# Mössbauer-Spektroskopische Untersuchungen an der high/low spin Eisen(II)-Verbindung $Cs_2Fe^HFe^L(CN)_6$

Mössbauer Spectroscopic Investigation of the High/Low Spin Iron(II) Compound $Cs_2Fe^HFe^L(CN)_6$

W. D. Griebler, J. Pebler, K. Schmidt und D. Babel

Fachbereich Chemie und Sonderforschungsbereich 127 der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. **32b**, 992–997 [1977]; eingegangen am 2./23. Juni 1977)

Mössbauer Spectra, Hexacyanoferrat(II), Elpasolite, Structure, Mixed Spin, Jahn-Teller Effect

By Mössbauer spectroscopy the cubic compound $CsFe(CN)_3$, $a = 5.20_8$ Å, is shown to contain high and low spin iron(II) in 1:1 proportion independant of temperature $4.2 \leqq T \leqq 600$ K. This gives evidence of isomorphism with the elpasolite $Cs_2MgFe(CN)_6$. The quadrupol splitting of the high spin iron(II) spectra strongly depends on temperature and vanishes beyond 400 K. This behaviour is interpreted in terms of static Jahn Teller distortion in the low temperature range, also indicated by the splitting of the IR absorption associated with the Fe–N stretching frequency.

The data of Mössbauer and IR spectra, as well as of magnetic susceptibility measurements are given and discussed.

## Einleitung

Zur Darstellung von Fluorelpasolithen $A_2BM^{III}F_6$ (A, B = Alkalimetallion, $r_A > r_B$; M = Übergangsmetallion)[1–4] hatten wir u. a. auch entsprechend zusammengesetzte Hexacyanoverbindungen, die im Fluorstrom erhitzt wurden, eingesetzt[2,5]. Bei der Präparation der benötigten Cyanide erhielten wir diese Verbindungen z. T. in Form von Einkristallen. Da außer den Strukturen der zu den kubischen Elpasolithen zählenden Verbindungen $Cs_2LiM^{III}(CN)_6$[6–8] nichts über die Kristallstrukturen anderer Vertreter $A_2BM^{III}(CN)_6$ bekannt war, veranlaßte uns dies zu einer röntgenographischen Einkristallstrukturbestimmung am Beispiel der monoklinen Verbindung $Cs_2KFe(CN)_6$[2]. Die Ergebnisse[9] zeigten, daß es sich hierbei um eine verzerrte Elpasolithstruktur handelt, die völlig analog zur Kryolithstruktur[10] der Fluoride $Na_3M^{III}F_6$ zu sehen ist und auch in derselben Raumgruppe $C_{2h}^5$–$P2_1/n$ mit 2 Formeleinheiten pro Zelle kristallisiert[2,9].

Da Fluoride $A_2BMF_6$ bei Vergrößerung des Toleranzfaktors $t = \sqrt{2}(r_A + r_F)/(r_B + r_M + 2r_F)$ von der Kryolith- in die Elpasolithstruktur übergehen[1], versuchten wir daraufhin auch Cyanide mit größeren Kationen $A = NR_4^+$ (R = $CH_3$, $C_2H_5$) herzustellen. Unter den gebildeten Verbindungen konnten wir jedoch bis jetzt keine neuen kubischen Vertreter identifizieren. Eine kubisch kristallisierende Substanz hinterblieb aber bei der thermischen Zersetzung von $[N(CH_3)_4]_2CsFe(CN)_6$. Wie die Analyse zeigte, war dabei die Eisen(II)-Verbindung $CsFe(CN)_3$ entstanden, die nach ihrer Gitterkonstante von $a = 5{,}20_8$ Å als Perowskit aufzufassen ist und dem schon von Keggin und Miles[11] berichteten $KFe(CN)_3$ entspricht.

Von Röntgenpulveraufnahmen an $CsFe(CN)_3$ ist ein Hinweis auf eine Verdopplung der Gitterkonstanten, die bei der vermuteten Isotypie mit dem kubischen Elpasolith $Cs_2MgFe(CN)_6$[12] auftreten müßte, nicht zu erwarten. Zur Klärung der damit verbundenen Frage, ob die Cyanogruppen in ungeordneter oder gemäß CN–Fe–NC–Fe–CN geordneter Orientierung vorliegen, wurden daher hierauf empfindlicher ansprechende Methoden herangezogen: Neben magnetischen und IR-spektroskopischen führten wir vor allem Mössbauer-spektroskopische Untersuchungen durch, über deren Ergebnisse im folgenden berichtet wird.

Sonderdruckanforungen an Dr. J. Pebler, Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, *D-3550 Marburg.*

## Experimentelles

*Darstellung und Analyse*

1 g feingepulvertes $Cs_3Fe(CN)_6$ wird in 30 ml einer 10-proz. Lösung von $[N(CH_3)_4]OH$ 1 h gerührt. Es bildet sich ein hellgelber Niederschlag von $[N(CH_3)_4]_2CsFe(CN)_6$, der abgesaugt, mit Wasser und Aceton gewaschen und bei 100 °C getrocknet wird. Das so wasserfrei erhaltene Produkt wird im Vakuum langsam (50 °C/h) auf 300 °C erwärmt. Mittels DTA/DTG wurde festgestellt, daß dabei bei 290 °C die thermische Zersetzung unter Reduktion des Fe(III) und Abspaltung von Dicyan gemäß $[N(CH_3)_4]_2CsFe^{III}(CN)_6 \rightarrow CsFe^{II}(CN)_3 + 2\,N(CH_3)_4CN + 1/2\,(CN)_2$ erfolgt. Die flüchtigen Komponenten lassen sich in einer Kühlfalle auffangen. $CsFe(CN)_3$ hinterbleibt als graues, an der Luft beständiges Pulver folgender Zusammensetzung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | Fe 20,93 | C 13,51 | N 15,75, |
| Gef. | Fe 21,1 | C 13,4 | N 15,2. |

*Röntgenpulverdiffraktogramm und Dichte*

Die mit CuK$\alpha$-Strahlung im Bereich bis $2\theta = 60°$ beobachtbaren Reflexe konnten alle kubisch primitiv mit $a = 5{,}20$ Å indiziert werden. Die Werte betragen in der Reihenfolge $hkl$, $(I_{rel})$, $d_{ber}/d_{ber}$: 100(5), 5,203/5,208, 110(100), 3,686/3,683, 111(22), 3,005/3,007, 200(32), 2,604/2,604, 210(6), 2,330/2,329, 211(28), 2,125/2,216, 220(14), 1,840/1,841, 310(12), 1,645/1,647 Å.

Pyknometrisch wurde eine Dichte von 3,05 gcm$^{-3}$ bestimmt. Die Röntgendichte beträgt 3,13 gcm$^{-3}$ für 1 Formeleinheit pro Elementarzelle.

*Magnetische Suszeptibilitätsmessung*

Mit einem vibrating sample Magnetometer (Princeton Applied Research PAR) wurde im Temperaturbereich $4{,}2 \leqq T \leqq 250$ K bei 15 Temperaturen und jeweils 8 Feldstärken zwischen 7,12 und 18,7 kOe die folgenden für Diamagnetismus korrigierten effektiven Momente $\mu_{eff}$/BM (T/K) ermittelt: 2,908(4,6), 3,510(9,6), 3,685(12,5), 3,730(17,1), 3,687(21,7), 3,659(31,4), 3,619(41,0), 3,646(49,4), 3,671(59,3), 3,723(78,3), 3,785(103,8), 3,832(157,3), 3,821(192,8), 3,793(243,3). In erster Näherung läßt sich der Temperaturverlauf durch eine Ausgleichsgerade mit den Curie-Weiss-Parametern $\mu_{cw} = 3{,}83$ BM und $\theta = -3$ K wiedergeben.

*IR-Spektren*

Die Substanz wurde in Nujolverreibung im Bereich 250–4000 cm$^{-1}$ (Perkin-Elmer 457, CsI-Platten) und in Form eines Polyäthylen-Preßlings im Bereich 70–440 cm$^{-1}$ (Polytec FIR 30) untersucht. Folgende Banden, die nur im Falle der längstwelligen Schwingung (FIR) aufgespalten waren, wurden beobachtet: 2090, 593, 460, 225/215 cm$^{-1}$.

*Mössbauer-Spektren*

Messungen an $^{57}Fe$ in $CsFe(CN)_3$ wurden im Temperaturbereich $4{,}2 \leqq T \leqq 600$ K durchgeführt und relativ gegen eine 10 mCi $^{57}Co$(Pd)-Quelle bei Raumtemperatur aufgenommen. Der experimentelle Aufbau ist an anderer Stelle beschrieben[13].

Zur Ermittlung der charakteristischen Mössbauer-Parameter (Isomerieverschiebung $\delta$, Linienintensität A und Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q$) wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate Lorentz-Linien an die Spektren angepaßt. Dazu wurden Lage, Amplitude und Halbwertsbreite $\Gamma$ der Absorptionslinien als freie Parameter variiert. Als Maß für die Güte der Anpassung wurde der $\chi^2$-Test verwendet (s. Tab. I).

## Der Mössbauer-Effekt von $^{57}Fe$ in $CsFe(CN)_3$

*Isomerieverschiebung*

Für Abb. 1 sind drei Mössbauer-Spektren aus Tab. I ausgewählt worden, die bei drei verschiedenen Absorbertemperaturen T aufgenommen wurden. Bei höheren Temperaturen werden zwei Absorptionslinien beobachtet, von denen die eine bei tieferen Temperaturen aufspaltet. Darin zeigt sich das Vorliegen von zwei verschiedenen Fe-Positionen in $CsFe(CN)_3$. Nach der Größe der Isomerieverschiebung $\delta = -0{,}279(5)$ mms$^{-1}$ ($T = 295$ K) ist der bei negativen Geschwindigkeiten liegenden Einzellinie

Tab. I. Werte für die Isomerieverschiebung $\delta$, Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q$ und Halbwertsbreite $\Gamma$, sowie für das Verhältnis der Flächen A des Resonanzeffekts von $Fe^{II}$ high spin zu $Fe^{II}$ low spin für einige ausgewählte Temperaturen T. Die Werte der Isomerieverschiebung sind gegen Fe(Pd) bei Raumtemperatur $T = 298$ K angegeben.

| T / K | $\delta(^1A_1)$ / mm · s$^{-1}$ | $\delta(^5T_2)$ / mm · s$^{-1}$ | $\Delta E_Q(^5T_2)$ / mm · s$^{-1}$ | $\Gamma(^1A_1)$ / mm · s$^{-1}$ | $\Gamma(^5T_2)$ / mm · s$^{-1}$ | $A(^5T_2)/A(^1A_1)$ | $\chi^2$ / Kanal |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4,2 | −0,197(5) | 1,055(5) | 0,577(8) | 0,350(8) | 0,445(8) | 1,02 | 1,07 |
| 80 | −0,199 | 1,040 | 0,354 | 0,337 | 0,415 | 0,97 | 1,05 |
| 180 | −0,225 | 0,986 | 0,268 | 0,314 | 0,395 | 0,95 | 1,02 |
| 296 | −0,279 | 0,917 | 0,168 | 0,302 | 0,340 | 0,89 | 1,1 |
| 375 | −0,316 | 0,880 | 0,063 | 0,305 | 0,320 | 0,88 | 1,08 |
| 417 | −0,337 | 0,853 | < 0,05 | 0,300 | 0,315 | 0,87 | 1,04 |
| 573 | −0,410 | 0,757 | – | 0,290 | 0,310 | 0,84 | 1,06 |

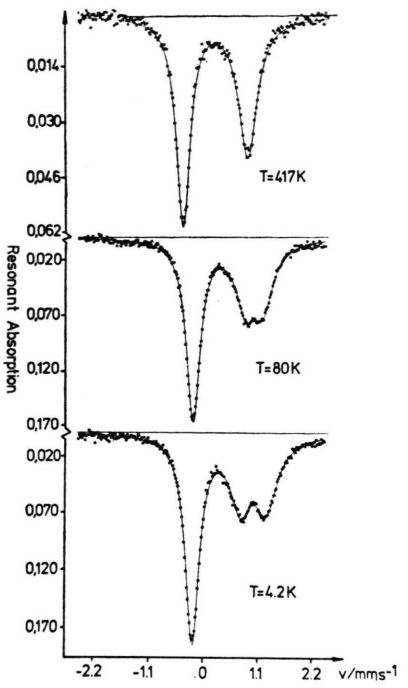


Abb. 1. Auswahl an $^{57}$Fe-Mössbauer-Spektren für $CsFe(CN)_3$.

ein low spin konfiguriertes Fe(II) ($t_{2g}^6 e_g^0$) zuzuordnen. Die Isomerieverschiebung $\delta = 0{,}917(5)$ mms$^{-1}$ ($T = 295$ K) des bei positiven Geschwindigkeiten liegenden Dubletts fällt in den Bereich, der für high spin Fe(II) ($t_{2g}^4 e_g^2$) zu erwarten ist. Der Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Isomerieverschiebungen für $K_4Fe(CN)_6$, $\delta(^1A_1) = -0{,}220(5)$ mms$^{-1}$ [14] bzw. für $Fe(phen)_2(NCS)_2$, $\delta(^5T_2) = 1{,}15(1)$ mms$^{-1}$ [15] legt nahe, daß das in $CsFe(CN)_3$ beobachtete low spin-Eisen ($Fe^{vII}$) vom Kohlenstoff, und umgekehrt das high spin-Eisen ($Fe_H^{II}$) vom Stickstoff der Cyanogruppe koordiniert ist.

*Linienintensität*

Quantitative Angaben über das Mengenverhältnis der demnach in $CsFe(CN)_3$ anzunehmenden $Fe_L^{II}C_6$- und $Fe_H^{II}N_6$-Gruppierungen sind den Intensitäten $A(^1A_1)$ und $A(^5T_2)$ der beiden Mössbauer-Linien zu entnehmen. Wenn man die Stärke der Resonanzabsorption A, d.h. die Flächen unter den Absorptionslinien, in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt, ergeben sich Informationen über das gitterdynamische Verhalten der entsprechenden Fe-Atome.

In der Näherung des dünnen Absorbers gilt $A \propto f \cdot n$, wobei f der Debye-Waller-Faktor und $n$ die Zahl der Resonanzatome pro cm$^3$ des Absorbers ist. Die Ermittlung von $n$ setzt die Kenntnis des Temperaturverhaltens der Debye-Waller-Faktoren f(T) für die beiden Eisenatome in den Zuständen $^5T_{2g}$ und $^1A_{1g}$ voraus. Da diese am absoluten Nullpunkt als näherungsweise gleich angenommen werden dürfen, kann aus dem für $CsFe(CN)_3$ bei $T = 4{,}2$ K ermittelten Flächenverhältnis $A(^5T_2)/A(^1A_1) \approx 1$ (vgl. Tab. I) auf ein Mengenverhältnis von $n(Fe_H^{II})/n(Fe_L^{II}) \approx 1$ geschlossen werden.

Mit zunehmender Temperatur wird dieses Flächenverhältnis allerdings kleiner und beträgt für Raumtemperatur nur noch etwa 0,9. Die Ursache für diese Reduzierung kann einmal in einer Änderung des Quotienten $n(Fe_H^{II})/n(Fe_L^{II})$ mit der Temperatur bestehen, d.h. in einem Konfigurationswechsel $^5T_{2g}(t_{2g}^4\text{-}e_g^2) \rightarrow {}^1A_{1g}(t_{2g}^6)$. Zum anderen ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sich durch verschiedene Temperaturabhängigkeiten f(T) das Verhältnis der Debye-Waller-Faktoren der beiden Eisenpositionen ändert.

Da die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen eine weitgehende Temperaturunabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments $\mu_{eff}$ (*ca.* 3,7–3,8 BM im Bereich 20–240 K) ergeben haben, ist die erstgenannte Möglichkeit eines mit zunehmender Temperatur begünstigten Übergangs high $\rightarrow$ low spin auszuschließen. Sie ist auch unwahrscheinlich, weil in der Regel nur der umgekehrte Fall eines mit der Temperatur zunehmenden high spin-Anteils beobachtet wird. Daher ist zu vermuten, daß die bei höherer Temperatur eintretende Reduzierung des Intensitätsverhältnisses $A(^5T_2)/A(^1A_1)$ durch einen niedrigeren Debye-Waller-Faktor für $Fe_H^{II}$, d.h. eine geringere Ankopplung des high spin-Eisens an das Restgitter zustandekommt. Dies ist mit der Annahme einer schwächeren Bindung $Fe_H^{II}$–N und einem größeren Bindungsabstand im Vergleich zu $Fe_L^{II}$–C im Einklang.

*Quadrupolaufspaltung*

Die Anpassung von Lorentz-Linien an die $^{57}$Fe-Mössbauer-Spektren des $CsFe(CN)_3$ ergibt für die low spin konfigurierte $Fe_L^{II}(^1A_1)$-Position eine Einzellinie und damit $\Delta E^Q(^1A_1) \approx 0$. Die geringfügige Temperaturabhängigkeit der Linienbreite $\Gamma$ könnte auf eine kleine Störung der $O_h$-Symmetrie des umgebenden Oktaeders hinweisen.

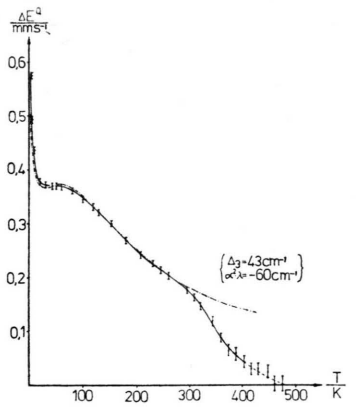


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung $\Delta E^Q(^5T_2)$ in $CsFe(CN)_3$. Die strichpunktierte Kurve gibt mit den Werten $\alpha^2\lambda = -60\ cm^{-1}$ und $\Delta_3 = 43\ cm^{-1}$ den theoretischen Verlauf der elektrischen Quadrupolwechselwirkung nach Gl. (3) an.

Für die high spin konfigurierte $Fe_H^{II}(^5T_2)$-Position wird hingegen im Tieftemperaturbereich eine Quadrupolaufspaltung $\Delta E^Q(^5T_2)$ beobachtet. Sie zeigt eine relativ drastische Temperaturabhängigkeit und verschwindet oberhalb von etwa T = 400 K (s. Abb. 1, 2).

## Diskussion

Nach den vorliegenden Mössbauer-Untersuchungen enthält die Verbindung $CsFe(CN)_3$ high und low spin Eisen(II) im Verhältnis 1 : 1 (= $Fe^H$ : $Fe^L$), so daß die Formulierung $Cs_2Fe^HFe^L(CN)_6$ angezeigt ist. Die Vermutung, daß die Verbindung wie $Cs_2MgFe^L(CN)_6$ als Elpasolith und im Speziellen als $Fe_H^{II}$-Homologes der genannten Magnesiumverbindung aufzufassen ist, wird durch die magnetischen und IR-spektroskopischen Befunde erhärtet. Durch eine röntgenographische Einkristallstrukturanalyse an $Cs_2MgFe(CN)_6$ ist die oktaedrische Koordination des Magnesiums durch 6 N der Cyanogruppen sichergestellt[12]. Das für $Cs_2Fe^HFe^L(CN)_6$ beobachtete magnetische Moment – wegen der verdoppelten Formel um den Faktor $\sqrt{2}$ auf $\mu_{cw} = 5{,}42$ BM zu vergrößern – besitzt einen Wert, der für sechsfach stickstoffkoordiniertes $Fe^H$ auf den Magnesiumplätzen zu erwarten ist und den Momenten von z. B. $\mu_{eff} = 5{,}41$ BM (295 K) für $[Fe^{II}(NH_3)_6][Fe_2(CO)_8]$ oder $\mu_{eff} = 5{,}49$ BM (295 K) für $[Fe^{II}(py)_6]I_2$ entspricht[16].

In Tab. II ist die Zuordnung der beobachteten IR-Banden von $Cs_2Fe^HFe^L(CN)_6$ in Anlehnung an die Befunde von $K_4Fe(CN)_6$[17] und $Cs_2MgFe(CN)_6$[18] wiedergegeben. Die Lage der C–N-Valenzschwingung bei 2090 $cm^{-1}$ ist typisch für eine verbrückende Cyanogruppe, die mit ihrem Kohlenstoffende an $Fe^{LII}$ gebunden ist[19]. Eine im Vergleich zu isolierten $Fe(CN)_6^{4-}$-Oktaedern[17] auftretende kurzwellige Verschiebung dieser Bande und der oktaedrischen Valenz- und Deformationsschwingungen $Fe^{LII}$–CN ist von linear verbrückten Cyanokomplexen bekannt[20]. Dies deutet in Ergänzung zu den Mössbauer-Untersuchungen an $Cs_2Fe^HFe^L(CN)_6$, die nur zwei Eisenlagen erkennen lassen und somit eine statistische Verteilung der CN-Orientierungen ausschließen, auf lineare Sequenzen –CN–$Fe^H$–NC–$Fe^L$–CN–, wie sie in der Elpasolithstruktur in allen drei Raumrichtungen gegeben sind. Im Gegensatz zur regulär oktaedrischen Koordination um das C-koordinierte $Fe^{LII}$, spricht die beobachtete Aufspaltung der $Fe_H^{II}$–NC-Valenzschwingung jedoch für eine tetragonale oder trigonale Deformation des $Fe^HN_6$-Oktaeders, für die bei $MgN_6$ in $Cs_2MgFe(CN)_6$ die Analogie fehlt[12,18].

Die röntgenographisch für $Cs_2Fe^HFe^L(CN)_6$ gefundene Gitterkonstante von $a = 5{,}208$ Å entspricht einer perowskitanalogen primitiven Pseudozelle, die entgegen der Erwartung etwas kleiner als die der Magnesiumverbindung ist ($a/2 = 5{,}220$ Å)[12]. Offensichtlich ist der $Fe_H^{II}$-Radius (0,78 Å) im Vergleich zu $Mg^{II}$ (0,72 Å)[21] hier durch Kovalenz erniedrigt. Wenn man die Fe–C- und C–N-Abstände (1,900

Tab. II. Bandenlagen [$cm^{-1}$] und Zuordnungen der IR-Spektren von $CsFe(CN)_3$, $Cs_2MgFe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6$.

| $CsFe(CN)_3$ | $Cs_2MgFe(CN)_6$ [17] | $K_4Fe(CN)_6$ [18] | Klasse | Typ |
|---|---|---|---|---|
| 2093 | 2092 | 2041 | $F_{1u}$ | $\nu$CN |
| 593 | 590 | 585 | $F_{1u}$ | $\delta Fe_L$–CN |
| 460 | 474 | 415 | $F_{1u}$ | $\nu Fe_L$–CN |
| | 298 | | $F_{1u}$ | $\nu$Mg–N |
| 225 | | | $E_u$ | $\nu Fe_H$–N |
| 215 | | | $A_{2u}$ | $\nu Fe_H$–N |

bzw. 1,138 Å) von $Cs_2MgFe(CN)_6$[12] übernimmt, ergibt sich für $Cs_2Fe^{H}Fe^{L}(CN)_6$ ein Wert von $Fe^{H\,II}$–N = 2,170 Å, der gut mit den Angaben für z.B. $Fe(bipy)_2(NCS)$ – je $2 \times 2{,}09/2{,}17/2{,}17$ Å[22] – übereinstimmt.

Aus diesem im Vergleich zu $Fe_L^{II}$–C wesentlich größeren Bindungsabstand erklärt sich einerseits die längerwellige Lage der $Fe_H^{II}$–N-Valenzschwingung. Andererseits rechtfertigt sich so die Annahme, daß die charakteristischen Schwingungsmode des $Fe_H^{II}(^5T_2)$ leichter thermisch anzuregen sind und so eine stärkere Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors f(-$T_2$) ergeben, die zur Erklärung des mit zunehmender Temperatur zunehmend reduzierten Flächenquotienten $A(^5T_2)/A(^1A_1)$ angeführt wurde. Die Temperaturabhängigkeit der ebenfalls dem Mössbauer-Spektrum zu entnehmenden Quadrupolaufspaltung $\Delta E^Q(^5T_2)$, die eindeutig auf eine gestörte $O_h$-Symmetrie des $Fe^HN_6$-Oktaeders hinweist, soll im folgenden eingehender diskutiert werden (s. Abb. 2).

Die $^{57}$Fe-Quadrupolaufspaltung kann allgemein durch die Beziehung

$$\Delta E^Q = \left| \frac{1}{2} e^2Q \sqrt{\frac{1+\eta^2}{3}} \{(1 - R)q_{Val} + (1 - \gamma_\infty)q_{Git}\} \right| \qquad (1)$$

dargestellt werden. Dabei sind $q_{Val}$ bzw. $q_{Git}$ die elektrischen Feldgradienten des Valenzelektronen- bzw. Gitterbeitrags, R bzw. $\gamma_\infty$ die Sternheimer-Faktoren und Q das Quadrupolmoment des 14,4 keV-Niveaus. Zur Vereinfachung der Diskussion soll Axialsymmetrie des elektrischen Feldgradienten, also $\eta = 0$ angenommen werden. Außerdem sei davon ausgegangen, daß für die $Fe_H^{II}(^5T_2)$-Position der Gitterbeitrag zum elektrischen Feldgradienten klein ist gegenüber dem Valenzbeitrag, so daß $(1 - R)q_{Val} \gg (1 - \gamma_\infty)q_{Git}$ gilt. Diese Voraussetzung erscheint erlaubt, da die Quadrupolaufspaltung $\Delta E^Q(^1A_1)$ der low spin konfigurierten $Fe^{II}$-Position vernachlässigbar ist. Für Gl. 1 ergibt sich aufgrund der vorgenommenen Vereinfachungen

$$\Delta E^Q = \left| \frac{1}{2} e^2Q (1 - R)q_{Val} \right| . \qquad (2)$$

Der Beitrag $q_{Val}$ rührt von der nicht kugelsymmetrischen Ladungsverteilung des sechsten 3d Elektrons her. Im Grundzustand koppeln die Elektronen des freien $Fe^{2+}(d^6)$ zu einem $^5$D-Multiplett, das im schwachen Ligandenfeld in einen $^5T_{2g}$-Grundzustand und in einen $^5$E angeregten Zustand aufspaltet. Unter dem Einfluß einer tetragonalen Feldkomponente, – nur dieser Fall soll hier diskutiert werden –, spaltet der $^5T_2$-Zustand weiter in $^5A_1$ und $^5$E auf. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung $\lambda \cdot \hat{L} \cdot \hat{S}$ hebt die fünffache Spinentartung jedes Orbitals auf. Wird der Einfluß der Kovalenz berücksichtigt, die sowohl den Bahndrehimpuls $\hat{L}$ als auch die Spin-Bahnkopplungskonstante $\lambda$ und den Erwartungswert des Ionenradius reduziert, so kann die Quadrupolaufspaltung im $T_{2g}$-Raum nach[23,24] durch den Ausdruck

$$\Delta E^Q_{Val} = \frac{2}{7} e^2Q (1 - R < r^{-3} > \frac{\alpha^2\lambda}{\lambda_0} F(\Delta_1, \Delta_2, \alpha^2\lambda, T)$$

$$= 4{,}8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \frac{\alpha^2\lambda}{\lambda_0} F(\Delta_1, \Delta_2, \alpha^2\lambda, T) \qquad (3)$$

dargestellt werden, wobei $\alpha^2$ den Kovalenzfaktor ($\leqq 1$), $\lambda_0 = 103$ cm$^{-1}$ die Spin-Bahnkopplungskonstante und $\langle r^{-3} \rangle$ den mittleren Ionenradius des freien $Fe^{2+}$-Ions bezeichnen. Für den Fall einer tetragonalen oder trigonalen Verzerrung des $Fe^HN_6$-Oktaeders sind die Energieabstände des Grundzustands von den ersten angeregten Bahnzuständen gleich und es gilt: $\Delta_3 = \Delta_2 = \Delta_1$.

Nach Gl. (3) haben wir die Quadrupolaufspaltung $\Delta E^Q(T)$ mittels eines Computerprogramms[24] mit Hilfe geeigneter Parameter $\alpha^2\lambda$ und $\Delta_3$ als Funktion der Temperatur simuliert. Es zeigte sich, daß für Temperaturen $T > 280$ K eine Übereinstimmung zwischen theoretischem und experimentell bestimmtem Verhalten nicht zu erzielen ist. Die beste Approximation für den Tieftemperaturbereich erreichten wir mittels der Parameterwerte: $\alpha^2\lambda = -60$ cm$^{-1}$ und $\Delta_3 = 43$ cm$^{-1}$ mit einem Bahnsingulett als Grundterm (vgl. Abb. 2, gestrichelter Verlauf). Die Temperaturabhängigkeit und der kleine Betrag der Quadrupolaufspaltung $\Delta E^Q_{Val}$ ist durch das Verhältnis $\Delta_3/\alpha \cdot \lambda^2$ bestimmt. Denn gilt $\frac{\Delta_3}{\lambda\alpha^2} \leqq 1$, so sind die Dublett- und Singulettbahnzustände infolge der Spin-Bahn-Wechselwirkung überlappt. Setzt man für die Kopplungskonstante $\lambda$ die des freien $Fe^{2+}$-Ions ein, so ergibt sich damit ein Kovalenzfaktor von etwa $\alpha^2 = 0{,}6$. Die in der Literatur für $Fe^{II}(^5T_2)$-Verbindungen mitgeteilten $\alpha^2$-Werte liegen im Bereich zwischen 0,6 und 0,9[23]. Der von uns gefundene Kovalenzfaktor ist sicherlich etwas zu klein, da für die Kopplungskonstante aufgrund kovalenter Bindungsanteile $\lambda_0 > \lambda$ gilt. Eine detailliertere Diskussion setzt jedoch die

Kenntnis der genauen Struktur, d.h. Einkristalluntersuchungen voraus.

Abb. 2 ist zu entnehmen, daß für Temperaturen $T > 300$ K die $\Delta E^Q(^5T_2)$-Werte mittels Gl. (3) nicht mehr darstellbar sind und offensichtlich einer anderen Gesetzmäßigkeit gehorchen. Die Vermutung liegt nahe, daß die für $Cs_2Fe_2(CN)_6$ beobachtete Verzerrung der Oktaeder im Tieftemperaturbereich durch einen statischen Jahn-Teller-Effekt bedingt ist, der für Temperaturen oberhalb von $T = 300$ K in einen dynamischen Effekt übergeht. Ist die Reorientierungsfrequenz $\omega_R$, mit der sich die Vorzugsrichtung des elektrischen Feldgradienten im dynamischen Bereich ändert, größer als die reziproke charakteristische Beobachtungszeit im Mössbauer-Experiment (z.B. $\frac{\Delta E^Q(T = 300\,K)}{\hbar} = 1{,}3 \cdot 10^7 s^{-1}$), so ist eine Ausmittelung der tetragonalen Komponente, d.h. das Verschwinden der Quadrupolaufspaltung die Folge.

Den Herren Prof. Dr. K. Dehnicke und Dr. H. Spiering danken wir für Anregungen und Diskussionen. Die Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft wird dankbar anerkannt.

[1] D. Babel, R. Haegele, G. Pausewang u. F. Wall, Mat. Res. Bull. **8**, 1371 [1973].
[2] R. Haegele, W. Verscharen u. D. Babel, Z. Naturforsch. **30b**, 362 [1975].
[3] J. Arndt, D. Babel, R. Haegele u. N. Rombach, Z. Anorg. Allg. Chem. **418**, 193 [1975].
[4] D. Babel u. R. Haegele, J. Solid State Chem. **18**, 39 [1976].
[5] Diss. Haegele, Marburg 1974.
[6] B. I. Swanson u. R. R. Ryan, Inorg. Chem. **12**, 283 [1973].
[7] R. R. Ryan u. B. I. Swanson, Inorg. Chem. **13**, 1681 [1974].
[8] I. R. Armstrong u. B. M. Chadwick, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **9**, 1025 [1973].
[9] R. Haegele u. D. Babel (1975), in Vorbereitung zum Druck.
[10] St. v. Naray-Szabo u. K. Sasvari, Z. Kristallogr. **99**, 27 [1938].
[11] J. F. Keggin u. F. D. Miles, Nature **137**, 577 [1936].
[12] B. I. Swanson, S. I. Hamburg u. R. R. Ryan, Inorg. Chem. **13**, 1685 [1974].
[13] J. Pebler, K. Schmidt, R. Haegele u. D. Babel, Z. Naturforsch. **31b**, 1039 [1976].
[14] J. Pebler, G. Backes, K. Schmidt u. D. Reinen, Z. Naturforsch. **31b**, 1289 [1976].
[15] E. König u. K. Madeja, Inorg. Chem. **6**, 48 [1967].
[16] W. Hieber u. I.-G. Floss, Z. Anorg. Allg. Chem. **291**, 314 [1957].
[17] V. Corenzelli u. P. Delouve, Spectrochim. Acta **19**, 2033 [1963].
[18] B. I. Swanson, I. I. Rafalko, Inorg. Chem. **15**, 249 [1976].
[19] I. B. Ayers u. W. H. Waggoner, J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 721 [1971].
[20] D. F. Shriver u. J. Posner, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1672 [1966].
[21] R. D. Shannon u. C. T. Prewit, Acta Crystallogr. **B 26**, 1046 [1970].
[22] E. König, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **76**, 975 [1972].
[23] R. Ingolls, Phys. Rev. **133**, A 787 [1964].
[24] H. Spiering, Privatmitteilung; R. Zimmermann u. H. Spiering, Phys. Stat. Sol. (b) **67**, 487 [1975].