

# Magnetische und Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen von zeolithischen Eisenkontakte

F. Schmidt, W. Gunsser und A. Knappwost

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **30a**, 1627–1632 [1975]; eingegangen am 11. November 1975)

*Magnetic and Mössbauer Spectroscopic Studies of Iron-Clusters in Zeolites*

Iron clusters have been prepared within zeolite holes by reduction of zeolites containing ferrous ions. The diameter of these particles must therefore be smaller than 13 Å. They are superparamagnetic and their Mössbauer spectra show no HFS, even at 4 K.

The temperature dependence of the magnetic susceptibility of the unreduced zeolites obeys a Curie-Weiss law with  $p_{eff}=4,54 \mu_B$  and  $\Theta=105$  K. The Weiss curves of the reduced samples lie distinctly below those of the bulk material.

## Einleitung

Als kooperative, an den Kristallzustand gebundene Eigenschaft muß der Ferromagnetismus beim Übergang zu sehr kleinen Kristalldimensionen verschwinden. Für einige strukturempfindliche Eigenschaften der Ferromagnetika ist eine Änderung mit abnehmender Teilchengröße auch häufig untersucht und nachgewiesen worden. Dagegen wurde im Falle von Kobalt und Eisen gefunden, daß die spontane Magnetisierung bis herunter zu Teilchendurchmessern von 8 Å unterhalb Raumtemperatur konstant ist<sup>1, 2</sup>. Allerdings weist Kneller<sup>2</sup> darauf hin, daß bei den ohne Alterung erreichbaren Temperaturen die spontane Magnetisierung auch bei einer Curie-Punkterniedrigung um 50% praktisch noch unverändert ist, so daß diese danach bei Eisen und Kobalt auf diesem Wege nicht nachgewiesen werden kann.

Messungen an Substanzen, bei denen die Curie-Temperatur der kleinen Teilchen ohne Änderung der Teilchengröße zu erreichen ist, führten bisher zu unterschiedlichen Ergebnissen<sup>2</sup>. Aus sorgfältigen Untersuchungen von Knappwost und Burkard<sup>3</sup> ergab sich für Nickelteilchen mit einem mittleren Durchmesser von 20 Å die Curie-Temperatur des kompakten Materials.

Berechnungen der Temperaturfunktion der Suszeptibilität und der Curie-Temperatur  $T_c$  für eine Anordnung von 8 Atomen des Spins  $\frac{1}{2}$  von Dresselhaus<sup>4</sup> lieferten Änderungen von  $T_c$  um 50%. Nach Berechnungen von Binder<sup>5</sup> ist unterhalb der Curie-Temperatur des kompakten Materials die Magneti-

Sonderdruckanforderungen an Dr. F. Schmidt, Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 13, Institut für Physikalische Chemie, Laufgraben 24.

sierung kollektivparamagnetischer Teilchen aus bis zu ca. 1000 Spins beträchtlich kleiner als die eines ferromagnetischen Systems. Es tritt aber kein Phasenübergang wie bei kompaktem Material auf, sondern es kann auch im paramagnetischen Bereich eine Restmagnetisierung beobachtet werden.

Eine Verbreiterung des „Phasenübergangs“ ist nicht nur bei kleinen Teilchen zu beobachten, sondern auch in großen Kristallen, deren Kristallstruktur durch Verunreinigungen und Fehlstellen gestört ist<sup>6</sup>. Der Anteil der Oberflächenatome nimmt mit abnehmender Teilchengröße rasch zu. Teilchen, deren Durchmesser ca. 10 Å betragen, bestehen zu ca. 80% aus Oberflächenatomen. Da jedes Oberflächenatom als Fehlstelle anzusehen ist, ist deren Anzahl nur durch die Teilchengröße bedingt, wenn wir davon ausgehen, daß die Atome in den Clustern kristallographische Lagen einnehmen<sup>7, 8</sup>.

Während sich also bei so kleinen Teilchen die Frage, ob Fehlstelleneinfluß oder Teilchengrößen-Effekt ausschlaggebend sind, nicht stellt, ist der Einfluß der Verunreinigungen schwierig zu ermitteln.

Um bei höheren Meßtemperaturen ein Zusammensintern der Eisencluster zu verhindern, haben wir sie auf Zeolithträgern hergestellt. Durch die große innere Oberfläche der Zeolithe wurde eine hohe Metalldispersität erreicht, und durch die röntgenographisch bekannte Hohlraumstruktur wurden für das Wachstum der Teilchen obere Grenzen gesetzt. (Der Durchmesser der großen Hohlräume der Zeolithe vom Typ Linde X und Y beträgt ca. 13 Å.) Die Fremdatome sind besonders an Fehlstellen, hier also an den Oberflächenatomen, lokalisiert.

Bei kleinen Metallclustern in Zeolithhohlräumen werden im wesentlichen die Ionen des Trägermate-



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.

rials, neben eventuell vorhandenen Spuren des Reduktionsmittels, als „Verunreinigungen“ des Metalls wirken, da sie sich in atomaren Abständen von der Metalloberfläche befinden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die magnetischen Eigenschaften kleiner metallischer Bereiche in Abhängigkeit von der Teilchengröße zu untersuchen und den Einfluß des Trägermaterials zu diskutieren.

### Experimenteller Teil

Wir haben unsere Eisenzeolithe durch Imprägnieren von Linde X- und Linde Y-Zeolithen mit einer wäßrigen Lösung von  $\text{FeSO}_4$  bei  $p_{\text{H}}=5$  in Stickstoffatmosphäre hergestellt. Nach dem Filtrieren wurden die Sulfationen durch Waschen entfernt. Durch Konditionieren über gesättigter Ammoniumchloridlösung brachten wir die bei  $90^{\circ}\text{C}$  im Trockenschrank getrockneten Proben auf konstanten Wassergehalt, um dann eine chemische Analyse durchzuführen.

Vor der Reduktion entgasten wir unsere Proben 24 Stunden bei  $400^{\circ}\text{C}$  und  $10^{-5}$  Torr. Eine Reduktion der Eisenionen mit Wasserstoff ist nur oberhalb  $750^{\circ}\text{C}$  und unter Zerstörung des Zeolithgerüsts möglich<sup>9</sup>. Eine Photoreduktion gelang uns jedoch schon bei  $400^{\circ}\text{C}$ . Dazu füllten wir unsere entgasten Proben unter nachgereinigtem Stickstoff auf eine Quarzfritte, so daß diese nur weniger als 1 mm hoch bedeckt war. Durch Bestrahlung mit einer IR-Lampe brachten wir die Probe auf  $400^{\circ}\text{C}$ . Die Temperatur wurde unmittelbar unterhalb der Fritte mit einem Thermoelement gemessen. Von oben bestrahlten wir die Quarzapparatur mit dem Licht einer Quecksilber-Dampf-Lampe. Über die Probe wurde nachgereinigter Wasserstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 l/h geleitet. Die bei der Reduktion mit Wasserstoff entstehende Protonenform des Zeolithen ist aber nur beim Y-Typ stabil. Wir wählten daher als weitere Reduktionsmittel einerseits Natriumdampf bei  $400^{\circ}\text{C}$  und andererseits Natrium in flüssigem Ammoniak.

Alle Proben entgasten wir anschließend bei  $400^{\circ}\text{C}$  und  $10^{-5}$  Torr bis zur Gewichtskonstanz. (Die Entgasungszeit war länger als die Zeit für die magnetischen Messungen.) Über die N-H-Schwingungen im IR-Spektrum konnten wir überprüfen, ob die Entgasung der in flüssigem Ammoniak reduzierten Proben vollständig war. Nach allen Operationen wurde überprüft, ob die Faujasit-Struktur noch stabil war. Zur Vermeidung einer Oxidation und einer Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  wurden alle Operationen unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt.

Die Mößbauer-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Frieske u. Hoepfner aufgenom-

men, das mit konstanter Beschleunigung betrieben wurde. Die Pulverproben, für deren Herstellung in einigen Fällen  $^{57}\text{Fe}$ -Sulfat verwendet wurde, befanden sich in einem Verdampferkryostaten, dessen Temperatur von 4 bis 300 K regelbar war. Die Temperatur wurde am Wärmeaustauscher auf  $\pm 1\%$  genau gemessen. Als Quelle verwendeten wir  $^{57}\text{Co}$  in einer Kupfermatrix. Aus den Spektren wurde mit einem Computer-Fit-Programm, das nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate arbeitet, Absorption, Halbwertsbreite, Isomerieverschiebung und die Fläche unter den einzelnen Kurven berechnet.

Die ESR-Messungen führten wir an einem X-Band-Spektrometer Typ 20 XT der Firma AEG durch. Die Temperatur der Probe konnte mit einem temperierbaren Gasstrom zwischen 100 und 500 K eingestellt werden und wurde mit einem Thermometer auf  $\pm 0,5^{\circ}$  genau gemessen.

Die statischen magnetischen Messungen haben wir nach einer modifizierten Felddifferenzenmethode durchgeführt<sup>10, 11</sup>.

Zur Messung der Kraft, die ein inhomogenes Magnetfeld auf die Probe ausübt, liegt diese in der Mitte eines Luftspaltes zwischen den gestuften Polschuhen eines Elektromagneten, so daß die beiden homogenen Felder  $H_1$  und  $H_2$  senkrecht zur Zylinderachse der Proben stehen. Damit werden die Feldkomponenten  $H_y$  und  $H_z$  gleich Null, und längs eines Probenabschnittes  $dx$  besteht eine Feldinhomogenität. Auf das magnetische Moment  $p$

$$p = I_{\text{sp}} \cdot V \quad (1)$$

wirkt die Kraft

$$K = p \cdot (dH/dx). \quad (2)$$

Bei Annahme eines konstanten Querschnittes  $q$  erhalten wir:

$$K = q \int_{x_1}^{x_2} I(H) \frac{dH}{dx} dx = q \int_{H_1}^{H_2} I(H) dH. \quad (3)$$

Wählt man die Differenz  $H_2 - H_1$  so klein, daß überall mit ausreichender Genauigkeit

$$I(H) = I \left( \frac{H_1 + H_2}{2} \right) \quad (4)$$

gesetzt werden kann, so folgt

$$K = q(H_2 - H_1) \cdot I \left( \frac{H_1 + H_2}{2} \right). \quad (5)$$

Diese Kraft wird mit einer Kompensationseinrichtung ausgeglichen und durch Messung des Kompensationsstromes ermittelt<sup>12</sup>. Da die Packungsdichte der untersuchten Pulver oft schlecht reproduzierbar ist,

kann der Absolutfehler der Messung bis zu 5% betragen. Der relative Fehler ist bei allen Messungen kleiner als 1%. Zur Messung bei verschiedenen Temperaturen befindet sich die Probe in einem Kupferblock, der mit Kühlslängen und Heizwicklungen versehen ist. Die Temperatur wurde elektronisch konstant gehalten und mit einem Thermoelement gemessen. Zum besseren Temperaturausgleich zwischen Block und Probengefäß wurde die Probe mit Wasserstoff umspült. Die Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt  $\pm 1^\circ$ .

## Ergebnisse und Diskussion

### a) Mößbauer-Spektren

Die Mößbauer-Spektren der unreduzierten Fe-II-Y-Zeolithe stimmen mit den von Delgass et al.<sup>13</sup> gemessenen überein. Sie zeigen zwei Dubletts:

1. IS = 0,94, QS = 2,32;
2. IS = 0,64, QS = 0,60.

Nach Delgass et al. können wir das Dublett 1 den Eisenionen auf S<sub>1</sub>-Plätzen und das Dublett 2 Eisenionen in den großen Hohlräumen zuordnen, die über

Sauerstoffionen verbrückt bzw. mit OH<sup>-</sup> und O<sup>2-</sup> koordiniert sind. Die Spektren der unreduzierten Fe-II-X-Zeolithe (Abb. 1, oben) gleichen denen von Morice und Rees<sup>14</sup> gemessenen:

- Dublett 1: IS = 0,82, QS = 2,05;  
 Dublett 2: IS = 0,43, QS = 0,71.

Bei der Photoreduktion und der Reduktion mit Natriumdampf werden die leichter zugänglichen Eisenionen in den großen Hohlräumen zuerst reduziert, wodurch das Dublett 2 verschwindet und das Spektrum des unvollständig reduzierten Zeolithen erscheint (Abb. 1, unten).

Alle reduzierten Eisenzeolithe zeigen je nach Reduktionsgrad noch das Dublett 1 und außerdem ein Dublett mit IS = 0,2, das wir einer kollektivparamagnetischen Eisenphase zuordnen (Abb. 1, unten).

Kollektivparamagnetisches Verhalten kommt zu stande, wenn die magnetische Anisotropieenergie  $KV$  kleiner Teilchen in die Nähe der thermischen Energie  $kT$  kommt. ( $K$  ist die Anisotropiekonstante,  $V$  das Teilchenvolumen.) Die Relaxationszeit  $\tau_R$  für spontane Richtungsänderung des Magnetisierungs-

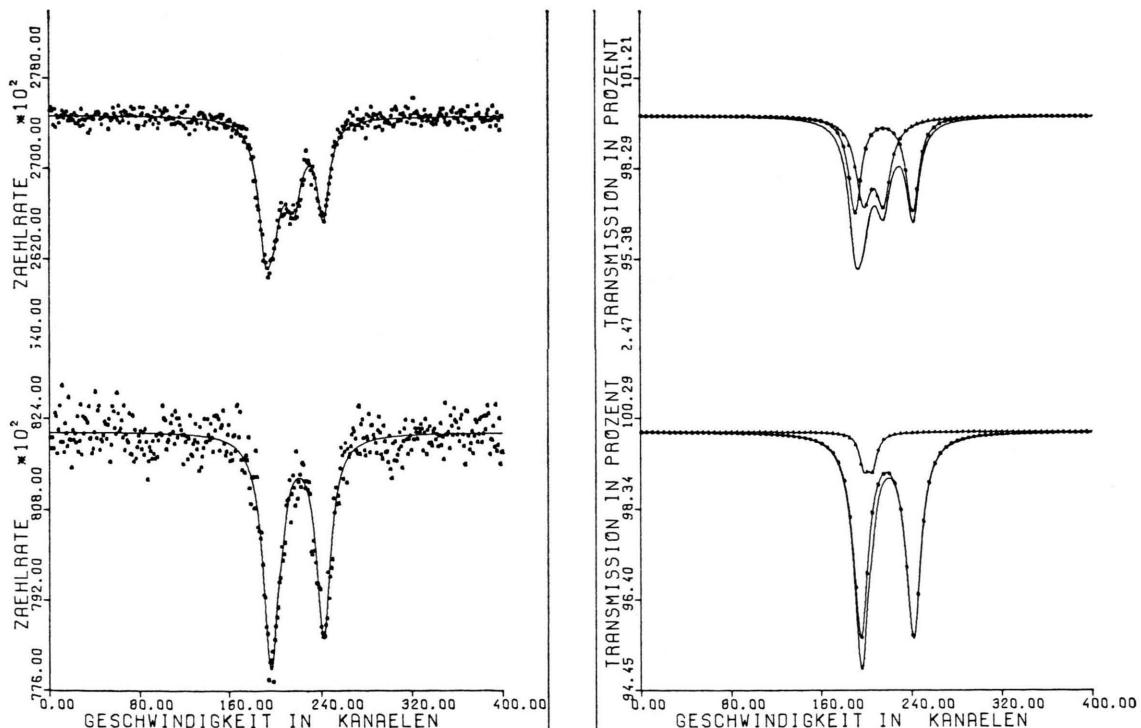


Abb. 1. Photoreduktion von Fe<sup>2+</sup>-X. Oben links: Fe<sup>2+</sup>-X vor der Reduktion, oben rechts: Computer-Fit, unten links: Fe<sup>2+</sup>-X, 5 h mit H<sub>2</sub> bei 673 K reduziert, unten rechts: Computer-Fit. Spektren bei Raumtemperatur mit  $v = \pm 8$  mm.

vektors ist durch die Néel'sche Gleichung gegeben:

$$\tau_R = \frac{1}{af} \exp(KV)/(kT) \quad (6)$$

( $a$  = Geometriefaktor,  $f$  = Larmor-Frequenz des Magnetisierungsvektors in einem effektiven Magnetfeld  $H_{\text{eff}}$ ).

Für die Höhe der Energiebarriere in kleinen Eisenteilchen gibt Bozorth<sup>15</sup> folgende Werte an  $KV/4$  für  $K > 0$ , leichte Richtung [100] und  $K = 575 \cdot 10^3$  (erg/cm<sup>3</sup>) bei 273 K. Für  $f$  ergibt sich  $f = KA/\varrho N_L h$ <sup>16</sup>.  $A$  ist das Atomgewicht,  $\varrho$  die Dichte,  $N_L$  die Loschmidt'sche Zahl und  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum.

Die Temperaturabhängigkeit von  $f$  ist durch die bei tiefen Temperaturen zu vernachlässigende Temperaturabhängigkeit von  $K$  gegeben.

Die magnetischen Quantenzahlen sind nur definiert, wenn die Larmor-Frequenz  $v_L$  des Kernspins um das Magnetfeld  $H(0)$  am Kernort größer als

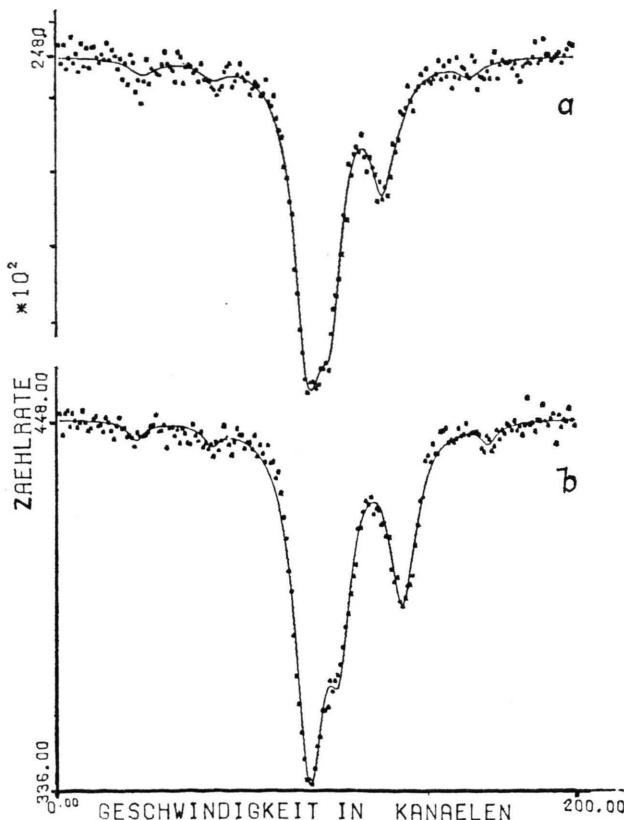


Abb. 2. Kollektivparamagnetismus von  $\text{Ze}^0 - \text{Y}$ . a) Spektrum bei 293 K, b) Spektrum bei 4,3 K. Spektren einer 24 h mit Natriumdampf bei 673 K reduzierten Probe, gemessen mit  $v = \pm 8 \text{ mm}$ .

$1/\tau_R$  ist. Ist die effektive Meßzeit  $t = 1/v_L$  kleiner als  $\tau_R$ , so erhält man eine „Momentaufnahme“, d. h. im Mößbauer-Spektrum wird eine HFS beobachtet. Ist  $t \gg \tau_R$ , mißt man nur den zeitlichen Mittelwert, d. h. die Zeeman-Aufspaltung verschwindet, und es tritt bei Vorhandensein eines elektrischen Feldgradienten ein Dublett auf. Abbildung 2 zeigt die bei 293 K und bei 4,3 K gemessenen Mößbauer-Spektren einer sehr lange mit Natriumdampf reduzierten Probe. Das Sextett führen wir in beiden Fällen auf größere Teilchen zurück, die sich außerhalb der Hohlräume befinden müssen. Die Fläche des Sextetts ist bei 4,3 K nicht größer als bei 293 K. Mit den Werten für Eisen<sup>17</sup>:  $t = 3,85 \cdot 10^{-8} \text{ s}$  und  $f = 1,77 \cdot 10^3 \text{ K s}^{-1}$  folgt aus Gl. (6) für das Dublett der kollektivparamagnetischen Phase:

$$\left(\frac{kT}{K}\right) \ln(a f \tau_R) > V. \quad (7)$$

Wenn wir in erster Näherung die Anisotropiekonstante  $K$  bei ca. 4 K für kompaktes Eisen einsetzen, dann läßt sich die maximale Größe  $V^{1/3}$  der kleinen metallischen Bereiche abschätzen:  $V^{1/3} < 15,6 \text{ Å}$ .

Kollektivparamagnetische Eisenschichten von 15 Å Dicke auf Al-Trägern ergeben nach Walker und Cleveland<sup>18</sup> bei Raumtemperatur im Mößbauer-Spektrum ein Dublett. Die QS des Doublets bei diesen Proben wird durch den Aluminiumträger hervorgerufen. Bei unseren Proben tritt bis zu 4 K hinunter noch kein Übergang Dublett – Sextett auf. Das Dublett mit  $IS \sim 0$  deuten wir hier durch einen Feldgradienten am Kernort, der durch die Ionen des Zeolithträgers hervorgerufen wird.

Mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie können wir also die einzelnen Teilsysteme in unseren Proben unterscheiden. Aus den Flächen unter den einzelnen Absorptionskurven haben wir für Eisen das Massenverhältnis der einzelnen Teilsysteme bestimmt.

### b) Magnetische Messungen

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der bei  $10^{-5}$  Torr und  $400^\circ\text{C}$  48 h entgasten Fe-II-Zeolithe zeigt ein Curie-Weiß-Gesetz mit  $\Theta = 105$  und  $p_{\text{eff}} = 5,54 \mu_B$ .

Die Magnetisierungskurven unserer reduzierten Proben zeigen nach einer linearen Anfangssteigung bei hohen Feldstärken ein zweites, nahezu lineares Kurvenstück, das wir auf ionischen Paramagnetismus oder Kollektivparamagnetismus mit Argumenten  $x = pH/kT < 1$  zurückführen.

Die Felddifferenzenmethode<sup>9</sup> gestattet uns, den Anteil, dessen Argument  $x$  der Langevin-Funktion bei den verwendeten Feldstärken und Temperaturen kleiner als eins war, von dem Anteil zu unterscheiden, für dessen Argument  $x > 25$  ist (Abb. 3), da nur für  $x > 25$  die Langevin-Funktion hinreichend horizontal verläuft.

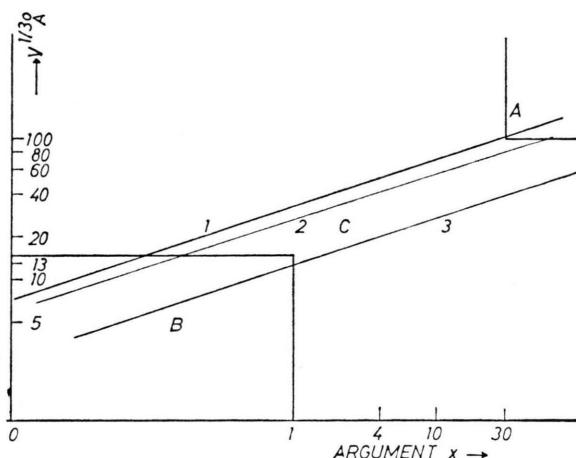


Abb. 3. Einfluß großer Eisenteilchen auf die Magnetisierungskurve kleiner Teilchen. 1)  $T=80\text{ K}$ ,  $H=5\text{ KG}$  bzw.  $T=160\text{ K}$ ,  $H=10\text{ KG}$ , 2)  $T=650\text{ K}$ ,  $H=5\text{ KG}$ , 3)  $T=650\text{ K}$ ,  $H=10\text{ KG}$ . A) Magnetisierungskurve horizontal,  $\chi=1/H$ . B) Nahezu lineare Anfangssuszeptibilität,  $\chi=\text{const}$ . C) Gekrümmter Bereich der Magnetisierungskurve,  $\chi=f(H)$ .

Da je nach Temperatur die Argumente unserer großen Teilchen (die das Sextett des Mößbauer-Spektrums liefern) zwischen 5 und 12 KG im Bereich von 5 und größer waren, muß der Einfluß der großen Teilchen auf die durch Extrapolation im  $\chi - 1/H$ -Diagramm erhaltenen Werte der paramagnetischen Suszeptibilität untersucht werden. Wie Knappwost<sup>19</sup> gezeigt hat, können bei der Felddifferenzenmethode im  $\chi - 1/H$ -Diagramm auch dann Geraden erhalten werden, deren Extrapolation auf  $1/H = 0$  eine paramagnetische Suszeptibilität vorausstellt, wenn keine paramagnetischen Ionen oder Teilchen vorhanden sind, sondern wenn die Argumente einer Langevin-Funktion kollektivparamagnetischer Teilchen im Bereich von 5 – 20 liegen.

Wir wendeten daher zur Trennung der Eigenschaften von Ionen bzw. kleinen Teilchen und großen Teilchen bei einer Reihe von Proben ein anderes Extrapolationsverfahren an.

Für Argumentwerte  $x > 4$  kann die Langevin-Funktion angenähert werden durch:  $L(x) = 1 - 1/x$ . Für die differentielle Suszeptibilität möge gelten:

$\chi = d(L(x))/dx = 1/x^2$ . Wird also  $\chi$  als Funktion von  $1/H^2$  aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade, die durch den Ursprung geht, wenn die  $x$ -Werte größer als 4 sind. Bei einer Extrapolation  $1/H^2 \rightarrow 0$  wird also keine paramagnetische Suszeptibilität vorausgesetzt. Sind aber neben Teilchen mit Argumentwerten  $x > 4$  auch Ionen oder kollektivparamagnetische Teilchen mit Argumenten  $< 1$  vorhanden, so tritt deren differentielle Suszeptibilität im  $\chi - 1/H^2$ -Diagramm als Ordinatenabschnitt in Erscheinung. Wir haben bei unseren Proben zur Bestimmung von  $\chi$  (im Bereich des zweiten, nahezu linearen Teils der Magnetisierungskurve bei hohen Feldstärken) den Differenzenquotienten  $\Delta\sigma/\Delta\bar{H}$  gebildet und diese Werte gegen  $1/H^2$  aufgetragen, wobei  $\bar{H}$  der Mittelwert von  $\frac{1}{2}(H_1 + H_2)$  ist.

Nach einer Korrektur für die magnetischen Eigenchaften des nicht ausgetauschten Natriumzeolithen und des Probengefäßes und für den Paramagnetismus des mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie bestimmten unreduzierten Anteils erhielten wir die Suszeptibilität der kleinen metallischen Bereiche von Eisen.

Die Suszeptibilität der kleinen metallischen Bereiche zeigt nach einer Korrektur für die Temperaturfunktion der spontanen Magnetisierung kein Curie-Gesetz. Die Abweichungen vom Curie-Gesetz können wir auf eine gegenüber dem kompakten Material geänderte Temperaturfunktion der spontanen Magnetisierung oder auf eine Erniedrigung der Curie-Temperatur zurückführen.

Bei Annahme der üblichen Temperaturfunktion der spontanen Magnetisierung berechnen wir für die kleinen Teilchen nach

$$\chi = I_{sp}^2 V/3 \varrho k T$$

eine Kantenlänge von  $V^{1/3} = 4\text{ \AA}$  bei den mit Natrium in flüssigem Ammoniak reduzierten Proben und  $V^{1/3} = 8\text{ \AA}$  bei den mit Natrium-Dampf reduzierten Proben. Dieser Wert ist kleiner als der aus den Mößbauer-Spektren bestimmte Wert für die obere Grenze der Teilchengrößenverteilung.

Die Temperaturfunktion der spontanen Magnetisierung bestimmten wir aus Gl. (8) und bezogen  $I_{sp}$  auf den bei der tiefsten Meßtemperatur erhaltenen Wert von  $I_{sp}$ .

Im mittleren Temperaturbereich ist für große Teilchen (Zahl der Spins  $N \rightarrow \infty$ ) der Unterschied in der Berechnung der Temperaturfunktion der Magnetisierung zwischen den Ergebnissen der Monte-Carlo-Methode von Binder<sup>5</sup> und der Moleku-

larfeldtheorie nicht sehr groß. Für sehr kleine Teilchen treffen die Voraussetzungen der Molekularfeldrechnungen nur noch bedingt zu (nach Binder beschreibt die Molekularfeldtheorie das Spin-System bei hohen Temperaturen nur im Grenzfall  $N \rightarrow \infty$  korrekt).

Im Temperaturbereich unserer Messungen ist auch die Molekularfeldtheorie noch eine brauchbare Näherung. Abbildung 4 zeigt einen Vergleich unserer Ergebnisse mit den Berechnungen von Hellenthal<sup>20</sup>.

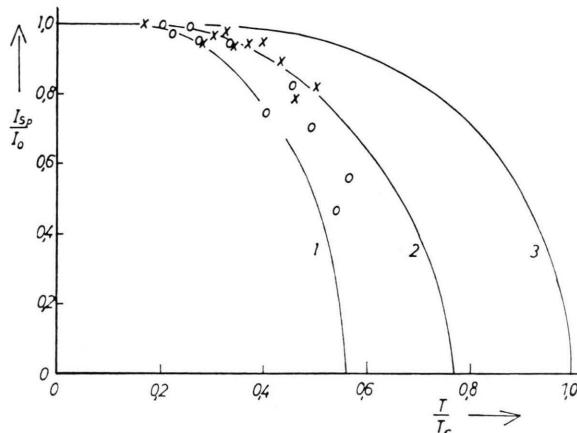


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung. Berechnete Kurven für dodekaederförmige Teilchen mit 1)  $V^{1/3}=5,6 \text{ \AA}$ , 2)  $V^{1/3}=9,1 \text{ \AA}$ , 3)  $V^{1/3}=\infty$ .  $\times$ : Reduktion mit Natriumdampf;  $\circ$ : Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak.

Abschließend ist die Frage zu beantworten, ob die Änderung der Temperaturfunktion der Magnetisierung auf einen direkten Einfluß des Zeolithträgers zurückgeführt werden muß.

Bei zeolithischen Palladium-Kontakten beobachteten Naccache et al.<sup>21</sup> mit Hilfe der ESR-Spektroskopie eine Wechselwirkung der Sauerstoffionen des Trägers mit den Palladiumatomen unter Bildung von

- <sup>1</sup> A. Knappwost, Z. Phys. Chem. N.F. **12**, 30 [1957]; A. Knappwost u. A. Illenberger, Naturwiss. **45**, 238 [1958].
- <sup>2</sup> E. Kneller, Ferromagnetismus, Springer-Verlag, Berlin 1962.
- <sup>3</sup> A. Knappwost u. E. Burkard, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68**, 163 [1964].
- <sup>4</sup> C. Dresselhaus, Phys. Rev. **126**, 1664 [1962].
- <sup>5</sup> K. Binder, Physica **62**, 508 [1972].
- <sup>6</sup> N. Steigenberger u. K. Stierstadt, Phys. Stat. Sol. (a) **12**, 133 [1972].
- <sup>7</sup> H. Spindler, Z. Chem. **13**, 1 [1973].
- <sup>8</sup> C. L. Briant u. J. J. Burton, Surf. Sci. **51**, 345 [1975].
- <sup>9</sup> B. Küspert, Dissertation, Berlin 1970.
- <sup>10</sup> A. Knappwost, Z. phys. Chem. A **188**, 246 [1941].
- <sup>11</sup> A. Knappwost, Z. Elektrochem. **63**, 278 [1959].
- <sup>12</sup> L. Pintschovius, Dissertation, Hamburg 1971. — L. Pintschovius u. W. Günßer, Z. Phys. Chem. (N.F.), im Druck.
- <sup>13</sup> W. N. Delgass, R. L. Garten u. M. Boudart, Z. Phys. Chem. **73**, 2970 [1969].

Pd-(I). Auch in reduzierten Nickel-Zeolithen ist mit Hilfe der ESR-Spektroskopie das Metall in der einwertigen Oxidationsstufe beobachtet worden<sup>22</sup>. Wir führten daher ESR-spektroskopische Messungen durch, um den Einfluß des Trägers auf die Eisen-Teilchen zu untersuchen.

Die ESR-Messungen ergaben eine ca. 1000 Oe breite, asymmetrische Linie. Der  $g$ -Faktor beträgt 2,08, was sowohl dem Wert für den paramagnetischen als auch für den ferromagnetischen Fall entspricht. Die große Linienbreite spricht für das Vorliegen von paramagnetischer Resonanzabsorption, obwohl nach Bagguley<sup>23</sup> die ferromagnetische Resonanzlinienbreite in kleinen Teilchen stark vom Reinheitsgrad abhängt.

Da nach den Ergebnissen der statischen magnetischen Messungen sowohl unreduzierte Eisen-II-Ionen vorliegen, die in unserem Temperaturbereich kein erkennbares ESR-Signal ergaben, als auch kollektiv-paramagnetische Teilchen mit magnetfeldstärkeunabhängiger Suszeptibilität und kollektivparamagnetische Teilchen mit feldstärkeabhängiger Suszeptibilität, erlauben die gemessenen ESR-Spektren keine eindeutigen Rückschlüsse.

Allerdings fanden wir auch keine Hinweise auf ein Vorhandensein von Fe-I-Ionen. Ebenso ergeben sich aus der Isomerielage unserer Mößbauer-Spektren keine Anzeichen dafür, daß Fe-I-Ionen vorliegen.

Wir schließen daraus, daß Teilchen mit Durchmessern kleiner als 10 Å in Übereinstimmung mit verschiedenen Theorien eine vom kompakten Material abweichende Temperaturfunktion der spontanen Magnetisierung haben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

- <sup>14</sup> J. A. Morice u. L. V. C. Rees, Trans. Faraday Soc. **64**, 1388 [1968].
- <sup>15</sup> R. M. Bozorth, Ferromagnetism, Verlag D. van Nostrand Company, Princeton, New Jersey 1951.
- <sup>16</sup> W. Kündig, H. Bömmel, G. Constabariss u. R. H. Lindquist, Phys. Rev. **142**, 327 [1966].
- <sup>17</sup> D. Arnold, Z. Chem. **11**, 409 [1971].
- <sup>18</sup> J. C. Walker u. B. Cleveland, Proc. of the Conf. on the Appl. of the Mössbauer Effect, Tihany 1969.
- <sup>19</sup> A. Knappwost, Z. Elektrochem. **61**, 1328 [1957].
- <sup>20</sup> W. Hellenthal, Z. Physik **170**, 303 [1962].
- <sup>21</sup> C. Naccache, M. Primet, M. V. Mathieu u. J.-F. Dutel, 3. Int. Conf. Molecular Sieves, Zürich 1973.
- <sup>22</sup> J. A. Rabo, V. Schomaker u. P. E. Pickert, Proc. Intern. Conf. Catalysis III, Amsterdam 1964, S. 1264.
- <sup>23</sup> D. M. S. Bagguley, Proc. Roy. Soc. London A **228**, 549 [1955].