

Der Mößbauereffekt an Nitrokomplexen
 $A_2PbFe(NO_2)_6$ [A^I : K, Tl, Rb, Cs]
 mit low-spin-konfigurierten Fe^{2+} -Ionen

The Mössbauer Effect of Nitro Complexes
 $A_2PbFe(NO_2)_6$ [A^I : K, Tl, Rb, Cs]
 with Fe^{2+} -Ions in the Low-spin State

J. PEBLER, G. BACKES, K. SCHMIDT und D. REINEN
 Sonderforschungsbereich 127
 (Kristallstruktur und chemische Bindung)
 und Fachbereich Chemie der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. **31 b**, 1289–1290 [1976]; eingegangen am 4. Juni 1976)

Nitro Complexes, Low-spin Fe^{2+} ,
 Mössbauer Effect, Ligand Field Parameters

Mössbauer data of low spin Fe^{2+} -ions in nitro complexes $A_2PbFe(NO_2)_6$ [A^I : K, Tl, Rb, Cs] are presented. Explicitly the dependence of the isomer shift δ on the FeN bond length is studied and correlated with the ligand field parameters Δ of the corresponding Ni^{2+} - and Cu^{2+} -compounds.

Die kubischen Elpasolithe $A_2PbFe(NO_2)_6$ mit $A = Tl, K, Rb$ und Cs wurden Mößbauer-spektroskopisch untersucht, und zwar im Temperaturbereich 4,2 K–450 K. Der experimentelle Aufbau wurde an anderer Stelle beschrieben¹. Die charakteristischen Mößbauer-Parameter wie Isomerieverschiebung δ , Halbwertsbreite und Quadrupolaufspaltung ΔE_Q , die sich aus der Anpassung von Lorentz-Linien an die Meßspektren ergaben, sind mit den entsprechenden Absorbertemperaturen in Tab. I aufgeführt. Die Mößbauer-Spektren der untersuchten Verbindungsreihe stellen Einzellinien dar, deren Halbwertsbreiten gegenüber der natürlichen Linienbreite des 14,4 keV-Niveaus von ^{57}Fe leicht verbreitert sind. Bemerkenswert ist eine geringfügige Zunahme der Linienbreite in der Reihenfolge $Tl < K < Rb < Cs$.

Fe^{2+} liegt in den untersuchten Nitrokomplexen im low-spin-Zustand vor. Auffallend ist der betragsmäßige Unterschied der Isomerieverschiebung gegenüber den δ -Werten anderer $Fe(II)$ -Komplexe, wie z. B. des $K_4[Fe(CN)_6]$ ($\delta = -0,220(5) \text{ mm s}^{-1}$)². In Übereinstimmung damit ist jedoch, daß die Liganden NO_2^- und CN^- in der spektrochemischen Reihe recht weit auseinander stehen. Da der Nitroligand ein deutlich schwächerer σ -Donor als CN^- ist, wird der Ligandenfeldparameter Δ signifikant erniedrigt. Der gleiche Tatbestand führt für NO_2^- zu einer kleineren s-Elektronendichte am Kernort, d. h. zu einer Erhöhung der Isomerieverschiebung.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. REINEN, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn.

Tab. 1. Isomerieverschiebung (relativ gegen $Fe(Pd)$) und Halbwertsbreite der Mößbauerlinie sowie Gitterparameter von Nitrokomplexen mit low-spin Fe^{2+} -Ionen in oktaedrischer Koordination.

Verbindung	T K	δ mm s^{-1}	Γ mm s^{-1}	Gitterparameter $\frac{a}{\text{Å}}$
$Tl_2PbFe(NO_2)_6$	5	0,159(5)	0,26	10,39
	80	0,153	0,26	
	295	0,098	0,26	
	420	0,024	0,27	
$K_2PbFe(NO_2)_6$	5	0,156	0,26	10,31
	80	0,152	0,27	
	295	0,098	0,27	
	420	0,024	0,26	
$Rb_2PbFe(NO_2)_6$	5	0,194	0,29	10,46
	80	0,186	0,29	
	295	0,125	0,29	
	420	0,048	0,29	
$Cs_2PbFe(NO_2)_6$	5	0,241	0,32	10,64
	80	0,235	0,32	
	295	0,158	0,33	
	420	0,102	0,33	
$K_2PbCu(NO_2)_6$ ($^{57}Fe^{2+}$ -dotiert)	5			10,68
	80			
	295	0,160		
$Cs_2PbCu(NO_2)_6$ ($^{57}Fe^{2+}$ -dotiert)	5			$c = 10,75$ $a = 11,04$ $b = 11,01$
	80	0,308		
	250	0,224		
	295	0,200		

Da die π -Acceptor-Eigenschaften des Nitroliganden vergleichsweise schwach ausgeprägt sind², können sie unberücksichtigt bleiben.

Auf der Basis des Konzepts der „partiellen Isomerieverschiebung“³ kann für das komplexe Anion $[Fe(NO_2)_6]^{4-}$ der zu erwartende Betrag für die Isomerieverschiebung zu $\delta = +0,06 \text{ mm s}^{-1}$ abgeschätzt werden. In dieser nur grob qualitativen Betrachtung bleibt der Einfluß der A-Kationengrößen

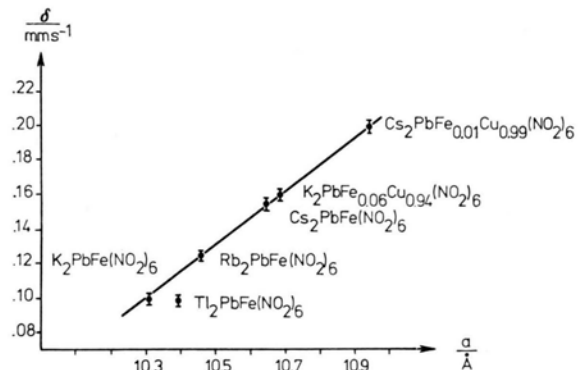


Abb. 1. Isomerieverschiebung von Nitrokomplexen mit low-spin Fe^{2+} -Ionen in oktaedrischer Stickstoffkoordination in Abhängigkeit von der kubischen Gitterkonstanten a .

bzw. der unterschiedlichen Gitterparameter auf die Fe-N-Bindungslängen unberücksichtigt. In Abb. 1 haben wir daher den Betrag der Isomerieverschiebung $\delta(T=295\text{ K})$ als Funktion der Gitterkonstanten a (Raumtemperatur) dargestellt. Offenbar nimmt die Elektronendichte $|\Psi(0)|^2$ am Fe-Kernort in guter Näherung linear mit zunehmendem Gitterparameter ab. Den gleichen Befund erhält man, wenn die Ligandenfeldparameter Δ der entsprechenden Ni^{2+} - oder Cu^{2+} -Nitrokomplexe $\text{A}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{U}^{\text{II}}(\text{NO}_2)_6$ mit dem dem Pb^{2+} -Ion in der Größe vergleichbaren Sr^{2+} auf der B^{II} -Position gegen die Gitterkonstanten aufträgt (Abb. 2). Mit steigendem a fällt Δ linear ab. Die Δ -Erniedrigung beim Übergang von den Cs- zu den K-Komplexen ist deutlich und beträgt mehr als 1000 cm^{-1} ($\approx 10\%$). Die Gitteraufweitung führt offenbar zu einer nicht unerheblichen Fe-N-Abstandsvergrößerung, die einer Bindungsschwächung entspricht. Aufgrund von Mößbauer-Hochdruckexperimenten⁴ weiß man, daß in der Regel mit einer Abnahme des Metallion-Liganden-Abstands und den direkten Beitrag der 4s-Elektronen zur Isomerieverschiebung signifikant erhöhen kann. Die mit abnehmendem Metall-Ligand-Abstand, d.h. zunehmender Kovalenz verknüpfte Verringerung der d-Elektronendichte im Bereich des Zentralions führt zu einer weiteren Abnahme der Isomeriever-

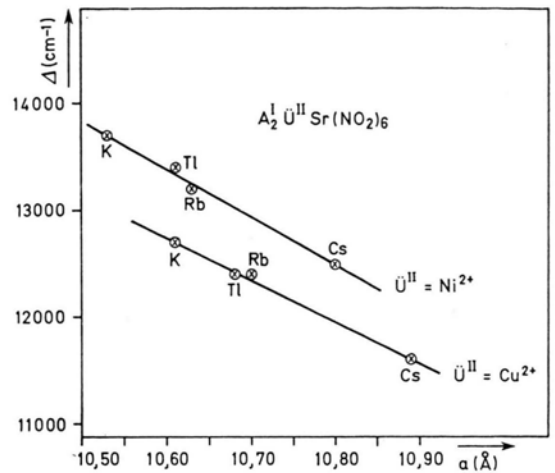


Abb. 2. Die Variation des Ligandenfeldparameters Δ von Nitrokomplexen des Ni^{2+} - und Cu^{2+} -Ions mit der Gitterkonstanten (im Falle der Cu^{2+} -Verbindungen wurde über die *o*-rhombschen Gitterkonstanten gemittelt²).

schiebung. Der ^{57}Fe -dotierte Cu^{2+} -Nitrokomplex fügt sich mit seiner Isomerieverschiebung überraschend gut in die Abb. 1 ein. Man darf dementsprechend annehmen, daß die Fe^{2+} -Ionen sich in ihrer Größe dem Cu^{2+} -Ion anpassen.

Zur Weiterführung der Untersuchungen sind Hochdruckexperimente vorgesehen.

¹ J. PEBLER u. W. PETZ, Z. Naturforsch. **29b**, 658 [1974].

² D. REINEN, C. FRIEBEL u. K. P. REETZ, J. Solid. State Chem. **4**, 103 [1972].

³ G. M. BANCROFT and R. M. PLATT, Advances in Inorg. Chem. and Radiochem. **15**, 59–241 [1972].

⁴ R. MÖSSBAUER, Angew. Chem. **14**, 524 [1971].

⁵ E. SIMANEK u. Z. ŠCROUBEK, Phys. Rev. **163**, 275 [1967]; E. SIMANEK u. A. Y. C. WONG, Phys. Rev. **166**, 348 [1968].