

Kernort bestimmen, ungefähr dieselben für das Atom im Metall und für das freie Ion sind. Dabei stellte sich heraus, daß sich der Schnittpunkt der für eine Gesamtzahl von 8 Elektronen $3d^{8-x}4s^x$ interpolierten Kurve (Fall des Eisenatoms) mit dem Wert der gemessenen Isomerieverschiebung

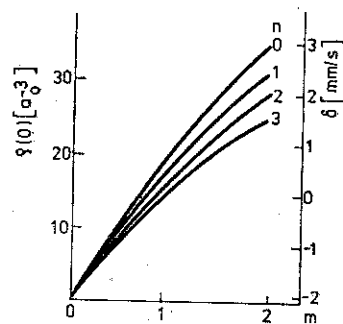


Abb. 4.15 — Isomerieverschiebungen für Antimonverbindungen der Konfiguration $5s^m5p^n$ (bezogen auf InSb).

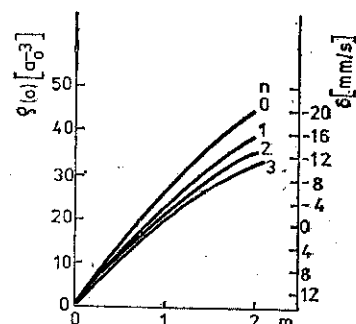


Abb. 4.16 — Isomerieverschiebungen für Zinnverbindungen der Konfiguration $5s^m5p^n$ (nach [50], δ bezogen auf Mg_2Sn).

bung sehr nahe am Punkt $3d^7$ befindet. Mit anderen Worten, das d -Band des metallischen Eisens sollte mit 7 Elektronen je Atom besetzt sein, ein Ergebnis, das die Bandstrukturberechnung für diesen Fall bestätigt.

Ähnliche Diagramme wie in Abb. 4.14 werden in den Abbildungen 4.15 und 4.16 für die Isomerieverschiebung in Abhängigkeit von der Elektronenkonfiguration $4d^{10}5s^m5p^n$ für Zinn- bzw. Antimonverbindungen gezeigt. Der Nullpunkt auf der Ordinate entspricht $93\,291\,e \cdot a_0^{-3}$ (Elektronen pro Atomvolumen) [50].

Es ist erwiesen, daß die Isomerieverschiebung nicht nur auf die Oxydationszustände empfindlich reagiert, sondern auch auf die Spinzustände. Die Wechselbeziehung zwischen δ und den Oxydations- und Spinzuständen von Eisen in komplexen Verbindungen wird als Beispiel in Abb. 4.17 dargestellt. Aus diesem Diagramm lassen sich einige interessante Schlüsse ziehen. So sind z.B. die Isomerieverschiebungen für heteropolare high-spin Eisenverbindungen umso positiver, je niedriger der Oxydationszustand ist. Die Bereiche der δ -Werte für high-spin ($S=2$) und low-spin ($S=0$) Fe(II)-Verbindungen sind deutlich voneinander getrennt. Hingegen haben die Fe(II)- und Fe(III)-Verbindungen in low-spin Konfiguration ($S=0$ bzw. $S=1/2$) ganz ähnliche Isomerieverschiebungen. Für solche Verbindungen sind die Messungen von δ allein nicht ausreichend, um zwischen Fe(II) und Fe(III) unterscheiden zu können. Dieses Dilemma kann allerdings im allgemeinen durch

den Betrag der Quadrupolaufspaltung beseitigt werden, der für niedrig, 9 Spinzustände meistens klein ist, so für Fe(II) ($0 \lesssim \Delta E_Q \lesssim 0,8\text{ mm/s}$) und erheblich größer für Fe(III) ($\approx 0,7 \lesssim \Delta E_Q \lesssim 1,7\text{ mm/s}$) [51]. Das Diagramm Abb. 4.17 kann auf Grund der von Watson [53] durchge-

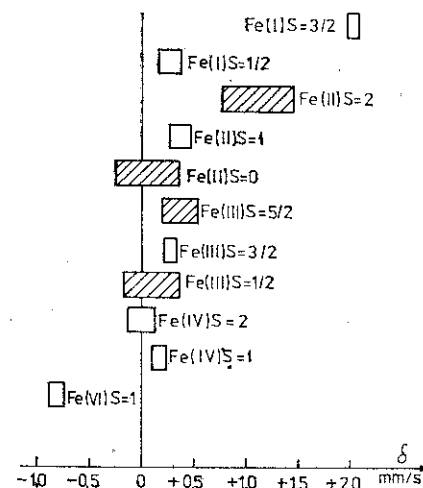


Abb. 4.17 — Isomerieverschiebung in Eisenkomplexen (nach [51], [52], S = Spinquantenzahl, δ bezogen auf metallisches Eisen bei Zimmertemperatur).

fürten Berechnungen von Hartree-Fock-Atomstrukturen gut interpretiert werden.

Die Streuung der δ -Werte für jeden Oxydationszustand ist dem Mechanismus der chemischen Bindung zuzuschreiben. Auf welche Weise die Bindung die Isomerieverschiebung beeinflusst, wird eingehend in [51] beschrieben. Ähnliche Diagramme wie in Abb. 4.17, die die Korrelation zwischen der Isomerieverschiebung und dem Oxydationszustand des Mößbaueratoms darstellen, existieren auch für die Nuklide ^{119}Sn , ^{127}J , ^{129}Xe , ^{99}Ru , ^{151}Eu , ^{197}Au , ^{237}Np u.a.m. [52].

4.6.1.1 Die Abhängigkeit der Isomerieverschiebung von Volumenänderungen

Volumenänderungen, die über den Elektronenfaktor die Isomerieverschiebung beeinflussen, können verschiedene Ursachen haben: Der Einfluß eines äußeren Druckes, Temperaturänderungen, Austausch mit Substituenten mit unterschiedlichen Ionenradien, Phasenübergänge erster Ordnung usw. Selbstverständlich führt eine Änderung der Gitterparameter einerseits zur Änderung des Abstandes zwischen Nachbarladungen, andererseits aber auch zu einer Kompression bzw. Ausdehnung der Elektronenwolke, die den Kern umgibt. Beides aber verändert die