+3: Eisenkern, der einer Quadrupolwechselwirkung unterliegt; Linie 2: Eisenkern, oktaedrisch von 6 C-Atomen umgeben; Linien 4 und 5: Verunreinigung mit NOpr.

gestörter oktaedrischer C-Umgebung. Die Struktur des dimeren Anions lautet folglich:



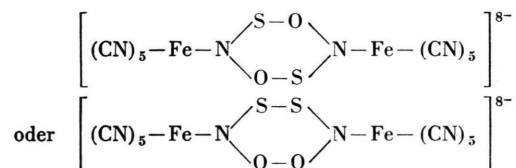
Wird die dimere Verbindung in Wasser gelöst und mit einem Methanol-Äther-Gemisch erneut ausgefällt, ergibt sich eine monomere Verbindung. Da die Werte für die Isomerieverschiebung dieser Verbindung und des NOpr beinahe übereinstimmen, liegt eine lockere Anlagerungsverbindung zwischen dem NOpr und einem Folgeprodukt des Thioharnstoffs vor. Die chemische Analyse läßt auf folgende Atomgruppen schließen:



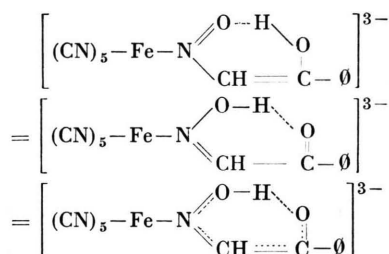
Die gegenüber dem NOpr stärkere Abweichung von der Oktaedersymmetrie verursacht die größere Quadrupolaufspaltung. Die Reaktion des NOpr mit Thioacetamid ergibt eine ähnliche lockere Anlagerungsverbindung mit den Atomgruppen:



Die Reaktionen des NOpr mit Sulfidionen und mit Acetophenon liefern Additionsverbindungen, bei denen die Werte für die Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung von Probe zu Probe erheblich abweichen und die Mössbauer-Linien stark verbreitert sind. Dieses unbeständige Verhalten läßt sich erklären, wenn sich bei den Reaktionen verschiedene Anionenstrukturen ausbilden. Für die Additionsverbindung mit Sulfidionen schlagen BARAN und MÜLLER<sup>11</sup> folgende dimere Strukturen vor:



Für die Additionsverbindung mit Acetophenon formuliert WEINSTOCK<sup>12</sup> mehrere mesomere Grenzstrukturen:



Die Struktur der Additionsverbindung mit Sulfitionen dagegen nimmt SWINEHART<sup>13</sup> als gesichert an. Entsprechend stimmen bei allen Proben dieser Verbindung die Werte für die Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung überein. Die Verbreiterung der Mössbauer-Linien gegenüber dem theoretischen Wert beträgt nur 12%. Ob kleine Verunreinigungen diese Linienverbreiterung verursachen, kann nicht entschieden werden, da die hohe Kernladungszahl der 4 Cs-Kationen die Mössbauer-Experimente erschweren. Verbindungen mit leichteren Kationen wiesen starke Verunreinigungen auf.

## 5. Mössbauer-Spektren einiger Substitutionsverbindungen

Im weiteren wurden Mössbauer-Spektren von 10 Substitutionsverbindungen des II-wertigen Eisens untersucht. Da alle Substitutionsverbindungen aus einer Reaktion des Liganden mit Amminprussiat hervorgehen, enthalten 4 Verbindungen restliches

Amminprussiat als Verunreinigung. Die Verbindungen mit DMSO und Morphinol ergeben Mössbauer-Linien mit nahezu theoretischer Halbwertsbreite. Die Linienverbreiterungen der 4 übrigen Verbindungen deuten auf Verunreinigungen kleiner als 2% hin, die im Mössbauer-Spektrum keine getrennten Linien erzeugen.

Mit Ausnahme der DMSO-Verbindung besitzen alle Substitutionsverbindungen Werte für die Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung, die denjenigen des Amminprussiates nahekommen. Daraus läßt sich schließen, daß bei ihnen die Bindung zum Fe-Atom über die Amingruppe des Liganden erfolgt. Beim DMSO ist aus Symmetriegründen nur eine Bindung über das O-Atom möglich. Die Werte für die Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung fallen zwischen diejenigen des Amminprussiates und des NOpr. GRANT<sup>14</sup> findet für das Anion des Amminprussiates die Form eines gestreckten Oktaeders, für das NOpr-Anion die Form eines gestauchten Oktaeders. Welche der beiden Oktaederformen für die DMSO-Verbindung zutrifft, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. BARAN et al.<sup>15</sup> nehmen ohne Begründung die Form des gestreckten Oktaeders an. Es liegt aber die Vermutung nahe, daß die DMSO-Anionen einen schwach gestauchten Oktaeder bilden. Der Wert der Isomerieverschiebung ist nämlich wie beim NOpr kleiner als derjenige des symmetrischen  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Anions.

Von den aromatischen Substitutionsverbindungen konnte auch die Verbindung mit p-Phenylendiamin fast rein dargestellt werden. Aus dem Mössbauer-Spektrum ergibt sich eine  $5 \pm 5$ -proz. Verunreinigung. Auf Grund der chemischen Analyse läßt sich dieser Verbindung folgende dimere Struktur zuordnen:



Ob restliches Amminprussiat oder eine unvollständige Dimerisierung die 5-proz. Verunreinigung verursachen, kann dem Mössbauer-Spektrum nicht entnommen werden.

Aus den Morphinol- und Äthanolamin-Verbindungen mit II-wertigem Eisen konnte WEINSTOCK<sup>12</sup> durch Oxydation mit Bromwasser die entsprechenden Verbindungen des III-wertigen Eisens gewinnen. Die Äthanolamin(III)-Verbindung fällt als ölige Substanz aus, die sich nur langsam zu einer amorphen Masse verfestigt. Entsprechend ist die Halbwertsbreite der Mössbauer-Linien verdoppelt

gegenüber dem theoretischen Wert. Die amorphe Verbindung liegt aber in reiner Form vor, da verschieden dargestellte Proben übereinstimmende Werte für die Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung liefern und die Flächen der beiden Mössbauer-Linien gleich sind. Die Morphinol(II)-Verbindung fällt bei der Darstellung als Kristallpulver aus. Ihr Mössbauer-Spektrum zeigt schmale Linien und einen ausgeprägten Goldanskii-Effekt. Auch diese Verbindung ließ sich somit rein darstellen.

Beide dreiwertigen Verbindungen zeigen gegenüber den entsprechenden zweiwertigen die gleiche Abnahme der Isomerieverschiebung mit  $0,116 \pm 0,005$  mm/sec. EPSTEIN<sup>16</sup> und COSTA et al.<sup>6</sup> beobachteten bei der Oxydation ihrer Prussiate eine Abnahme der Isomerieverschiebung gleicher Größenordnung. Die Vergrößerung der Quadrupolaufspaltung liegt bei den hier untersuchten Verbindungen ebenso wie bei COSTA et al.<sup>6</sup> zwischen 0,90 und 1,10 mm/sec.

BARAN<sup>17</sup> stellte aus NOpr und Pyridinoxid eine Verbindung dar, deren Struktur er noch nicht aufklären konnte. Das Mössbauer-Spektrum läßt auf eine reine Verbindung schließen; eventuell vorhandene Verunreinigungen fallen kleiner aus als 2%. Den Werten für die Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung ist mit Sicherheit zu entnehmen, daß Pyridinoxid das NOpr zu einem dreiwertigen Prussiat oxydiert.

## 6. Diskussion der Bindungsstärken

Das Infrarotspektrum einer Verbindung gibt Aufschluß über die Schwingungen der einzelnen Atomgruppen. Die Valenzschwingung der C- und N-Atome in den CN-Liganden [abgekürzt  $\nu(\text{CN})$ ] liefert im Infrarotspektrum aller Prussiate eine starke Bande im Bereich zwischen 2200 und 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Die genaue Schwingungsfrequenz dieser Bande hängt ab von der Bindungsstärke zwischen den C- und N-Atomen: je stärker die Bindung, desto größer die Schwingungsfrequenz.

Die CN-Bindung fällt am stärksten aus, wenn der sechste Ligand des Prussiat-Anions die d-Elektronen des Fe-Atoms stark an sich zieht. Nimmt auf diese Weise die d-Elektronendichte des Eisens ab, werden die s-Elektronen weniger abgeschirmt, der Kern des Fe-Atoms verspürt eine größere Elektronendichte und die Isomerieverschiebung in den Mössbauer-

Spektren wandert zu kleineren Werten. Im Gang der Isomerieverschiebung und der  $\nu(\text{CN})$ -Schwingungsfrequenz sollte sich ein gegenläufiges Verhalten zeigen: bei wachsender Schwingungsfrequenz sinkt der Wert der Isomerieverschiebung. Alle in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen lassen sich in eine Reihe mit dem erwarteten Verhalten einordnen.

Herrn Professor Dr. A. FLAMMERSFELD danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für ständige Unterstützung und zahlreiche wertvolle Ratschläge. Herrn Prof. Dr. E. J. BARAN, Herrn Prof. Dr. A. MÜLLER und Herrn Dipl.-Chem. N. WEINSTOCK, Anorg. Chem. Institut der Universität Göttingen, danke ich für die Überlassung der Verbindungsproben und für viele anregende Gespräche.

- <sup>1</sup> V. I. GOLDANSKII, E. F. MAKAROV u. V. V. KHRAPOV, Phys. Letters **3**, 344 [1963].
- <sup>2</sup> A. H. MUIR JR., K. J. ANDO u. H. M. COOGAN, Mössbauer Effect Data Index 1958–1965, Interscience Publishers, New York (usw.) 1966.
- <sup>3</sup> Siehe z. B. C. A. MILLER u. J. H. BROADHURST, Nucl. Instrum. **36**, 283 [1965].
- <sup>4</sup> R. FRITZ, Phys. Letters **31 A**, 226 [1970].
- <sup>5</sup> R. W. GRANT, R. M. HOUSLEY u. U. GONSER, Phys. Rev. **178**, 523 [1969].
- <sup>6</sup> N. L. COSTA, J. DANON u. R. M. XAVIER, J. Phys. Chem. Sol. **23**, 1783 [1962].
- <sup>7</sup> W. KERLER, W. NEUWIRTH, E. FLUCK, P. KUHN u. B. ZIMMERMANN, Z. Physik **173**, 321 [1963].
- <sup>8</sup> K. A. HOFMANN, Z. Anorg. Chem. **11**, 279 [1896].
- <sup>9</sup> J. MATAS u. T. ZEMCIK, Phys. Letters **19**, 111 [1965].
- <sup>10</sup> L. CAMBI, Atti. Accad. Nazl. Lincei Rend. **24**, 434 [1915].
- <sup>11</sup> E. J. BARAN u. A. MÜLLER, Angew. Chemie **81**, 909 [1969].
- <sup>12</sup> N. WEINSTOCK, Additions- und Substitutionsreaktionen des Pentacyanonitrosylferrat(II)-Ions, Diplomarbeit, Göttingen 1970.
- <sup>13</sup> J. H. SWINEHART, Coordin. Chem. Rev. **2**, 385 [1967].
- <sup>14</sup> R. W. GRANT, in: Mössbauer Effect Methodology, hrsg. v. I. J. GRUVERMAN, Bd. 2, Plenum Press, New York 1966.
- <sup>15</sup> E. J. BARAN, A. MÜLLER u. N. WEINSTOCK, XIIIas. Sesiones Quimicas Argentinas, Vortrag, San Luis 1970.
- <sup>16</sup> L. M. EPSTEIN, J. Chem. Phys. **36**, 2731 [1962].
- <sup>17</sup> E. J. BARAN, in Vorbereitung.