

Schaltbare mono- und multinukleare Eisen- Molekülkomplexe mit Hauptgruppenmetallbrücken

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Diplom-Chemiker Stefan Jung

geboren am 15.11.1981 in Dernbach

2012

Referent: Prof. Dr. Franz Renz
Korreferent: Prof. Dr. Michael Binnewies
Tag der Promotion: 09.02.2012

„Der Mensch hat dreierlei Wege klug zu handeln:
durch Nachdenken ist der edelste,
durch Nachahmen der einfachste,
durch Erfahrung der bitterste.“

- Konfuzius -

Abstract

Diese Dissertation umfasst die Synthese und Untersuchung von sogenannten „Molekularen Schaltern“. Die Schalter sind Verbindungen, die durch die Änderung von äußeren Einflüssen (z.B. Temperatur, Druck, Licht) zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen geschaltet werden können. Diese Schaltung von einzelnen Molekülen in unterschiedliche elektronische Zustände bietet die Möglichkeit der Datenspeicherung in Dimensionen, die kleiner sind als die bis heute verwendeten Weißschen Bezirke.

Die Synthese und Untersuchung derartiger Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit beinhaltet Komplexverbindungen mit Eisen(III)-Zentralatomen. Dabei handelt es sich um d^5 -Systeme, die elektronisch im sogenannten „High-Spin“- und/oder im „Low-Spin“-Zustand vorliegen können.

Die Eisen(III)-Zentralatome sind von organischen Liganden fünffach koordiniert. Die sechste Koordinationsstelle wird von Chlorid, Cyanid oder Rhodanid besetzt. Es liegt folglich ein mononuklearer Komplex vor. Cyanid bzw. Rhodanid können zudem als sogenannte „Brückenliganden“ fungieren, über die es zu Verknüpfungen mit den Hauptgruppenelementen Zinn oder Antimon kommt. Zinn oder Antimon bilden in diesem Fall die Zentralatome von sternförmigen multinuklearen Komplexen, die einen höheren Gesamtspin als ihre entsprechenden mononuklearen Komplexe aufweisen.

Die Analysen der Verbindungen erfolgen mit unterschiedlichen Methoden. Zum einen werden die Komplexe auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht, zum anderen werden Analysemethoden verwendet, die zur Aufklärung des molekularen Aufbaus der Proben dienen.

Die Dissertation beinhaltet neue Verbindungen von sternförmigen multinuklearen Komplexen und zeigt neuartige Variationen dieser Substanzen zur Verbesserung von Schalteffekten.

Schlagworte: Multinuklear, Mößbauer, Spincrossover

Abstract

This dissertation contains the synthesis and analysis of spin-crossover compounds also referred to as “molecular switches“. These compounds can be switched between different electronic states by changing external influences (e.g. temperature, pressure, light irradiation). This switching of single molecules between different electronic states offers the possibility of data storage in dimensions smaller than the Weiss domains that are being used today.

The synthesis and analysis of these compounds includes complexes with iron(III) as central atoms. These coordination centres are d^5 -systems that can be existent in a so-called “high-spin“ and/or “low-spin“ state.

The iron(III) centre is five-fold coordinated by organic ligands. The sixth coordination site is occupied by chloride, cyanide or rhodanide. Therefore a mononuclear complex is existent. Cyanide and rhodanide respectively are acting furthermore as so-called “bridging units“ that connect the iron(III) compounds with the main group elements tin and antimony. In this case tin and antimony are the central atoms of star-shaped multinuclear complexes that exhibit a higher total spin than the corresponding mononuclear complexes.

For the analysis of the compounds different experimental methods are applied. On the one hand the complexes are investigated regarding their electronic properties; on the other hand methods are used for the investigation of the molecular configuration of the samples.

The dissertation contains new compounds of star-shaped multinuclear complexes and offers novel variations of these spin-crossover molecules to improve the switching effects.

Keywords: multinuclear, Mössbauer, spin-crossover

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|---|-------|
| 1. Einleitung..... | 10 |
| 1.1. Allgemeine Einführung..... | 10 |
| 1.2. Molekulare Schalter..... | 14 |
| 1.2.1 Induzierte Spinübergänge | 14 |
| 1.2.2 Ligandenfeldtheoretische Betrachtungen von Eisen(III)koordinationsverbindungen..... | 16 |
| 2. Experimentelle Methoden..... | 23 |
| 2.1. Angewandte Methoden zur Analyse von Spinübergängen..... | 23 |
| 2.1.1 Elektronenspinresonanz (ESR)..... | 23 |
| 2.1.2. Mößbauer-Spektroskopie..... | 26 |
| 2.1.2.1 γ -Kernresonanzabsorption..... | 27 |
| 2.1.2.2 Aufbau des Mößbauerspektrometers..... | 30 |
| 2.1.2.3 Isomerieverschiebung | 33 |
| 2.1.2.4 Elektrische Quadrupolwechselwirkung | 35 |
| 2.1.2.5 Magnetische Aufspaltung..... | 36 |
| 2.1.2.6 Mößbauer-Quellen..... | 39 |
| 2.1.3. Magnetometrische Messungen..... | 40 |
| 2.1.3.1 Theoretische Grundlagen..... | 41 |
| 2.1.3.2 Supraleiter..... | 44 |
| 2.1.3.3 Josephson-Effekt..... | 45 |
| 2.1.3.4 SQUID..... | 46 |
| 2.2. Angewandte Methoden zur Analyse von molekularen Zusammensetzungen und Strukturen..... | 48 |
| 2.2.1 Infrarotspektroskopie..... | 48 |
| 2.2.2 Elektronenstoß Ionisierung (EI)..... | 50 |
| 2.2.3 Elektrospray Ionisierung (ESI)..... | 52 |
| 2.2.4 Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)..... | 54 |
| 2.2.5 Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA)..... | 56 |
| 2.2.6 Pulverdiffraktometrie (XRD)..... | 58 |
| 3. Praktischer Teil..... | 61 |
| 3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften und Nomenklatur..... | 61 |

| | |
|---|-----|
| 3.2 Produkte..... | 67 |
| 4. Auswertung..... | 71 |
| 4.1. Elektronische und magnetische Eigenschaften..... | 71 |
| 4.1.1 ESR..... | 72 |
| 4.1.2 Mößbauer-Spektroskopie..... | 73 |
| 4.1.3 SQUID..... | 83 |
| 4.2. Strukturaufklärung..... | 88 |
| 4.2.1 IR-Spektroskopie..... | 89 |
| 4.2.2 ESI-MS..... | 91 |
| 4.2.3 EI-MS..... | 93 |
| 4.2.4 μ -RFA und ICP-OES..... | 94 |
| 4.2.5 XRD-Pulverdiffraktometrie..... | 105 |
| 5. Ergebnisdiskussion..... | 106 |
| 5.1 Messergebnisse zu den elektronischen und magnetischen Eigenschaften..... | 106 |
| 5.2 Messergebnisse der Strukturaufklärung..... | 109 |
| 6. Zusammenfassung und Ausblick..... | 115 |
| 7. Abbildungsverzeichnis..... | 119 |
| 8. Tabellenverzeichnis..... | 120 |
| 9. Literaturverzeichnis..... | 121 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-----------------------|--|
| Θ | Weiss-Konstante |
| χ | magnetische Suszeptibilität |
| λ | Wellenlänge |
| \vec{L} | Bahndrehimpuls |
| \vec{S} | Spin |
| $\langle x^2 \rangle$ | mittlere quadratische Schwingungsamplitude des Kerns |
| θ_D | Debye-Temperatur |
| μ | magnetisches Moment |
| μ_B | Bohrsches Magneton |
| μ -RFA | Röntgenfluoreszenzanalyse |
| Å | Angström |
| A | Fläche |
| B | magnetische Flussdichte |
| C | Curie-Konstante |
| Cl | Chlorid |
| CN | Cyanid |
| d | Braggabstand (Netzebenenabstand) |
| Dq | Energiedifferenz im aufgespaltenen Ligandenfeld |
| e | Elementarladung |
| E_0 | Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand |
| E_a | Energie im angeregten Zustand |
| E_A | Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand im Absorber |
| EC | Elektroneneinfang |
| EDX | Energiedispersive Röntgenspektroskopie |
| EDXRF | energie-dispersive Detektion der Fluoreszenz |
| E_{el} | elektrische Wechselwirkung |
| EFG | Elektrischer Feldgradient |
| E_g | Energie im Grundzustand |
| EI | Elektronenstoß-Ionisation |
| E_k | Energie von emittierten Elektronen |
| E_Q | Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand in der Strahlungsquelle |
| E_r | Rückstoßenergie |
| ESI | Electrospray-Ionisation |
| ESR | Elektronenspinresonanz |
| Et | Ethyl |
| EtO | Ethoxy |

| | |
|-----------------|---|
| f | Frequenz |
| f | Mößbauer-Lamb-Faktor |
| Fe | Eisen |
| g _s | Landé oder g-Faktor |
| H | magnetische Feldstärke |
| ħ | Planksche Wirkungsquantum dividiert durch 2π |
| H | Wasserstoff |
| HS | High-Spin-Zustand |
| I | Kernniveau |
| I | Ringstrom |
| I(v) | Intensität |
| ICP-OES | Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma |
| IR | Infrarot |
| J | Kopplungskonstante |
| K | Kelvin |
| k _B | Boltzmannkonstante |
| keV | Kiloelektronenvolt |
| l | Drehimpulsquantenzahl |
| Lig | Ligand |
| LS | Low-Spin-Zustand |
| M | Magnetisierung |
| M | Molare Masse |
| M | Zentralatom des Precursors |
| m _e | Elektronenmasse |
| Me | Methyl |
| MeO | Methoxy |
| MeV | Megaelektronenvolt |
| N | Temperatur von flüssigem Stickstoff (≈77K) |
| N(v) | Frequenzverteilung |
| N _A | Avogadrozahl |
| NO ₂ | Nitro |
| O _h | Oktaeder |
| PSE | Periodensystem der Elemente |
| r | Metall-Ligand Abstand |
| R | Raumtemperatur |
| R _a | Kernradius des angeregten Zustands |
| R _g | Kernradius des Grundzustands |
| S | Gesamtspin |
| Sal | Salicylaldehyd |
| Sb | Antimon |
| SCN | Rhodanid (Thiocyanat) |

| | |
|--------------------|---|
| Sn | Zinn |
| SQUID | superconducting quantum interference device |
| T | Tesla |
| T | Temperatur |
| T_c | Curie-Temperatur |
| TISC | Thermal Induced Spin Transition |
| U | Spannung |
| UV/VIS | Ultravioletter und Visueller Spektralbereich |
| v | Mößbauer-Geschwindigkeit |
| V | Potentialgefälle |
| W | potentielle Energie |
| w+ | Halbwertsbreite |
| WDXRF | wellenlängen-dispersive Detektion der Fluoreszenz |
| XRD | Röntgendiffraktometrie |
| z | Ladung |
| Z | Zentralatom eines Komplexes |
| Δ (CS) | Isomerieverschiebung |
| $\Delta E_m / E_m$ | Magnetische Aufspaltung |
| ΔE_Q | Elektrische Quadrupolwechselwirkung |
| δ_{SODS} | second order doppler shift |
| $\Delta\phi$ | Phasendifferenz von Wellenfunktionen |
| Θ | halber Streuwinkel |
| π | Zahl Pi |
| Φ_0 | magnetischer Flussquant |
| Φ_{Ring} | magnetischer Fluss |
| Ψ | Wellenfunktion |
| ν | Frequenz |

1. Einleitung

1.1. Allgemeine Einführung [1-17]

Schaltbare Molekülkomplexe oder auch „Molekulare Schalter“ sind ein Forschungsfeld von hohem und darüber hinaus steigendem Interesse. Es sind Verbindungen, die durch von außen induzierte Einflüsse zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen auf molekularer Ebene wechseln. Der Vorteil solcher Verbindungen ist die mögliche Miniaturisierung von Speichermedien bzw. eine Erhöhung ihrer Kapazität gegenüber bisher eingesetzten Festplatten vergleichbarer Größe. Verlaufen Speicherprozesse zurzeit über Weißsche Bezirke, also magnetisierte Domänen im Mikrometermaßstab [2], so wären bei Molekularen Schaltern Speichervorgänge auf molekularer Ebene möglich [1]. Die dadurch gewonnene Schonung von Materialien und der geringere Platzbedarf erhöht die Effizienz sämtlicher Tätigkeiten diese Medien betreffend.

Diese Erhöhung der Effizienz und die damit verbundene Verkleinerung der Speichermedien führt, wie oben bereits erwähnt, also in die Größenordnung von einzelnen Molekülen und Atomen, wobei man sich den Vorteil zu Nutze macht, dass jahrelange Erfahrungen mit magnetischen Speichermedien vorliegen. Bei Betrachtung der Eigenschaften von magnetischen Materialien als Gesamtes, kann eine Miniaturisierung weiter vorangetrieben werden, indem zu den Moleküleigenschaften übergegangen wird [3]. Der molekulare Magnetismus ist hierbei das Entscheidende, da magnetische Effekte sowohl in Festkörpern als auch in einzelnen Molekülen auftreten können [4].

Zielsetzung dieser Arbeit ist es, diesem Trend der Miniaturisierung in der Art zu folgen und Verbindungen in Form von sternförmigen Komplexen mit unterschiedlichen Metallzentren herzustellen, sie auf ihre Eigenschaften hin zu untersuchen und so festzustellen, ob sie jeweils als Molekularer Schalter fungieren können [1].

Der Aufbau ist dabei derart gestaltet, dass Eisen(III)-Ionen von asymmetrischen organischen Molekülen fünffach koordiniert sind. Diese Strukturteile bilden die Ecken der „Sterne“, welche über die ambidenten Liganden Cyanid oder Rhodanid (Thiocyanat), die als sogenannte „Brückenliganden“ fungieren, von der sechsten Koordinationsstelle des Eisens ausgehend mit den Hauptgruppenmetallen

Zinn bzw. Antimon, den Zentren der „Sterne“, verbunden sind (vgl. **5, 6**, Abb. 28). Die Verwendung der Hauptgruppenmetalle Zinn und Antimon als Zentralatome dieser Komplexe ist vor allem der Tatsache geschuldet, dass es bisher noch keine Untersuchungen zu Verwendungen von Hauptgruppenelementen in Molekularen Schaltern gibt, sich aber die Eigenschaften und das Verhalten dieser zwei Metalle, insbesondere bei Schalteffekten, die Eisen(III)-Ionen betreffen, gut mittels Mößbauer-Spektrometrie, der Hauptanalysemethode von Schalteffekten in dieser Arbeit (siehe Kapitel 2.1.2.), untersuchen lassen.

Wie bereits erwähnt, ist eine „Schaltung“ in diesem Zusammenhang eine Änderung des elektronischen Zustands, in diesem Fall des in den Verbindungen verwendeten Eisens, was im Folgenden auch als „Spincrossover“ bezeichnet wird. Da Eisen(III) eine d^5 -Konfiguration und somit paramagnetisches Verhalten aufweist, sind auch die magnetischen Eigenschaften der Sternkomplexe von hohem Interesse.

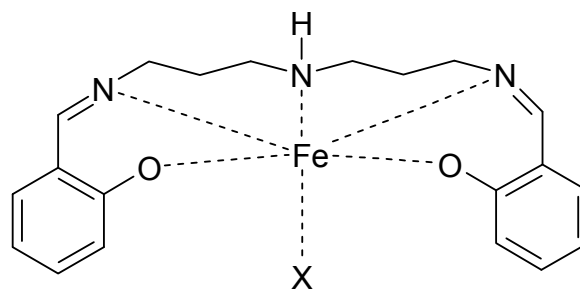
Die Untersuchungen von magnetischen Effekten und die Nutzung der daraus gewonnen Informationen bieten eine Vielfalt an neuen Möglichkeiten in einer Welt, in der die Informationstechnologie wichtiger denn je geworden ist. Seit einigen Jahrzehnten sind bereits magnetische Effekte in der Komplexchemie bekannt und wurden vielfach untersucht, wobei ein besonderes Augenmerk auf sogenannten Spincrossoverssystemen liegt [5]. Dabei handelt es sich um Verbindungen, die eine Änderung des Spinzustands (siehe Kapitel 1.2. Molekulare Schalter) und damit auch des magnetischen Moments vollziehen. Derartige Systeme sind seit ungefähr 80 Jahren bekannt, wodurch eine Vielzahl an Ergebnissen von Untersuchungen dazu vorliegen [6].

Um den Schritt von akademischen Untersuchungen hin zu technischen Anwendungen zu ermöglichen, müssen derartige Verbindungen nicht nur über mindestens zwei verschiedene elektronische Zustände mit jeweils eigenen Eigenschaften verfügen, es muss zum Auslesen dieser Zustände auch ein ausreichend starkes Signal vom Molekül selbst ausgehen, so dass eine Detektion erfolgen kann. Da Änderungen des elektronischen Zustands auch Veränderungen der magnetischen Eigenschaften bewirken können und diese für Speichermedien von besonderem Interesse sind, kann ein starkes magnetisches Moment über einen hohen Gesamtspin erreicht werden. Dieser Punkt bildet die Grundlage für die Wahl von Sternkomplexen im Rahmen dieser Arbeit, da so pro Molekül mehr schaltbare Zentren, z.B.: Eisen(III)-Komplexzentren, vorliegen. Komplexverbindungen mit

mehreren Metallzentren werden daher auch als multinuklear, solche mit lediglich einem Metallzentrum als mononuklear bezeichnet.

Nicht alle multinuklearen Komplexe, die einen hohen Gesamtspin aufweisen, zeigen auch Spincrossover. Dies hängt mit der Ligandenfeldaufspaltung zusammen (siehe Kapitel 1.2.2.). Auf der anderen Seite wurden bereits viele Koordinationsverbindungen gefunden, die zwar einen Spincrossover zeigen, aber keinen großen Gesamtspin besitzen. In Abbildung 1 ist eine derartige Verbindung zu sehen. Es wurde erstmals von Matsumoto *et al.* [7] mit X z.B. als Cyanid, Chlorid, Imidazolderivat oder Pyridinderivat synthetisiert. Je nach Monodentatligand liegt das System stets im Low-Spin- (z.B. Cyanid) oder im High-Spin-Zustand (z.B. Chlorid) vor, oder es lässt sich nachweislich zwischen diesen beiden Zuständen reversibel thermisch schalten (z.B. Imidazol- bzw. Pyridinderivat).

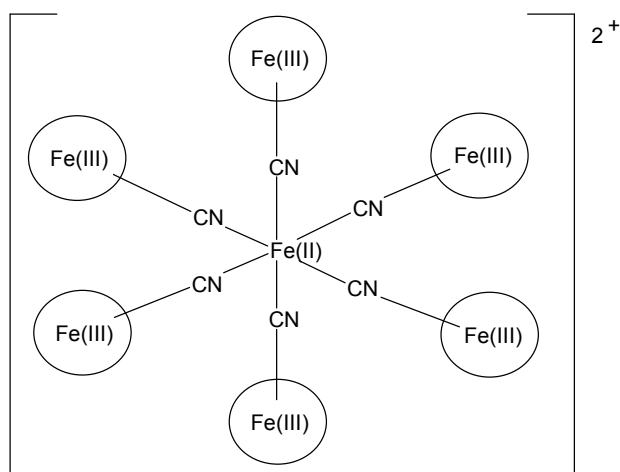
Abbildung 1 [7]: symmetrischer mononuklearer Komplex



Analoge Verbindungen wurden auch von Brewer *et al.* [8] gefunden und nachdem Ohyoshi *et al.* einen der ersten binuklearen Fe(III)-Komplexe [6] hergestellt hatte, wurde versucht Verbindungen mit Spincrossover zu finden, welche auch einen hohen Gesamtspin aufweisen, also multinuklear sind.

Gembičky, Boča und Renz synthetisierten einen heptanuklearen Komplex mit $S=6$, der in Abbildung 2 gezeigt ist [9]. Die Kreise mit Fe(III) symbolisieren dabei eine Struktur analog zu der in Abbildung 1, wobei das X hier die Cyanidbrücken darstellt. Der Begriff „sternförmig“ in Bezug auf Komplexverbindungen wird durch Abbildung 2 zusätzlich veranschaulicht.

Abbildung 2 [9]: schematische Darstellung einer multinuklearen Koordinationsverbindung



Untersuchungen zeigten allerdings, dass im Fall von $[3,3/H/Sal-H/Fe/Fe(II)(CN)_6]$ kein thermisch induzierter Spinübergang vorliegt, während im Fall von $[2,3/H/Sal-H/Fe/Fe(II)(CN)_6]$ ein Spincrossover beobachtet wurde [10] (Nomenklatur siehe Kapitel 3.1.). Auch weitere Untersuchungen zum Spincrossover-Verhalten von symmetrischen Komplexen im Vergleich zu ihren analogen asymmetrischen Komplexen zeigten, dass eine Asymmetrie um das schaltbare Eisen-Zentrum einen Schalteffekt begünstigt [10, 11].

Infolge dieser unterschiedlichen Erkenntnisse wird seit einigen Jahren versucht andere sternförmige Komplexe herzustellen und zwar solche, die einen möglichst hohen Gesamtspin besitzen und sich möglichst reversibel zwischen mehreren elektronischen Zuständen schalten lassen. Decurtins *et al.* synthetisierte in diesem Zusammenhang ein Molekül mit einem $Mn_9^{II}Mo_6^V$ -System [12], einen Cluster mit 51 ungepaarten Elektronen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch nicht versucht diesen Rekord zu brechen, vielmehr werden die Auswirkungen von Substitutionen an den organischen Resten in Bezug auf die Schalteigenschaften der multinuklearen Komplexe untersucht. In Kombination dazu steht die Verwendung der Zentralatome Antimon oder Zinn in ihrer Eigenschaft als Hauptgruppenelemente und deren Einfluss auf die elektronische Umgebung der Eisenionen sowie die Variationen der verbrückenden Liganden zwischen Cyanid und Rhodanid im Hinblick auf das Spincrossover-Verhalten der Systeme.

1.2. Molekulare Schalter

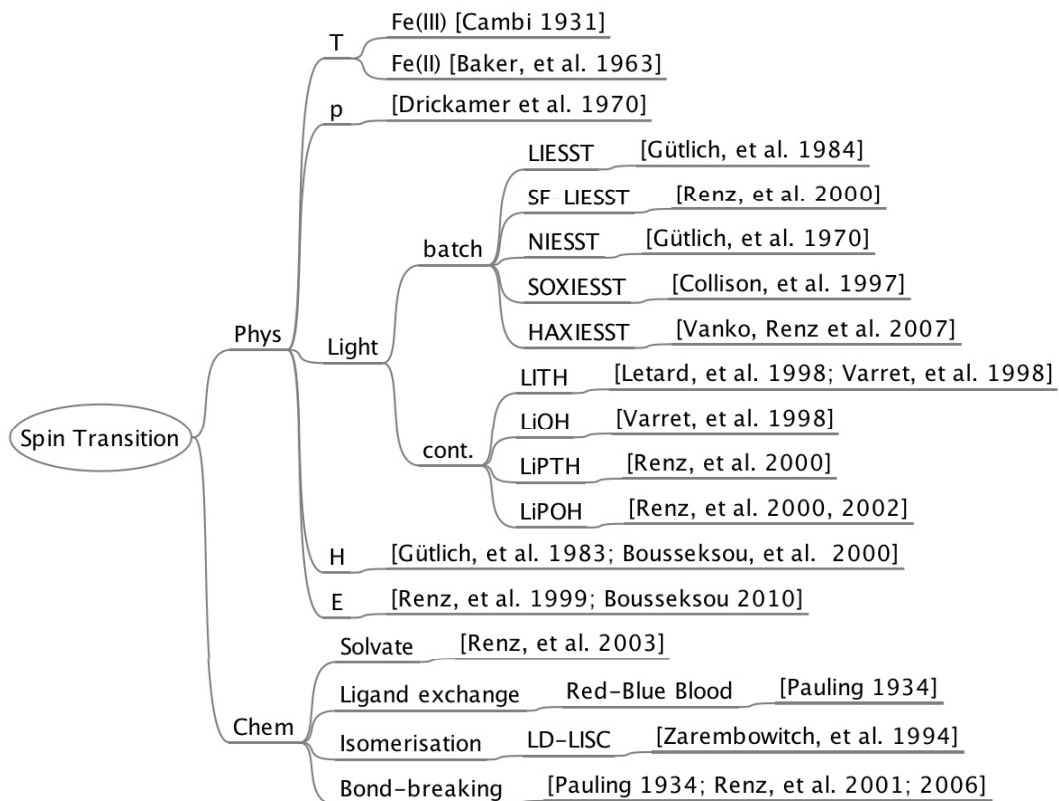
1.2.1 Induzierte Spinübergänge [2, 13-14]

In der vorliegenden Arbeit sollen Molekulare Schalter als Übergangsmetallkomplexsysteme verstanden werden, die physikalisch oder chemisch induziert zwischen ihrem jeweiligen High-Spin(HS)- und Low-Spin(LS)-Zustand einen Spinübergang vollziehen.

Chemisch können derartige Übergänge über einen Austausch von Solvatmolekülen oder Liganden, durch Isomerisierungen oder auch gezielte Brüche von Brückenbindungen (Brückenliganden) erfolgen (vgl. Abb. 3).

Eine physikalisch induzierte Schaltung kann durch Temperatur- oder Druckänderung, durch Anregung von Licht bestimmter Wellenlänge sowie durch Anlegen eines externen magnetischen oder elektrischen Feldes erfolgen. Die Vielzahl an Induktionsmöglichkeiten ist in Abbildung 3 dargestellt.

Abbildung 3 [1]: physikalisch und chemisch induzierte Spinübergänge



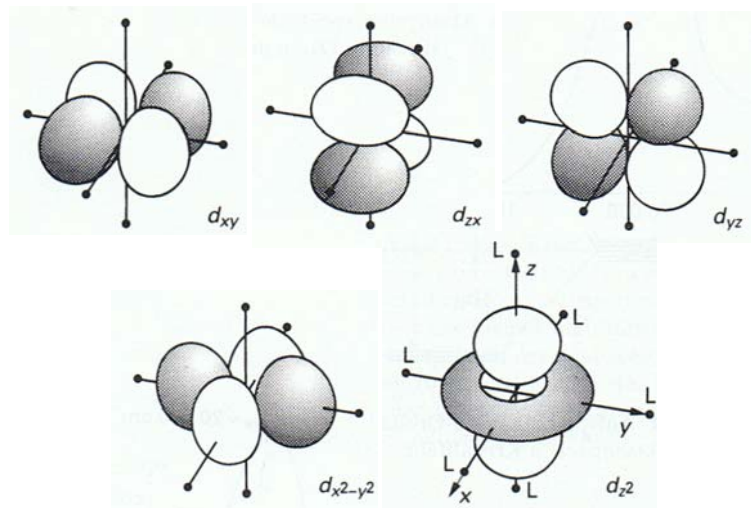
Im Rahmen dieser Arbeit wird chemisch auf die Schalteffekte insofern eingewirkt, als die Liganden der Komplexsysteme im Vorfeld der Synthese variiert werden. Ihr Verhalten wird anschließend mittels physikalischen Anregungen untersucht. Diese Anregungen zu Spinübergängen und deren Analyse (s. Kapitel 4 u. 5) erfolgen in dieser Arbeit ausschließlich über Temperaturänderungen, die TISC (Thermal Induced Spin Crossover) genannt wird [6]. Aus diesem Grund wird auf die Vielzahl möglicher Schalteffekte im weiteren Verlauf der Arbeit nicht detaillierter eingegangen.

Als Übergangsmetallkomplexsysteme liegen im Folgenden ausschließlich Verbindungen vor, die Eisen(III) als Zentralatom beinhalten, welche teilweise über die Hauptgruppenelemente Zinn oder Antimon miteinander verknüpft sind. Da sich deshalb alle Schalteffekte auf Eisen(III) beziehen, wird auf Eisenkoordinationsverbindungen näher eingegangen.

1.2.2 Ligandenfeldtheoretische Betrachtungen von Eisen(III)koordinationsverbindungen [10-11, 18-25]

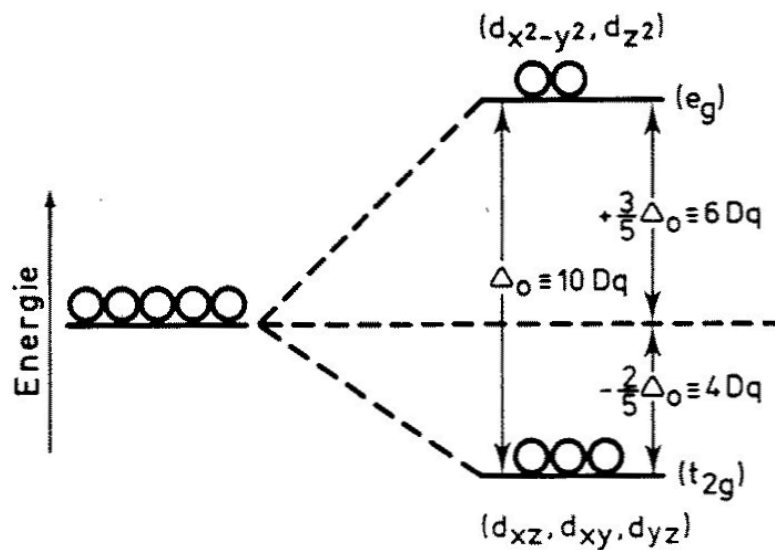
Das Eisen(III)-Ion besitzt fünf d-Elektronen (d^5 -Konfiguration) und wird meist oktaedrisch koordiniert. Die fünf d-Orbitale des Eisens spalten sich, bedingt durch die Abstoßung der äußeren Elektronen von Liganden und Metallzentrum eines Komplexes bei entsprechend oktaedrischer Koordination, in zwei Untergruppen auf. Drei dieser Orbitale (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) bilden zusammen die sogenannten t_{2g} -Orbitale, während die übrigen zwei ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) die e_g -Orbitale bilden.

Abbildung 4 [18]: schematische Darstellung der d-Orbitale



Beide Orbitalgruppen haben unterschiedliche Energieniveaus. Diese Energiedifferenz wird Ligandenfeldaufspaltung genannt und beträgt $10 Dq$. Den t_{2g} -Orbitalen wird ein eher bindender Charakter zugesprochen und sie sind entsprechend des Energieerhaltungssatzes um $4 Dq$ zum sphärischen Ligandenfeld abgesenkt, während die e_g -Orbitale eher antibindenden Charakter haben und um $6 Dq$ zum sphärischen Ligandenfeld angehoben sind.

Abbildung 5 [19]: Ligandenfeldaufspaltung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld



Die Ligandenfeldaufspaltung ist dabei von mehreren Faktoren abhängig: Ausschlaggebend sind

- der Abstand von Ligand zu Metallion (Aufspaltung ist abhängig mit ca. $1/r^{5-6}$),
- die Art der Metallionen,
- die Ladung der Metallionen,
- und die Stärke der Liganden.

Die unterschiedliche Aufspaltung im Ligandenfeld ist als spektrochemische Reihe der Metallionen und der Liganden von kleiner nach großer Aufspaltung aufgelistet.

Metallionen:

$Mn^{2+} < Ni^{2+} \approx Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Co^{3+} < Mn^{3+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Ru^{3+} < Pd^{4+} < Ir^{3+} < Pt^{4+}$

Liganden:

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- \approx Cl^- \approx N_3^-, F^- < urea, OH^- < ox^{2-}, O^{2-} < H_2O < NCS^- < py, NH_3 < en < bpy, phen < NO_2^- < CH_3^-, C_6H_5^- < CN^- < CO$

Schwache Liganden verursachen eine geringe Ligandenfeldaufspaltung und führen somit in der Regel zu HS-Verbindungen, während starke Liganden eine große

Ligandenfeldaufspaltung aufweisen, das normalerweise zu LS-Verbindungen führt. Die Spinpaarungsenergie hat einen wichtigen Einfluss darauf.

Da im Fall von Eisen(III) mehrere Elektronen für den Übergang zwischen HS und LS relevant sind, müssen zusätzlich noch die Kopplungen zwischen diesen Elektronen berücksichtigt werden, das als „Methode des schwachen Feldes“ oder auch „Mehrelektronennäherung“ bezeichnet wird. Hierbei erfolgt eine Kopplung der einzelnen Bahndrehimpulse m_l zu einem Gesamtbahndrehimpuls $L = |\sum m_l|$, sowie eine Kopplung der einzelnen Spins m_s zu einem Gesamtspin $S = |\sum m_s|$. Dadurch wird eine Beschreibung des Atoms mit allen Valenzelektronen als Ganzes ermöglicht. Eine Konfiguration enthält dabei unterschiedliche Mikrozustände mit gleicher oder unterschiedlicher Energie. Haben verschiedene Mikrozustände gleiche Werte für L und S , so werden diese als Term gekennzeichnet, welcher $(2L+1)(2S+1)$ -fach entartet ist, und mit einem Termsymbol zusammengefasst. Ein Termsymbol setzt sich wie folgt zusammen:

$$^{2S+1}L,$$

mit der Spinmultiplizität $2S+1$ und dem Wert für L symbolisiert durch einen Buchstaben (für $L=0,1,2,3,4,\dots$ folgt S,P,D,F,G...).

Für Eisen(III) mit einer d^5 -Konfiguration ergeben sich somit folgende Terme:

$${}^6S, {}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P, {}^2I, {}^2H, {}^2G, {}^2G, {}^2F, {}^2F, {}^2D, {}^2D, {}^2P, {}^2S,$$

wobei der erste Term 6S den Grundterm darstellt. Nach der zweiten Hundschen Regel muss der Grundterm die maximale Spinmultiplizität, d.h. den maximalen Wert für S haben. Liegt Spingleichheit (z.B. bei d^3 -Konfiguration) vor, so ist nach der dritten Hundschen Regel der Zustand mit dem höchsten Wert für L der Grundzustand.

Diese Terme werden als Russel-Saunders-Terme bezeichnet und sind das Resultat von Spin-Bahn-Wechselwirkungen, einer Kopplung von L und S zum Gesamtdrehimpuls J ($J=L+S$), was auch LS-Kopplung genannt wird. Die Werte für J sind gegeben als

$$J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S .$$

Durch diese Spin-Bahn-Wechselwirkung ergibt sich eine Aufspaltung, deren unterschiedliche Niveaus mit

$$2S+1L_J$$

bezeichnet werden.

Für Übergangsmetallkomplexe, d.h. beim Vorliegen eines Ligandenfelds, müssen sowohl die Elektron-Elektron-Abstoßung (S-S-, L-L- und L-S-Kopplung) in der d-Schale als auch das Ligandenfeldpotential berücksichtigt werden. Somit kommt es in Abhängigkeit von der Komplexgeometrie zu einer weiteren Termaufspaltung. In oktaedrischen Ligandenfeldern ergeben sich bedingt durch die LS-Kopplung für die Atom-Kerne die Aufspaltungen:

$$S(0) \rightarrow A_{1g}$$

$$P(1) \rightarrow T_{1g}$$

$$D(2) \rightarrow E_g, T_{2g}$$

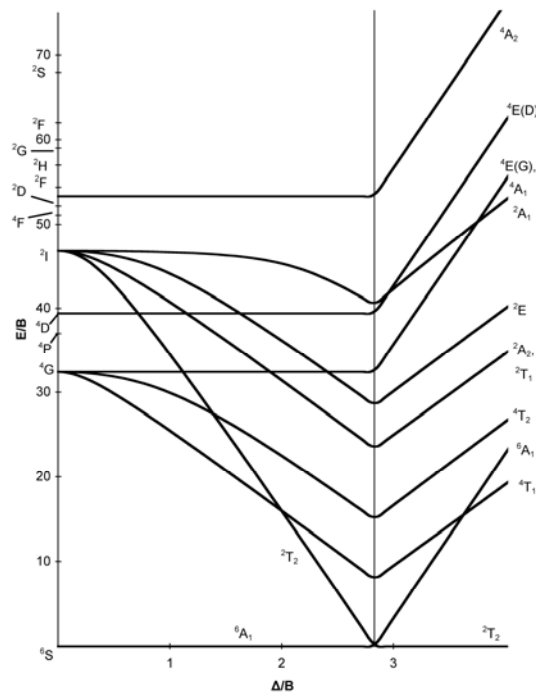
$$F(3) \rightarrow A_{2g}, T_{1g}, T_{2g}$$

$$G(4) \rightarrow A_{1g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}$$

Die bis hierhin aufgeführten Vorgehensweisen zur Erläuterung von elektronischen Konfigurationen beziehen sich gemäß der zweiten Hundschen Regel nur auf HS-Zustände. Um die LS-Zustände ebenfalls zu erfassen bedient man sich der so genannten „Tanabe-Sugano-Diagramme“, welche auch die LS-Terme beinhalten. Dabei spielen die so genannten Racah-Parameter B und C eine Rolle, welche die zwischenelektronische Abstoßung und die dadurch verursachten Energieunterschiede im Ligandenfeld wiedergeben. Die Parameter werden in der Regel als empirisch angesehen bzw. werden sie experimentell bestimmt, auch wenn sie sich quantenmechanisch berechnen lassen.

Die Tanabe-Sugano-Diagramme werden auf den Racah-Parameter B normiert und sind daher für jedes Ion M^{n+} einer bestimmten Elektronenkonfiguration d^x gültig. Die Auftragung der normierten Energie E/B gegen die Ligandenfeldstärke Dq/B visualisiert die bei Molekularen Schaltern vorkommenden HS-LS-Übergänge (vgl. Abb. 7). Die Abszisse stellt dabei stets den Grundzustand dar, zu dem alle weiteren Zustände in Bezug gesetzt sind.

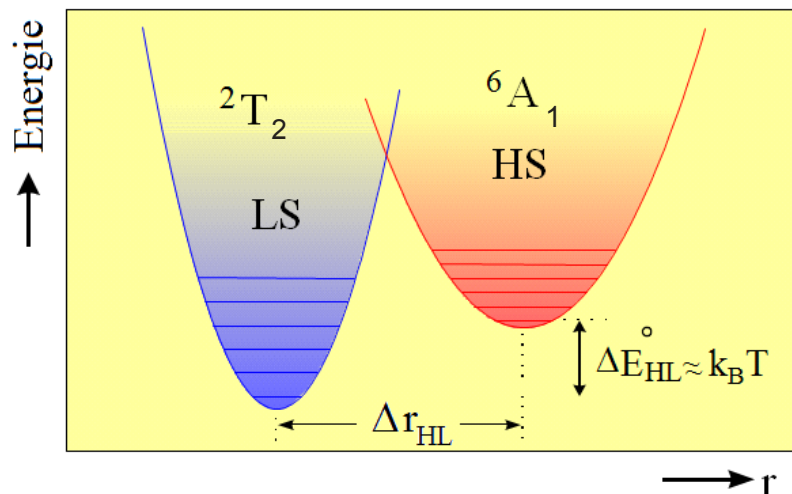
Abbildung 6 [20]: Tanabe-Sugano-Diagramm für ein d^5 -Ion im oktaedrischen Ligandenfeld



Ist in einem d^5 -System (z.B. Eisen(III)) der Energiebetrag der Ligandenfeldaufspaltung kleiner als die Spinpaarungsenergie, so besetzen die fünf d-Elektronen des Eisen(III)-Ions gemäß der Hundschen Regel die d-Orbitale mit maximaler Multiplizität (HS-Komplex) und man erhält einen 6A_1 -Zustand. Überwiegt jedoch der Energiebetrag der Ligandenfeldaufspaltung gegenüber dem der Spinpaarung, so erhält man eine Besetzung mit der geringstmöglichen Multiplizität (LS-Komplex), in diesem Fall einen 2T_2 -Zustand.

Beide Zustände lassen sich als Potentialtöpfe darstellen, wobei ihre Potentiale in Abhängigkeit vom Abstand des Metallions zu den Liganden mit ihren Schwingungsenergieniveaus aufgetragen sind. In Abbildung 7 wird diese Auftragung am Beispiel für Eisen(III) mit den entsprechenden Potentialtöpfen ihrer Zustände (2T_2 - und 6A_1 -Zustand) veranschaulicht.

Abbildung 7 [6]: Skizze des 2T_2 - und des 6A_1 -Potentialtopfs von Eisen(III)-Verbindungen

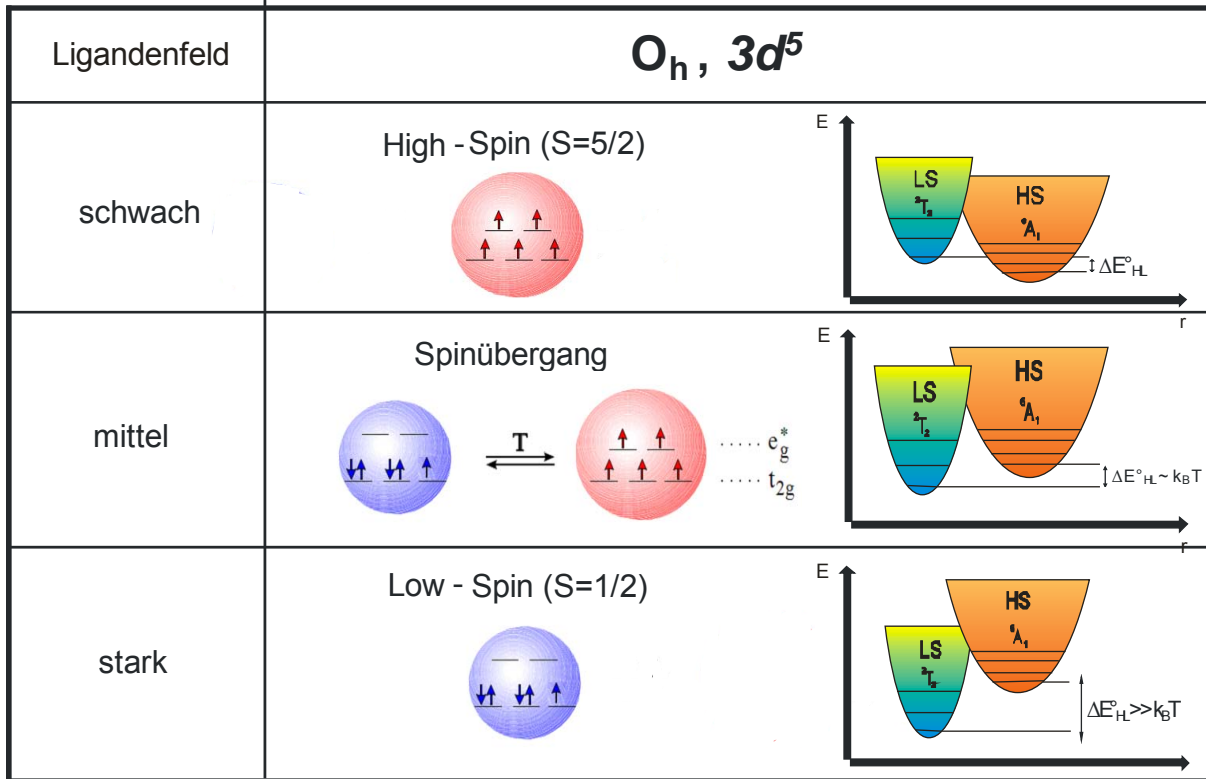


Man erkennt, dass die Potentialtöpfe einander schneiden und der 2T_2 -Zustand gegenüber dem 6A_1 -Zustand zu geringeren Eisen-Ligand-Abständen verschoben ist. Diese Verschiebung (Δr_{HL}) entlang der Abszisse hängt lediglich mit der Besetzung der Orbitale zusammen und ist fast unabhängig von den Eigenschaften des Liganden. Sie entspricht der Differenz der Minima der Potentialtöpfe. Ein Wechsel vom LS- zum HS-Zustand wird über diese horizontale Verschiebung die Bindungslängenänderung zwischen dem Metallzentrum und den Liganden veranschaulicht. Dies resultiert aus der Tatsache, dass sich im Falle des LS-Zustands alle fünf Elektronen des Eisen(III) in den eher bindenden t_{2g} -Orbitalen befinden und die antibindenden e_g -Orbitale unbesetzt sind, während im Falle eines HS-Zustands in beiden der zwei e_g -Orbitale ein Elektron vorliegt. Daraus ergibt sich eine größere Abstoßung zwischen den Valenzelektronen des Eisen(III) und den Liganden entlang der Achsen der e_g -Orbitale, woraus sich größere Bindungslängen innerhalb des Komplexes beim HS-Zustand ergeben. Die Verlängerung der Bindungen einer entsprechenden Substanz im HS-Zustand kann bis zu 10% der Längen der gleichen Verbindung im LS-Zustand betragen.

Zusätzlich gibt es noch die Differenz der Nullpunktschwingungsenergien E^0 der beiden Zustände. Liegt diese Differenz (ΔE_{HL}^0) in der Größenordnung der thermischen Energie $k_B T$, so ist ein thermisch induzierter Spinübergang vom LS- in den HS-Zustand möglich. Liegen die Nullpunktschwingungsenergien jedoch sehr dicht beieinander oder ist der HS-Zustand gar energieärmer als der LS-Zustand, so wird die betreffende Verbindung stets als HS vorliegen, welcher dann auch den Grundzustand darstellt. Bei einer sehr großen Differenz liegt entsprechend nur der LS-Zustand vor, der thermisch nicht mehr in den HS-Zustand angeregt werden kann,

da vorher eine thermische Zersetzung stattfindet. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 8 zusammengefasst.

Abbildung 8 [6]: Potentialtöpfe von HS- und LS-Zuständen bei unterschiedlichen Ligandenfeldstärken



2. Theorie/Grundlagen der Analysemethoden

2.1. Angewandte Messmethoden zur Analyse von Spinübergängen

2.1.1 Elektronenspinresonanz (ESR) [26-27]

Die Elektronenspinresonanz (ESR) ist ein Verfahren, das in vielen Bereichen, z.B. zur Untersuchung von Kristallstrukturen oder von chemischen Reaktionen, eingesetzt werden kann. Es wurde erstmals von E.K. Zavoisky beschrieben und nutzt den Effekt, dass ein paramagnetischer Stoff durch die Aufspaltung der Spinzustände in einem Magnetfeld hochfrequente elektromagnetische Strahlung absorbiert (Zeeman-Effekt), aus [27]. Anstelle von Übergängen zwischen Niveaus unterschiedlicher Hauptquantenzahl werden bei der ESR Übergänge zwischen Niveaus gleicher Hauptquantenzahl beobachtet. Nach einem ähnlichen Prinzip arbeitet auch die in der Medizin heute häufig eingesetzte Kernspinresonanz (NMR).

Elektronenspinresonanz findet man ausschließlich bei paramagnetischen Materialien, da nur hier die Bahndrehimpulse und Spins der Elektronen einen von Null verschiedenen Gesamtdrehimpuls ergeben können.

Der Gesamtdrehimpuls eines Elektrons setzt sich zusammen aus dem Bahndrehimpuls \vec{L} und dem Spin \vec{S} . Zu jedem gehört ein magnetisches Moment

$$\mu_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} \cdot L \quad (1) \quad \text{und} \quad \mu_S = -g_S \cdot \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot S. \quad (2)$$

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{Js}$$

$$\mu_B = 9,273 \cdot 10^{-24} \text{Am}^2.$$

Dabei sind $\mu_B = \frac{\hbar \cdot e}{2 \cdot m_e}$ das Bohrsches Magneton, $\hbar (=h/2\pi)$ mit h als Plankschem Wirkungsquantum und g_S wird als Landé- oder g -Faktor bezeichnet. Dieser ist durch die klassische Physik nicht zu erklären. Erst durch die quantenmechanische Beschreibung des Elektrons über die Dirac-Gleichung ergibt sich der Wert $g_S = 2$, d.h. der Spin erzeugt ein doppelt so großes magnetisches Moment wie eine mit dem Drehimpuls $\hbar/2$ im klassischen Sinn rotierende Ladung. Die Quantenelektrodynamik, die auch noch die Möglichkeit der Erzeugung und Vernichtung von Elektron-Positron-

Paaren berücksichtigt, zeigt schließlich, dass der Wert etwas größer als 2 ist ($g_s = 2,0023$).

Aus der Quantenmechanik ergibt sich für den Drehimpuls L die Beziehung

$$|L| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar. \quad (3)$$

Dabei ist l die Drehimpulsquantenzahl. Für die z-Komponente (Richtung des äußeren Magnetfeldes) des Drehimpulses L ist Gleichung (4) gegeben:

$$L_z = m \cdot \hbar \quad \text{mit} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (4)$$

mit m als Magnetquantenzahl. Es ergibt sich also insgesamt eine ungerade Zahl von $(2l+1)$ -Werten und die gleiche Anzahl von Energieniveaus. Für den Spin gelten ähnliche Regeln:

$$|S| = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar \quad (5)$$

$$S_z = m_s \cdot \hbar$$

Bei Fermionen hat die Spinquantenzahl s halbzahlige Werte ($\pm 1/2, \pm 3/2, \dots$). Es gibt also eine gerade Anzahl von Energieniveaus. Für das Elektron als Spin- $1/2$ -Teilchen sind zwei Zustände ($m_s = \pm 1/2$) möglich. Damit gibt es auch für das magnetische Moment μ nur zwei mögliche Werte. Für die z-Komponente erhält man

$$\mu_z = \pm \frac{1}{2} g_s \mu_B. \quad (6)$$

Befindet sich das Elektron in einem in Richtung der z-Achse ausgerichteten Magnetfeld \vec{B} , hat es die zusätzliche potentielle Energie

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z \cdot B. \quad (7)$$

Mit lediglich einem statischen Magnetfeld spaltet sich das Energieniveau W_0 , das ein Elektron ohne Magnetfeld einnimmt, in die beiden Werte

$$W_m = W_0 \pm \frac{1}{2} g_s \mu_B B \quad (8)$$

auf.

Wird nun zusätzlich senkrecht zum statischen Magnetfeld B ein hochfrequentes magnetisches Wechselfeld mit der Frequenz f angelegt, tritt genau dann eine Resonanzabsorption auf, wenn die Energie der eingestrahnten Photonen $W = h f$ gleich der magnetischen Energieaufspaltung ist. Damit erhält man die Gleichung:

$$hf = g_s \mu_B B \quad (9)$$

Diese gilt unter der Annahme, dass das Elektron keinen Bahndrehimpuls besitzt ($L = 0$) [27]. In der Praxis wird die zu untersuchende Probe mit monochromatischen Mikrowellen bestrahlt, während von außen ein Magnetfeld angelegt wird. Dieses Magnetfeld wird dann so verändert, dass der Resonanzfall eintritt und es zur Absorption kommt. Da g_s den Gesamtdrehimpuls eines Atoms mit der Größe seines magnetischen Moments miteinander in Verbindung bringt, können entsprechend über das Absorptionsspektrum dann Rückschlüsse auf die magnetische und somit auch chemische Umgebung eines Atoms gewonnen werden:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (10)$$

2.1.2. Mößbauer-Spektroskopie [7-8, 10, 28]

Im Jahre 1958 entdeckte Rudolph L. Mößbauer die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen. Dabei werden γ -Quanten von Atomen ohne auftretenden Rückstoßeffekt emittiert und absorbiert. Mößbauer wurde für diese Entdeckung im Jahre 1961 mit dem Nobelpreis gewürdigt. Seitdem wird dieses Phänomen Mößbauer-Effekt genannt.

Es gibt verschiedene Atomkerne, die den Mößbauer-Effekt zeigen: Die für diese Arbeit relevanten Kerne sind ^{57}Fe , ^{119}Sn und ^{121}Sb (vgl. Abb. 9).

Abbildung 9 [7]: PSE mit Mößbauer-aktiven Kernen

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | 18 |
| H | 2 | | | | | | | | | | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Uun | Uuu | Uub | Uut | Uuq | Uup | Uuh | Uus | Uuo |

Mößbauer-aktiv

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |

Die Isotope, die mittels Mößbauerspektroskopie untersucht werden, sollten bestimmte Eigenschaften besitzen: Unter anderem sollten sie nicht radioaktiv sein, da die von ihnen selbst emittierte γ -Strahlung die zur Messung notwendige und von der Quelle ausgehende Mößbauersstrahlung überdecken würde. Zudem könnten dann nur die Übergänge untersucht werden, die in den Grundzustand führen, da sonst keine Absorption erfolgen kann. Wichtig ist außerdem, dass der Mößbauer-Lamb-Faktor (s. Kapitel 2.1.2.1)) ausreichend hoch ist, um die Mößbauerlinie stark genug vom nichtresonanten Untergrund abzuheben.

2.1.2.1 Die γ -Kernresonanzabsorption [7-8, 10, 28]

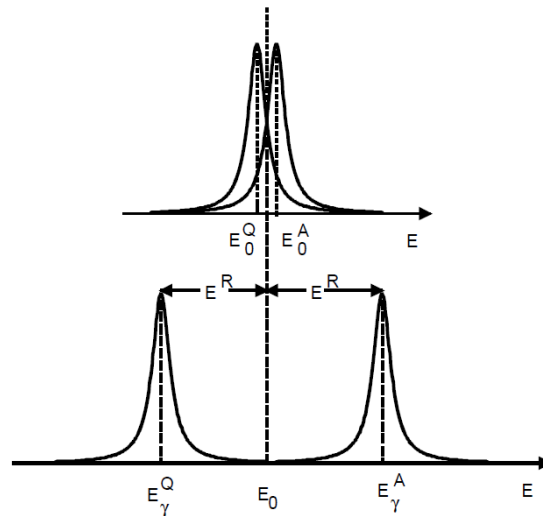
Die Absorption von γ -Quanten erfolgt über die Anregung von Kernspinübergängen, wenn die Energie des γ -Quants gleich der Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand eines Atoms ist. Da die Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand verschiedenartiger Kerne so groß ist, dass das γ -Quant nicht absorbiert werden kann, tritt dieses Resonanzphänomen infolge dessen nur zwischen gleichen Isotopen auf. Daher wird für jedes zu untersuchende Element eine eigene Quelle mit für das Element geeigneter Strahlungsenergie benötigt (siehe Kapitel 2.2.2.6).

Im angeregten Zustand besitzen die Atomkerne die Energie E_a und im Grundzustand die Energie E_g . Beim Übergang von E_a nach E_g wird aus dem Atomkern ein γ -Quant mit der Energiedifferenz $E_0 = E_a - E_g$ emittiert. Ist die Differenz in einem anderen Atomkern zwischen E_a' und E_g' gleich E_0 , dann ist die Resonanzbedingung erfüllt und das γ -Quant kann absorbiert werden.

Die γ -Teilchen haben eine definierte Masse und somit auch einen Impuls, der zur Gesamtenergie des Teilchens beiträgt. Nach der Definition der Impulserhaltung muss das emittierte γ -Quant einen Teil seiner Energie als Rückstoß E_r auf das entsprechende Atom übertragen. Deswegen vermindert sich dabei seine Energie um den Betrag $E_\gamma = E_0 - E_r$. Auch bei der Absorption eines γ -Quants durch einen Atomkern tritt ein solcher Impulsübertrag auf ($E_\gamma = E_0 + E_r$).

Anders als z.B. bei der UV/VIS-Spektroskopie, bei der der Rückstoß des Photons vernachlässigt werden kann, muss der Rückstoß hier berücksichtigt werden. In der Mößbauerspektroskopie liegt der energetisch relevante Bereich in der Größenordnung von keV und MeV, was um einige Zehnerpotenzen größer als die Energie der Lichtquanten bei der UV/VIS-Spektroskopie ist. Die energetische Verschiebung liegt dort im Bereich der natürlichen Linienbreite (Heisenbergsche Unschärferelation), während es im Fall von Kernübergängen zu keiner Überlappung, der notwendigen Bedingung für eine Resonanz, zwischen Emissions- und Absorptionsbande kommt.

Abbildung 10 [7]: Rückstoßbedingte Verschiebung der Energiebanden bei Absorption/Emission im UV/VIS-Bereich (oben) und γ -Wellen-Bereich (unten)



Die fehlende Überlappung zwischen den Banden für Absorption und Emission gilt für Gase und Flüssigkeiten. Bei Festkörpern können jedoch trotzdem Resonanzphänomene beobachtet werden. Im Festkörper wird der Rückstoß E_r auf alle beteiligten Atome als Gitterschwingungsenergie verteilt. Da die Gitterschwingungsenergien gequantelt sind und die durch den Rückstoß auftretenden Energien sehr klein sind, besteht quantenmechanisch betrachtet eine Wahrscheinlichkeit, dass keine Energie übertragen wird (ein sogenannter Null-Phononenprozess). Wenn dies der Fall ist, verlaufen sowohl Absorption als auch Emission rückstoßfrei. Dieser Anteil wird durch den Lamb-Mößbauer-Faktor (oder auch Debye-Waller-Faktor) f angegeben als

$$f = \exp\left(-\frac{E_\gamma^2}{(hc)^2} \langle x^2 \rangle\right), \quad (11)$$

mit $\langle x^2 \rangle$ als mittlere quadratische Schwingungsamplitude des Kerns in Richtung des γ -Strahls. Große f -Werte findet man generell in Festkörpern mit stark gebundenen Atomen, die nur kleine mittlere Auslenkungsquadrate besitzen. Die genaue Form von $\langle x^2 \rangle$ hängt von der Schwingungszustandsdichte des speziellen Festkörpergitters ab. In realen Festkörpern sind diese für gewöhnlich sehr komplex und passende Modelle nicht verfügbar. Man behilft sich in erster Näherung mit dem Debye-Modell, das ein Kontinuum von harmonischen Oszillatorfrequenzen annimmt mit der

Frequenzverteilung $N(\nu) = \text{constant} \cdot \nu^2$ und einer maximalen Grenzfrequenz ν_{max} .
Damit ergibt sich für den Lamb-Mößbauer-Faktor

$$f = \exp \left[-\frac{6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right\} \right] \quad (12)$$

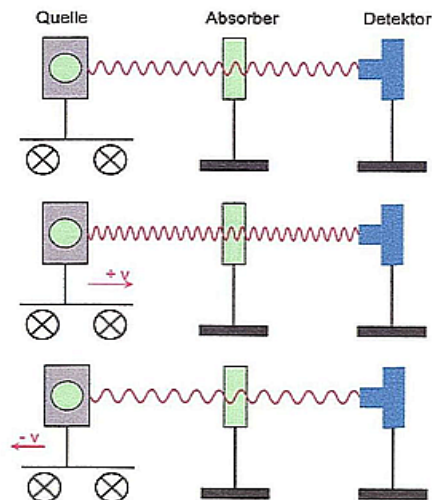
Das Debye-Modell gilt für Temperaturen weit unterhalb der Debye-Temperatur ($T \ll \theta_D$). Die Debye-Temperatur $\theta_D = \frac{h\nu_{\text{max}}}{k}$ ist ein Maß für die Festigkeit des Kristalls. Der Lamb-Mößbauer-Faktor nimmt mit sinkender Rückstoßenergie, sinkender Temperatur und steigender Debye-Temperatur zu.

Folglich wird die rückstoßfreie Emission und Absorption durch tiefe Temperaturen und durch Kerne, die stark in ein Kristallgitter eingebunden sind, begünstigt. Der Lamb-Mößbauer-Faktor ist allerdings keine kristallspezifische Konstante, sondern eine lokale Eigenschaft.

2.1.2.2 Aufbau des Mößbauerspektrometers [7-8, 10, 28]

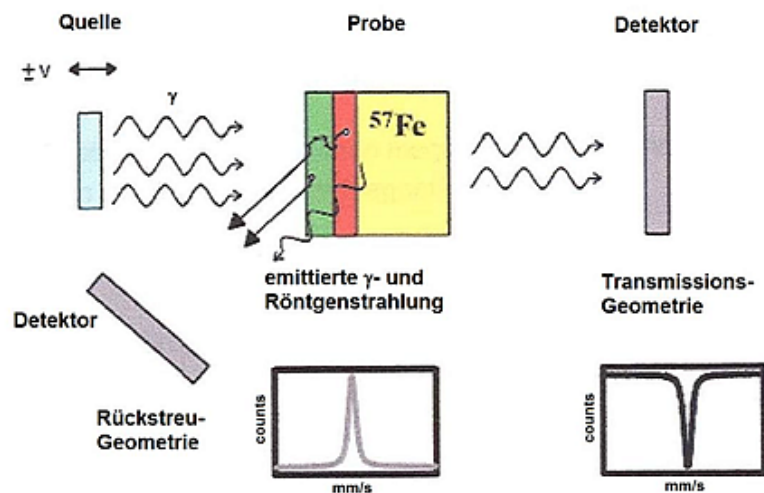
Die chemische Verschiebung von Absorberbanden hängt neben eines möglichen Rückstoßes von der chemischen Umgebung oder der Matrix des absorbierenden Kerns ab, denn bei chemisch und physikalisch identischen Proben kann man eine vollständige Überlappung der Emissions- und Absorptionslinien beobachten. Durch Vergleichen der Verschiebung, die durch Rückstoßeffekte verursacht wird, mit der sogenannten Isomerieverschiebung (vgl. Isomerieverschiebung, Kapitel 2.1.2.3), die durch die Kernumgebung verursacht wird, zeigt sich, dass die Letztere sehr gering ausfällt. Die Absorptions- und Emissionslinie können durch Beschleunigung und Abbremsen der Quelle relativ zum Absorber wieder zur Deckung gebracht werden. Dabei wird der Doppler-Effekt ausgenutzt: Durch die Bewegung der Quelle relativ zum Absorber wird die Energie der γ -Quanten variiert. Mit dieser Vorgehensweise können gezielt Resonanzen im Festkörper untersucht werden.

Abbildung 11 [7]: schematischer Aufbau eines Mößbauer-Spektrometers



Bei der Aufnahme eines Mößbauerspektrums wird die Zählrate als Funktion der Doppler-Geschwindigkeit zwischen Absorber und Quelle aufgenommen. Durch einen Mößbauerantrieb wird entweder die Quelle oder der Absorber periodisch bewegt. Messungen können dabei sowohl in Transmissions- als auch in Reflexionsgeometrie vollzogen werden (siehe Abbildung 11).

Abbildung 12 [29]: Schema einer Transmissions- und Reflexionsmessung mit Signal (unten)



Die so ermittelten Spektren zeigen ein oder mehrere Signale, deren Auftreten und Beschaffenheit Informationen über die untersuchte Probe beinhalten und widerspiegeln (vgl. Kapitel 2.1.2.3 - 2.1.2.5).

Diese Informationen sind Resultate der verschiedenen Hyperfeinwechselwirkungen zwischen dem Atomkern und seiner Umgebung. Die elektrische Wechselwirkung E_{el} kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$E_{el} = \int \rho_n(r) \cdot V(r) d\tau \quad (13)$$

Die elektrischen Einflüsse der Umgebung, wiedergegeben durch das Potential $V(r)$, können mittels einer Taylorreihe entwickelt werden. Dies führt zu folgender Gleichung:

$$E_{el} = V_0 \int \rho_n(r) d\tau + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{dV}{dx_i} \right) \int \rho_n(r) \cdot x_i d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{d^2V}{dx_i dx_j} \right)_0 \int \rho_n(r) \cdot x_i x_j d\tau + \dots \quad (14)$$

Aus Symmetriegründen können alle ungeraden Terme vernachlässigt werden, so wie auch alle geraden Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden können, da sie näherungsweise keinen Beitrag liefern. Dadurch wird Gleichung (13) zu folgender Gleichung vereinfacht:

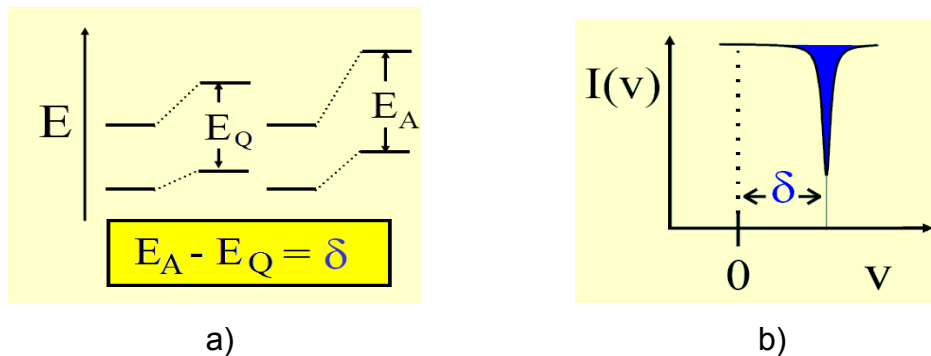
$$E_{el} = V_0 \int \rho_n(r) d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{d^2V}{dx_i dx_j} \right)_0 \int \rho_n(r) \cdot x_i x_j d\tau \quad (15)$$

Der erste Term in Gleichung (15) beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronen in der Atomhülle. In einem Mößbauerspektrum tritt er als Isomerieverschiebung (vgl. Kapitel 2.1.2.3) auf. Der zweite Term wird als elektrische Quadrupolwechselwirkung bezeichnet (vgl. Kapitel 2.1.2.4).

2.1.2.3 Die Isomerieverschiebung δ [7-8, 10, 28]

In einem Mößbauerspektrum ist die Isomerieverschiebung δ als Verschiebung des Maximums der Banden von der Geschwindigkeit Null definiert. Sie wird in $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ angegeben. Die Geschwindigkeit Null wird von der Emissionlinie der Quelle vorgegeben. Für die Isomerieverschiebung ist die elektrische Monopolwechselwirkung der Elektronenhülle mit dem Kern verantwortlich. Der angeregte Zustand und der Grundzustand des Kerns unterscheiden sich in ihrer Größe. Dabei hat für die ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie der angeregte Zustand eine geringere räumliche Ausdehnung als der Grundzustand [30]. Diese unterschiedliche Ausdehnung der Kerne in den verschiedenen Zuständen bewirkt eine Änderung der Monopolwechselwirkungen, wodurch auch die Lage der Energieniveaus zueinander beeinflusst wird.

Abbildung 13 [7]: Grund- und angeregter Zustand von Quelle und Absorber im Verhältnis zueinander (a)); b): Isomerieverschiebung im Mößbauerspektrum



Die Elektronendichte am Kern wird vornehmlich durch die s-Orbitale bestimmt, doch auch die p-, d- und f-Orbitale haben Einfluss. Die s-Orbitale beeinflussen die Elektronendichte am Kern direkt, da sie eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen im Kern zeigen. Durch chemische Prozesse hervorgerufene Veränderungen der elektronischen Struktur, wie zum Beispiel Oxidation und Reduktion, wird die Elektronendichte am Atomkern verändert. Dies führt zu einer Verschiebung der Energieniveaus im Absorberkern, was durch die Isomerieverschiebung deutlich wird.

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_Q = \frac{1}{6\epsilon_0} e \{ |\psi(0)|_A - |\psi(0)|_Q \} \{ \int \rho^a(r) r^2 d\tau - \int \rho^g(r) r^2 d\tau \} \quad (16)$$

Zusätzlich muss an dieser Stelle noch der sogenannte „Second Order Doppler Shift“ δ_{SODS} beachtet werden. Dieser wird zur Isomerieverschiebung addiert, beziehungsweise die Differenz von Isomerieverschiebung und Second Order Doppler Shift ergibt die Gesamtisomerieverschiebung:

$$\delta_{\text{total}} = \delta - \delta_{\text{SODS}} \quad (17)$$

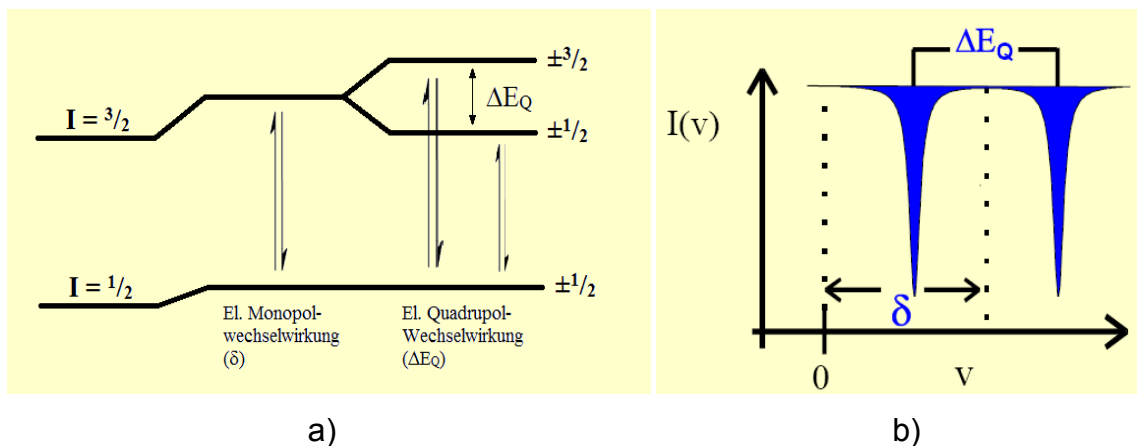
Der Hintergrund dieses Effekts liegt in der Bewegung der Kerne selbst. Zwar bewegen sich die Kerne gegenüber den Elektronen sehr langsam, aber diese Bewegung hat trotzdem einen Effekt auf die absorbierte und emittierte Strahlung. Der Second Order Doppler Shift ist eine negative Größe und abhängig vom Verschiebungsquadrat der absorbierenden und emittierenden Kerne. Der Betrag von δ_{SODS} sinkt mit fallender Temperatur, da die Kerne sich bei niedriger Temperatur langsamer bewegen. Aus diesem Grund wird die Gesamtisomerieverschiebung bei fallender Temperatur größer.

2.1.2.4 Elektrische Quadrupolwechselwirkung (ΔE_Q) [7-8, 10, 28]

Liegt am Kern ein elektrischer Feldgradient EFG vor ($EFG \neq 0$), dann spaltet das im Mößbauer-Spektrometer gemessene Signal meist in mehrere Absorptionsbanden auf, das Quadrupolwechselwirkung ΔE_Q genannt wird. Dabei kommt es zur Wechselwirkung vom Quadrupolmoment des Kerns mit dem inhomogenen Feld des Kerns. Alle Kernniveaus mit $I > 1/2$ spalten dann im elektrischen Feldgradienten in Subniveaus auf. Die Wechselwirkung ist proportional zum Produkt von Kern-Quadrupolmoment und elektrischem Feldgradienten. Zu einem inhomogenen Feld kommt es durch nichtkugelsymmetrische Verteilung der Elektronen um den Kern. So führen beispielsweise Verzerrungen in einem Metallkomplex, die durch z.B. tetragonale Streckung oder Kompression des oktaedrischen Ligandenfeldes hervorgerufen werden, zu einer Quadrupolaufspaltung. Durch die Quadrupolaufspaltung können somit Rückschlüsse auf die Molekülsymmetrie oder auf Ligandeneffekte gezogen werden. Mathematisch kann die Quadrupolwechselwirkungsenergie wie folgt beschrieben werden:

$$E_Q = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \quad (18)$$

Abbildung 14 [7]: Grund- und angeregter Zustand von Quelle und Absorber im Verhältnis zueinander mit δ und ΔE_Q (a); b): Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung im Mößbauerspektrum



Ist der Kristall jedoch kubisch oder die Ladungsverteilung kugelsymmetrisch, dann liegt kein EFG vor und die elektrische Quadrupolwechselwirkung verschwindet.

2.1.2.5 Magnetische Aufspaltung [7-8, 10, 28]

In einem Magnetfeld zeigen Kerne mit einem Dipolmoment μ (Kernspin $I > 0$) eine Zeeman-Aufspaltung. Dabei spalten die Kernniveaus in $2I+1$ Subniveaus auf, wobei folgende Auswahlregeln gelten:

$$\Delta I = \pm 1$$

$$\Delta m_I = 0; \pm 1$$

Als Folge davon treten in einem Mößbauerspektrum von α -Eisen sechs Übergänge auf. Dabei wird die magnetische Aufspaltung vom eigenen Magnetfeld (33 Tesla, [28]) verursacht. Bei α -Eisen ist die Aufspaltung der Energieniveaus äquidistant, weshalb es auch zum Eichen der Messparameter verwendet wird. Für die Energieniveaus gilt folgender Zusammenhang:

$$E_{m_I} = -\mu \frac{m_I}{I} H \quad (19)$$

Abbildung 15 [7]: a) Magnetische Aufspaltung des angeregten und des Grundzustands von ^{57}Fe ; b) Magnetische Aufspaltung im Mößbauerspektrum

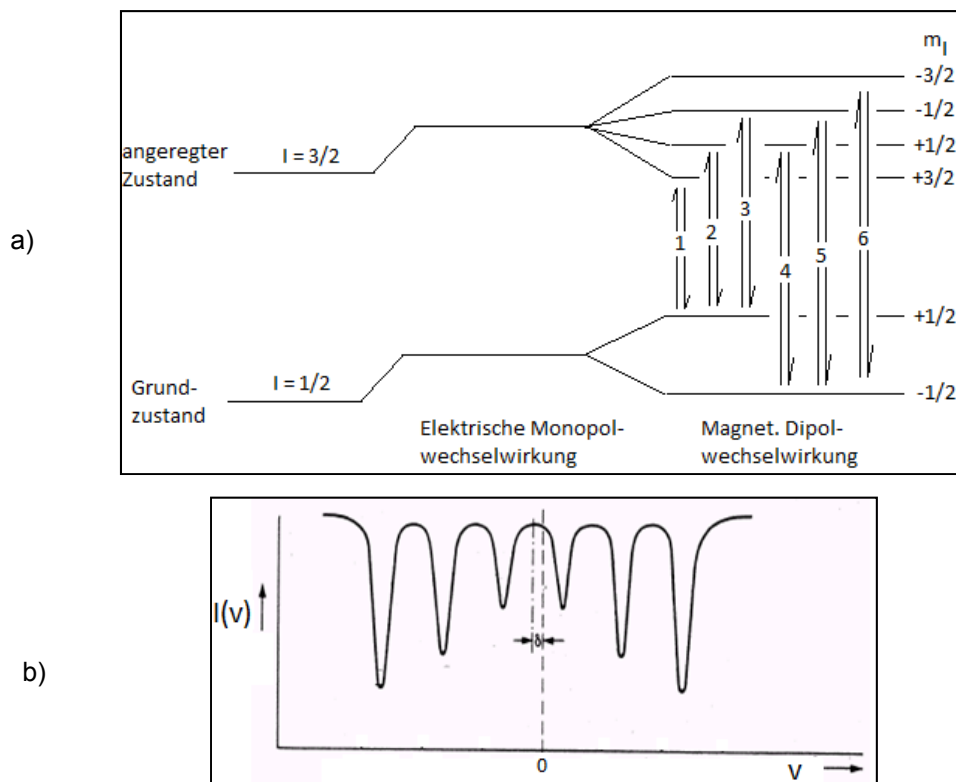


Tabelle 1 [10]: Übersicht über die unterschiedlichen Hyperfeinwechselwirkungen und deren Ursachen

| Art der Wechselwirkung | Bedingungen für den Kern | elektronische Bedingungen | Konsequenz |
|--------------------------------------|---|------------------------------------|---|
| Elektrische Monopol-Wechselwirkung | $R_a^2 \neq R_g^2$ | $ \Psi(0) _a^2 \neq \Psi(0) _s^2$ | Verschiebung der Energieniveaus der Kerne → Isomerieverschiebung δ |
| Elektrische Quadrupol-Wechselwirkung | Elektisches Quadrupolmoment $\Delta E_Q \neq 0, \rightarrow I > 1/2$ | EFG $\neq 0$ | Kernenergieniveaus spalten in $I+1/2$ Unterniveaus auf → Quadruploaufspaltung ΔE_Q |
| Magnetische Dipol-Wechselwirkung | Magnetisches Dipolmoment $\mu \neq 0,$ $\rightarrow I > 0$ | $H \neq 0$ | Kernenergieniveaus spalten in $2I+1$ Unterniveaus auf → Magnetische Aufspaltung ΔE_M |

Tabelle 2 [10]: Übersicht über die Parameter in der Mößbauerspektroskopie und ihre Informationen für die Chemie

| Mößbauer Parameter | Art der Wechselwirkung | Informationen für die Chemie |
|--|---|---|
| Isomerieverschiebung δ (mm/s) | Elektrische Monopolwechselwirkung zwischen dem Kern und den Elektronen | Oxidationsstufe; Elektronegativität der Liganden; Bindungscharakter; Spinzustand (HS, LS) |
| Quadrupolaufspaltung ΔE_Q (mm/s) | Quadrupolwechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment und dem inhomogenen elektrischen Feld | Molekulare Symmetrie; Oxidationsstufe; Bindungscharakter; Spinzustand (HS, LS) |
| Magnetische Aufspaltung ΔE_M (mm/s) | Magnetische Dipolwechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment und dem magnetischen Feld | Magnetische Wechselwirkungen z.B: Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus |

Tabelle 3 [10]: Übersicht über Wechselwirkungsenergien

| Wechselwirkungsenergien | kJ/mol |
|---------------------------------------|-----------------------|
| Mößbauer- γ -Strahlungsenergie | 10^6 - 10^7 |
| Chemische und Bindungsgitterenergien | 10^2 - 10^3 |
| Elektronische Übergänge | 50-500 |
| Molekülschwingungen | 5-50 |
| Gitterschwingungen | 0,5-5 |
| Rückstoß-Dopplerenergien | 0,1-1 |
| Kernquadrupolaufspaltungsenergien | $<10^{-3}$ |
| Kern-Zeeman-Wechselwirkungsenergien | $<10^{-3}$ |
| Heisenberg-Linienbreite | 10^{-7} - 10^{-4} |

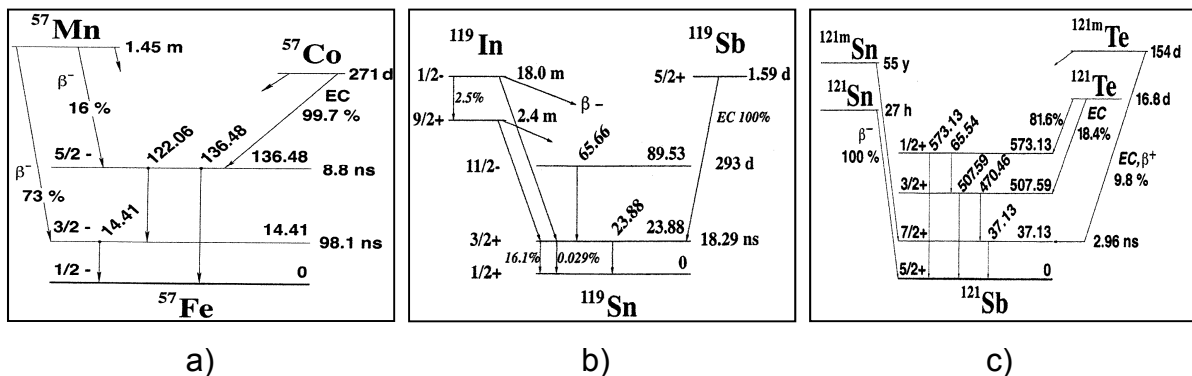
2.1.2.6 Mößbauer-Quellen [10]

^{57}Fe hat eine natürliche Häufigkeit von 2,17 %. In der Mößbauer-Spektroskopie werden eisenhaltige Proben mit Hilfe einer ^{57}Co -Quelle untersucht, deren Halbwertszeit 270 Tage beträgt. Das Cobalt-Isotop wandelt sich durch eine K-Elektroneneinfangreaktion (Electron Capture EC), unter Emission von γ -Quanten, über verschiedene Zwischenstufen zu ^{57}Fe ($I=5/2$) mit einer Energie von 136,48 keV um. Das in der K-Schale entstandene Loch wird durch ein Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt, wodurch eine charakteristische Röntgenstrahlung von 6,4 keV emittiert wird: Der 136,48 keV-Zustand des ^{57}Fe wandelt sich mit einer Halbwertszeit von etwa 8,8 ns unter Emission eines γ -Quants in das für die Mößbauer-Spektroskopie wichtige Niveau ($I=3/2$) mit der Energie von 14,4 keV um. Danach geht der ^{57}Fe -Kern entweder durch innere Konversion oder durch Emission der „14,4-keV-Mößbauerstrahlung“ in den Grundzustand ($I=1/2$) über.

Für die Untersuchung von Zinn wird eine ^{119}Sb -Quelle mit einer Halbwertszeit von 1,59 Tagen verwendet, welche sich durch EC in $^{119\text{m}}\text{Sn}$ umwandelt. Durch die Emission von γ -Strahlung mit einer Energie von 23,88 keV wird der Grundzustand eingenommen.

Im Fall von Antimon wird $^{121\text{m}}\text{Te}$ als Quelle verwendet, das sich mit einer Halbwertszeit von 154 Tagen in ^{121}Te umwandelt und über EC den angeregten Zustand von Antimon mit $I=7/2$ erreicht. Von dort erfolgt die Emission der Mößbauerstrahlung mit der Energie 37,13 keV.

Abbildung 16 [31]: Quellschema von ^{57}Fe (a), ^{119}Sn (b) und ^{121}Sb (c)



2.1.3. Magnetometrische Messungen [5, 18, 25, 32-33]

In dieser Arbeit ist neben der Mößbauer-Spektroskopie die Magnetometrie die wichtigste angewandte Methode zur Untersuchung der vorliegenden Verbindungen. Die Änderung des Spinzustands der Metallzentren korreliert in der Regel mit einer Änderung des magnetischen Moments der Verbindung. Die ungepaarten Elektronen können dabei mit einem äußeren Magnetfeld in Wechselwirkung treten. Somit kann die genaue Anzahl der wechselwirkenden Elektronen mit magnetometrischen Messungen, in diesem Fall mit einem SQUID-Magnetometer, bestimmt werden, worauf in den Kapiteln 2.1.3.1 - 2.1.3.4 näher eingegangen wird.

2.1.3.1 Theoretische Grundlagen [5, 22-23, 25]

Ein Magnetfeld wird durch die magnetische Induktion (magnetische Flussdichte) B bzw. die magnetische Feldstärke H charakterisiert. Im Vakuum gilt:

$$B = \mu_0 H, \quad (20)$$

mit μ_0 als magnetische Feldkonstante. Befindet sich ein Körper in einem homogenen Magnetfeld, so herrscht im Inneren des Körpers eine von $B_{\text{außen}}$ abweichende neue magnetische Induktion B_{innen} . Ein derartiges magnetisches Verhalten von Körpern lässt sich durch zwei Größen, die Permeabilität μ und die Suszeptibilität χ , beschreiben. Für die relative magnetische Permeabilität μ_r eines Stoffes gilt:

$$\mu_r = \frac{B_{\text{innen}}}{B_{\text{außen}}} \quad (21)$$

Die Suszeptibilität χ eines Stoffes ist mit der Magnetisierung M als

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (22)$$

Gegeben. Stoffe lassen sich, bedingt durch ihre magnetische Permeabilität und ihre Suszeptibilität, in drei Gruppen einteilen:

Tabelle 4: Einteilung von Materie nach magnetischen Eigenschaften

| | | |
|-------------------------|---------------|--------------|
| Diamagnetische Stoffe | $\mu_r < 1$ | $\chi < 0$ |
| Paramagnetische Stoffe | $\mu_r > 1$ | $\chi > 0$ |
| Ferromagnetische Stoffe | $\mu_r \gg 1$ | $\chi \gg 0$ |

Als diamagnetisch werden alle Stoffe bezeichnet, deren Atome, Ionen oder Moleküle abgeschlossene Schalen oder Unterschalen haben. Sie besitzen kein resultierendes magnetisches Moment, da sich die Spinnmomente und die Bahndrehmomente der Elektronen kompensieren. Die diamagnetische Suszeptibilität ist dabei unabhängig von der Feldstärke und der Temperatur.

Atome, Ionen und Moleküle, in denen ungepaarte Elektronen vorhanden sind, werden als paramagnetisch bezeichnet und besitzen ein permanentes magnetisches Moment. Der Paramagnetismus ist um mehrere Größenordnungen stärker als der Diamagnetismus.

Die Suszeptibilität χ setzt sich aus dem diamagnetischen Anteil χ_{dia} , der bei allen Stoffen vorhanden ist, und dem paramagnetischen Anteil χ_{para} zusammen:

$$\chi = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{para}} \quad (23)$$

χ ist dabei unabhängig von der Feldstärke, aber abhängig von der Temperatur. Für die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität gilt das Curie-Gesetz

$$\chi_{\text{para}} = \frac{C}{T} \quad (24)$$

bzw. das Curie-Weiss-Gesetz

$$\chi_{\text{para}} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (25)$$

mit C als Curie-Konstante und Θ als Weiss-Konstante, welche beide stoffspezifisch sind. Die Weiss-Konstante beschreibt dabei die Abweichung vom idealen Curie-Verhalten durch auftretende kooperative Effekte von benachbarten paramagnetischen Atomen. Beide Konstanten sind stoffspezifisch. Die Curie-Konstante C berechnet sich nach

$$C = \frac{\mu_0 N_A}{3k_B} \mu^2 \quad (26)$$

mit der Boltzmann-Konstanten k_B , der Avogadrozahl N_A , dem magnetischen Moment μ und der magnetischen Feldkonstanten μ_0 . Bei den in dieser Arbeit untersuchten Koordinationsverbindungen des Eisens ändern sich beim Übergang vom LS- zum HS-Zustand der Gesamtspin S und damit das magnetische Moment μ , während der Gesamtdrehimpuls als $L = 0$ vorliegt. Bei diesen so genannten „Spin-Only-Systemen“ ist μ definiert als:

$$\mu = 2\{S(S + 1)\}^{1/2}\mu_B \quad (27)$$

mit dem Bohr'schen Magneton μ_B als

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \quad (28)$$

und der Elementarladung e , der Masse eines Elektrons m_e und dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum \hbar . Die Messung des magnetischen Moments eines reinen Übergangsmetallkomplexes ermöglicht also über den Gesamtspin S die Bestimmung der Zahl der vorliegenden ungepaarten Elektronen und damit auch eine Unterscheidung zwischen HS- und LS-Komplexen. Für ein Fe(III)-Ion können folgende Werte berechnet werden:

$$\mu^{LS} / \mu_B \approx 1,73 \quad \text{für } S = 1/2$$

$$\mu^{HS} / \mu_B \approx 5,92 \quad \text{für } S = 5/2$$

Somit ist bei einem Übergang von Fe(III)-LS zu Fe(III)-HS in der Regel ein Anstieg des magnetischen Moments um das ca. 4-fache zu beobachten. Generell ist der Effekt jedoch sehr klein, weshalb genaue Detektionsmethoden benötigt werden.

Das supraleitende Quanteninterferometer (SQUID, *Superconducting Quantum Interference Device*) eignet sich aufgrund seiner hohen Empfindlichkeit zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von schwachen Magnetfeldern bis ca. 10^{-14} T.

2.1.3.2 Supraleiter [22-23, 25, 35-38]

Materialien, deren elektrischer Widerstand ab einer gewissen Sprungtemperatur T_C verschwindet, werden als Supraleiter bezeichnet. Supraleiter sind ideale Diamagneten, haben also die Eigenschaft, die Magnetfeldlinien eines externen Magnetfeldes vollständig aus ihrem Inneren zu verdrängen. Die Verdrängung erfolgt durch Abschirmströme, die an der Oberfläche des Supraleiters fließen.

Man unterscheidet zwischen Tieftemperatur-Supraleitern, deren Sprungtemperatur T_C bei unter 23 K liegt, und Hochtemperatur-Supraleitern mit einer Sprungtemperatur T_C von über 23 K [34].

Kühlt man einen supraleitenden Ring unter die Sprungtemperatur T_C ab und legt ein externes magnetisches Wechselfeld an, wird ein Dauerstrom im Ring induziert, der nur diskrete Werte annehmen kann. Mit jedem Ringstrom I ist ein magnetischer Fluss Φ_{Ring} durch die Ringfläche A verknüpft, so dass aus der Quantisierung des Stroms auch eine Quantisierung für den magnetischen Fluss Φ_{Ring} folgt. Die Quantisierung erfolgt in Einheiten des magnetischen Flussquants Φ_0 :

$$\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,068 \cdot 10^{-15} \text{Vs} \quad (29)$$

Der Suprastrom I erzeugt mit der Ringinduktivität L_{Ring} einen Fluss durch den Ring in der Größe, dass sein Magnetfeld, addiert mit dem externen Feld Φ_{ext} , ganze Werte von Φ_0 umschließt:

$$\phi_{\text{Ring}} = \phi_{\text{ext}} + IL_{\text{Ring}} = n\phi_0 \quad (30)$$

2.1.3.3 Josephson-Effekt [22-23, 25, 35-38]

Die Messung von Magnetfeldern mittels SQUID beruht auf dem Josephson-Effekt. Werden zwei supraleitende Bereiche über eine schwache Kopplung miteinander verbunden, so überlappen die beiden supraleitenden Wellenfunktionen, so dass Cooper-Paare, ein paarweiser Zusammenschluss von Elektronen in Metallen im supraleitenden Zustand, von dem einen in den anderen Supraleiter tunneln können. Eine solche Anordnung wird als Josephson-Kontakt bezeichnet.

Obwohl an der Tunnelbarriere kein Spannungsabfall auftritt, fließt ein Tunnelstrom, der sogenannte Josephson-Gleichstrom. Dieser ist abhängig von der Phasendifferenz $\Delta\varphi$ der Wellenfunktionen in den supraleitenden Bereichen. Dieser sogenannte DC-Josephson-Effekt wird durch die erste Josephson-Gleichung

$$I = I_C \sin(\Delta\varphi) \quad (31)$$

beschrieben und nimmt Werte zwischen $-I_C$ und I_C ein.

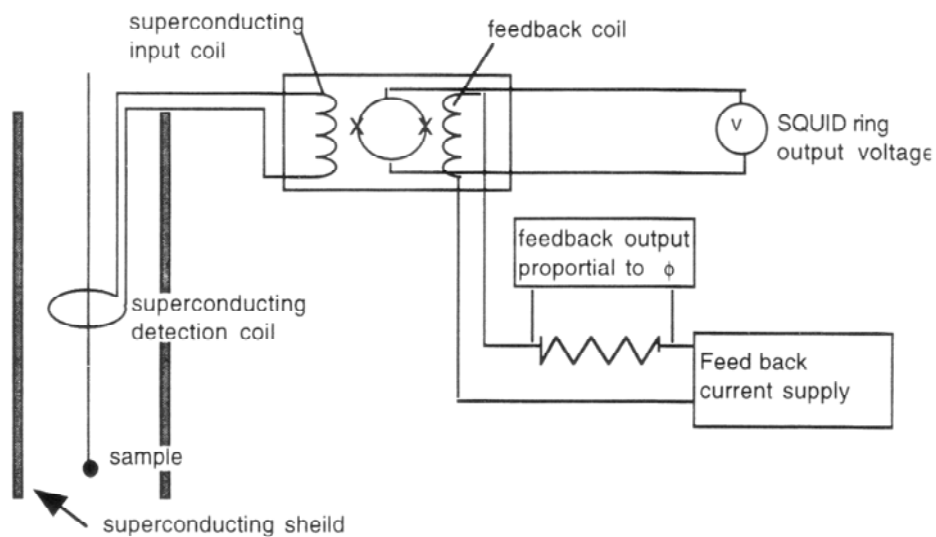
Übersteigt der Stromfluss den kritischen Wert I_C , brechen die Cooper-Paare auf, so dass einzelne Elektronen tunneln und der Josephson-Wechselstrom auftritt. Der Josephson-Kontakt verhält sich nun wie ein quasi-elektrischer Widerstand (quasi-ohmisch), so dass eine Wechselspannung darüber abfällt. Dieser sogenannte AC-Josephson-Effekt wird durch die zweite Josephson-Gleichung beschrieben:

$$\frac{\partial(\Delta\varphi)}{\partial t} = \frac{2eU}{\hbar} \quad (32)$$

2.1.3.4 SQUID [25, 32-33, 38]

Ein SQUID besteht im Wesentlichen aus einem supraleitenden Ring, der an ein oder zwei Stellen (weaklinks) durch einen Isolator (Josephson-Kontakt) unterbrochen wird. Das DC-SQUID besitzt zwei weaklinks und ist direkt mit dem Stromkreis verbunden. Der fließende Strom I_B teilt sich gleichmäßig auf die beiden Ringhälften auf, so dass die kritische Stromstärke bei $2 \cdot I_{max}$ liegt. Senkrecht zur Ebene des SQUID-Rings wird ein Magnetfeld angelegt und die über dem SQUID abfallende Spannung gemessen.

Abbildung 17 [38]: Blockschaltbild eines DC-SQUIDS



Während der Messung wird die Probe in Richtung der „Detektionsspule“ gezogen, wobei durch das Magnetfeld der Probe Supraströme in einer weiteren damit verbundenen Spule (input coil) erzeugt werden. Um diese Spule baut sich dadurch wiederum ein Magnetfeld Φ_{ext} auf, welches die Induktion eines Kreisstroms I_{Zirk} im Ring zur Folge hat, so dass die Quantisierungsbedingung

$$n\phi_0 = \phi_{ext} + I_{Zirk}L \quad (33)$$

erfüllt ist. Prinzipiell dient die Detektionsspule als Antenne, die ein externes Magnetfeld möglichst effektiv in einen Stromfluss am Ort des SQUIDS umwandeln soll.

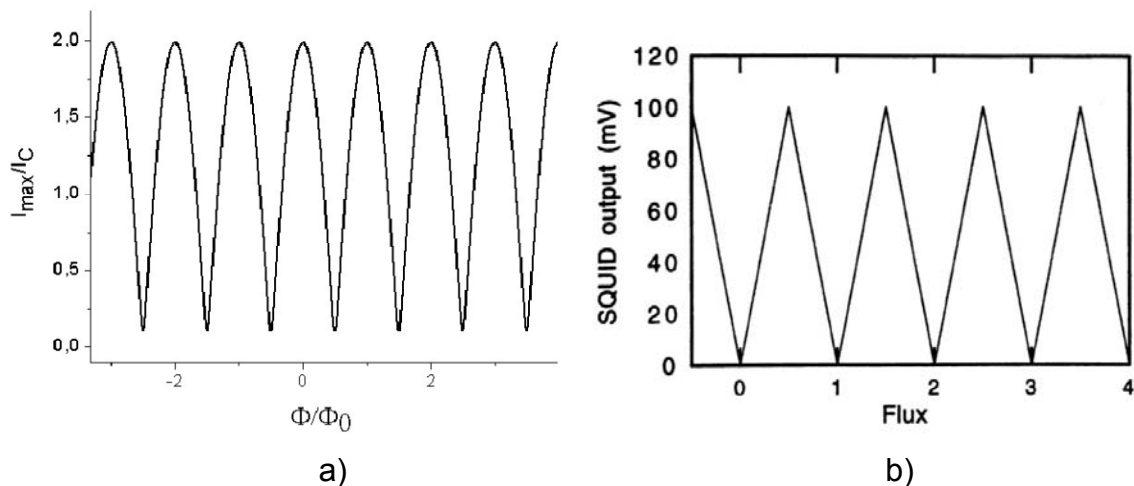
Der maximale Abschirmstrom I_{Zirk} und damit der minimale kritische Strom I_C wird genau dann erreicht, wenn für das externe Magnetfeld gilt:

$$\phi_{ext} = (n + \frac{1}{2})\phi_0 \quad (34)$$

Der maximale kritische Strom wird erreicht bei:

$$\phi_{ext} = n\phi_0 \quad (35)$$

Abbildung 18 [25]: a) Verlauf des kritischen Stromflusses im SQUID-Ring, b): Spannungsverlauf im SQUID-Ring



Mit den sich periodisch ändernden Strömen ändert sich auch der Widerstand an den Josephson-Kontakten, wodurch sich für die Spannung U der in Abbildung 17b) gezeigte Verlauf ergibt.

Es besteht demnach eine proportionale Abhängigkeit der Spannung von dem Fluss durch das SQUID, und damit auch von dem Magnetfeld der Probe. Das magnetische Verhalten der Probe kann demnach durch Spannungsmessungen über einen Josephson-Kontakte erfolgen.

2.2. Angewandte Messmethoden zur Analyse von molekularen Zusammensetzungen und Strukturen

2.2.1 Infrarotspektroskopie [19, 22-23, 39-40]

Die Infrarotspektroskopie gehört zu den ältesten und am weitesten verbreiteten spektroskopischen Untersuchungsmethoden, mit denen man qualitative Aussagen über Teilstrukturen von Molekülen machen kann. Die Atome in einem Molekül sind nicht starr fixiert sind, sondern bewegen sich um ihre Ruhelage. Die verschiedenen Schwingungen eines Moleküls sind Kombinationen von diesen Bewegungen der Atome.

Bei der IR-Spektroskopie handelt es sich um eine schwingungsspektroskopische Methode, wobei Molekülschwingungen (und Rotationen) mit infrarotem Licht angeregt und detektiert werden. Dabei ändert sich das Dipolmoment des Moleküls, was bedeutet, dass die auftretende Schwingung ein Übergangsdipolmoment besitzt. Ein schwingender Dipol nimmt immer dann Energie auf, wenn die Frequenz der Strahlung seiner Eigenfrequenz entspricht. Innerhalb des Moleküls treten somit charakteristische Schwingungen für bestimmte funktionelle Gruppen auf. Dabei gilt generell: je stärker das auftretende Dipolmoment, desto intensiver die IR-Bande.

Homonukleare Moleküle, wie z.B. H_2 , besitzen keine IR-Aktivität, da bei ihnen während der Schwingbewegung keine Änderung des Dipolmomentes auftritt. Die Auswahlregeln für die IR-Spektroskopie besagen, dass in erster Näherung nur Übergänge zwischen benachbarten Schwingungszuständen erlaubt sind, also $\Delta v = \pm 1$. Es treten allerdings auch Übergänge mit $\Delta v = \pm 2; \pm 3$ auf, welche Obertöne genannt werden und nur eine geringe Intensität aufweisen.

Ein komplexes Molekül hat viele Schwingungsfreiheitsgrade. Diese lassen sich mit einer einfachen Beziehung bestimmen. Hierbei wird zwischen linearen und gewinkelten Molekülen unterschieden. Tabelle 5 gibt die Anzahl der Freiheitsgrade für gewinkelte und lineare Moleküle an.

Tabelle 5: Anzahl der Freiheitsgrade (N gleich der Anzahl der Atome im Molekül)

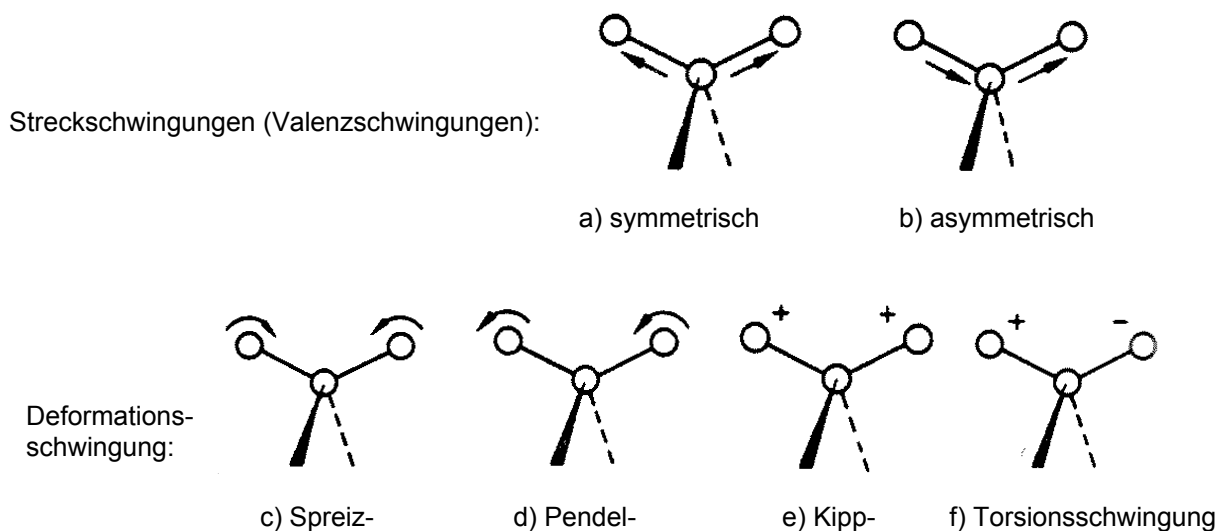
| | Anzahl der Freiheitsgrade |
|---------------------|---------------------------|
| Lineare Moleküle | $3N - 5$ |
| Gewinkelte Moleküle | $3N - 6$ |

Die aus diesen Freiheitsgraden resultierenden Schwingungen eines Moleküls werden Normal- oder Grundschiebungen genannt. Des Weiteren wird zwischen symmetrischen (ν_s) und asymmetrischen (ν_a) Schwingungen unterschieden. Abbildung 18 zeigt die auftretenden Streck- und Deformationsschwingungen [39]

Abbildung 19 [19]: in Molekülen auftretende Schwingungsarten;

Beugungsschwingungen in der Ebene: a); b); c); d)

Beugungsschwingungen aus der Ebene heraus: e); f)



Zur Aufnahme eines Spektrums wird die Probe mit elektromagnetischer Strahlung im Wellenlängenbereich von $\lambda \approx 2 - 15 \mu\text{m}$ ($\nu = 5000 - 600 \text{ cm}^{-1}$) bestrahlt und die Transmission gemessen. Ein IR-Spektrum lässt sich in zwei große Bereiche einteilen: Oberhalb von ca. 1250 cm^{-1} befinden sich die Absorptionsbanden, die charakteristisch für einzelne funktionellen Gruppen sind, während der Bereich unterhalb von 1250 cm^{-1} viele Banden enthält, die typisch für ein jeweiliges Molekül als Ganzes sind. Man nennt den Bereich unterhalb von 1250 cm^{-1} auch „Fingerprint“-Bereich. Durch den Vergleich der Banden aus diesen zwei Bereichen mit Banden von bereits bekannten Verbindungen lassen sich Identifikationen von unbekanntem Substanzen vornehmen.

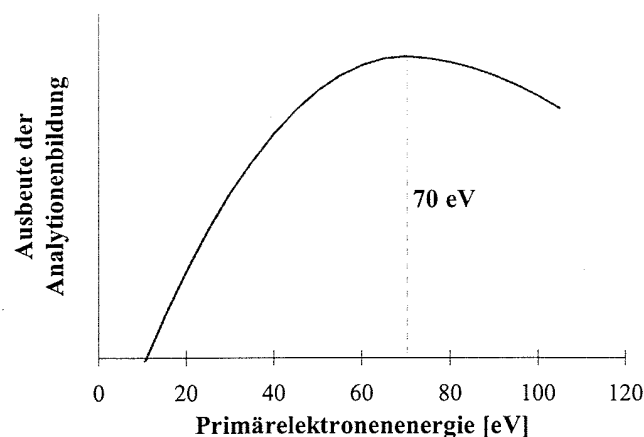
2.2.2 Elektronenstoß-Ionisierung (EI) [18, 22-23, 41]

Die Elektronenstoß-Ionisierung (EI, Electron Impact, Electron Ionisation) ist die in der Massenspektrometrie am häufigsten verwendete Methode zur Erzeugung von Ionen. Das Prinzip beruht dabei auf der Entsendung von Elektronen mittels eines Wolfram- oder Rheniumdrahts, welche dann in einem Potentialgefälle von meist 70 eV beschleunigt werden. Anschließend treffen diese Elektronen auf den Analyten, das zur Bildung von positiven Analytionen führt. Der Vorgang findet in der Regel unter reduziertem Druck (10^{-2} - 10^{-6} Torr) und erhöhter Temperatur (200 – 300 °C) statt. Die Anzahl der entsendeten Elektronen wird durch die Temperatur der Glühkathode bestimmt, während ihre Energie E_k abhängig vom angelegten Potentialgefälle V ist, das sie durchlaufen (z : Ladung, e : Elementarladung):

$$E_k = z \cdot e \cdot V. \quad (36)$$

Der Emissionsstrom kann an der Auffangelektrode gemessen werden. Die Ausbeute der unter Elektronenbeschuss gebildeten Ionen variiert mit der Primärelektronenenergie:

Abbildung 20 [41]: Ionenausbeute als Funktion der Primärelektronenenergie



Bei einer Energie unter 20 eV überwiegt die Molekülionenbildung (Nieder-eV-Spektren). Der Unterschied zu höher eingesetzten Energien ist, dass es zu geringeren Fragmentierungen kommt, so dass es möglich ist, Informationen über Molekülgewichte unbekannter Substanzen zu erhalten. Dabei sind die schlechte Reproduzierbarkeit und die Nachweisgrenze für Analyten, welche durch die sinkende Ionenausbeute beeinflusst wird, von Nachteil.

Der Mechanismus der Ionisierung verläuft dabei wie folgt: Jedem Elektron kann nach der Welle-Teilchen-Beziehung nach de Broglie je nach Energie eine Wellenlänge λ zugeordnet werden:

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} \quad (37)$$

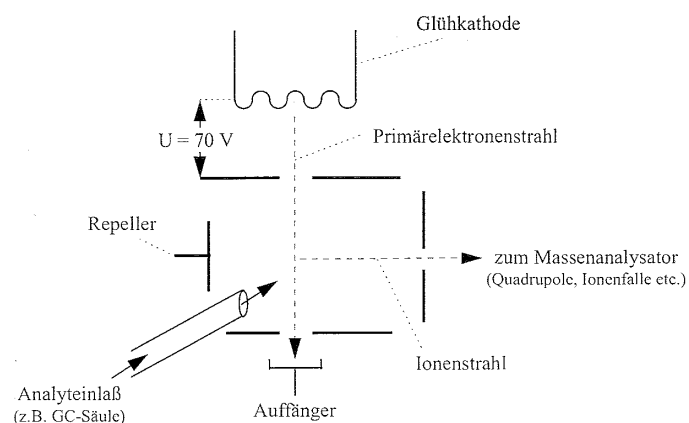
mit dem Planckschen Wirkungsquantum h , m_e als Masse des Elektrons und v als Geschwindigkeit. Danach beträgt die Wellenlänge für Elektronen mit einer kinetischen Energie von 20 eV 270 pm (2,7 Å) und für die mit 70 eV 140 pm (1,4 Å), das im Bereich von Bindungslängen von Molekülen liegt. Daher kommt es zu starken Wechselwirkungen zwischen dem Elektronenstrahl und den Molekülen, das zu einer Energieübertragung führt. Liegt die Primärelektronenenergie sehr hoch (>100 eV), haben die entsendeten Elektronen eine kurze Wellenlängen, wodurch die Analytmoleküle „transparent“ für den Elektronenstrahl werden und es zu keiner Ionisierung kommt. Wird die Ionisierungsenergie des Moleküls durch die Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl überschritten, erfolgt eine Ionisierung. Dies kann auf zwei Wegen erfolgen:

Der Hauptbildungsweg für Ionen verläuft so, dass der Analyt unter Verlust eines eigenen Elektrons ionisiert wird: $M + e^- \rightarrow [M]^+ + 2e^-$

Der zweite Weg verläuft über einen Elektroneneinfang: $M + e^- \rightarrow [M]^-$

Die Bildung von negativen Ionen ist dabei um ca. drei Größenordnungen unwahrscheinlicher als die Bildung von positiven Ionen. Die Radikalkationen dissoziieren meist unmittelbar in der Ionenquelle, das zu charakteristischen Massenspektren der Analyten führt.

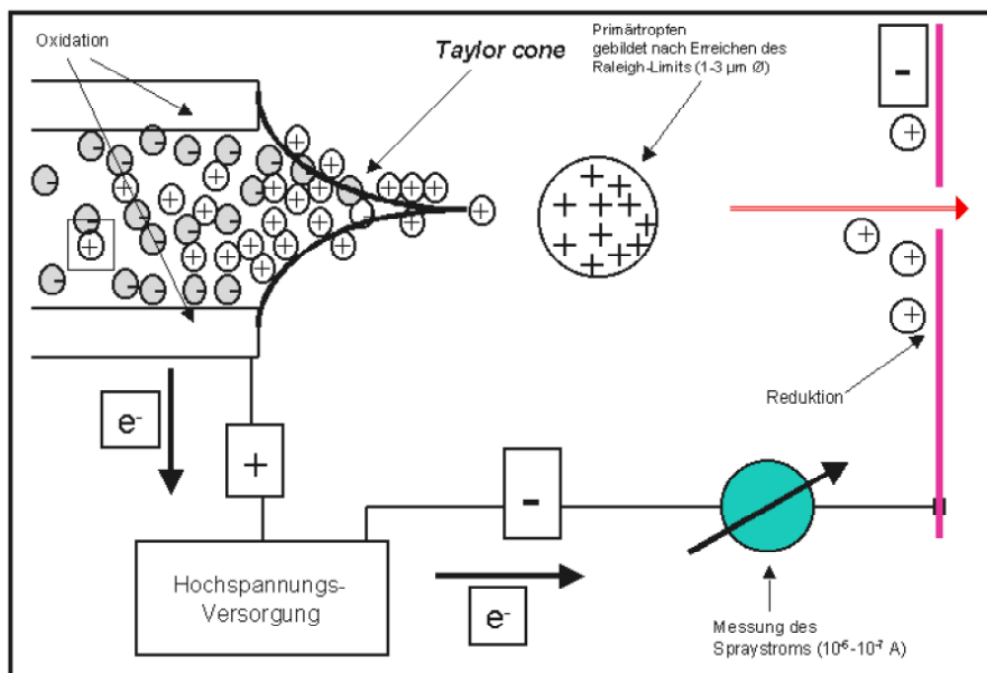
Abbildung 21 [41]: schematischer Aufbau eines EI-MS



2.2.3 Elektrospray Ionisierung (ESI) [18, 22-23, 41]

Die Elektrospray-Ionisierung ist eine schonende Ionisierungsmethode, wobei einfach und mehrfach geladene Ionen gebildet werden können, das auf Grund der Detektion des Masse-/Ladungsverhältnisses einen sehr großen Massebereich eröffnet. Der Begriff der ESI basiert auf Arbeiten von Dole (1968) und wurde letztlich von Fenn etabliert (1984), wofür 2002 der Nobelpreis verliehen wurde. Bei diesem Verfahren wird eine hochverdünnte Lösung des Analyten (10^{-3} - 10^{-5} mol/L) bei Atmosphärendruck aus einer Kapillare als fein dispersiver Nebel in ein starkes elektrisches Feld eingebracht. Dies erfolgt über das elektrische Feld selbst, über das der Analyt ionisiert und zur Gegenelektrode gezogen wird.

Abbildung 22 [41]: Schematische Darstellung des ESI Prozesses zur Bildung positiver Analytmoleküle



Dabei bildet sich durch das Wechselspiel zwischen Oberflächenspannung und elektrischer Anziehung ein sogenannter Taylor-Konus, aus dem kleine Tropfen in Richtung Kathode emittiert werden. Diese Tropfen sind von geringer Größe und tragen eine positive Ladung. Anschließend kommt es zu einem steten Verlust des Lösungsmittels durch Verdampfen, wodurch eine erhöhte Ladungsdichte an der Oberfläche der Tröpfchen bis zum sogenannten Rayleigh-Limit resultiert: Übersteigt

die elektrostatische Abstoßung der Oberflächenladung die Oberflächenspannung, zerplatzt der Tropfen und es werden viele kleine Tropfen (Mikrotropfen) emittiert.

Für die Bildung gasförmiger Ionen aus diesen Mikrotropfen gibt es zwei Theorien:

Die eine, die als „Charged Residue Model“ (CRM) bekannt ist, besagt, dass die Mikrotropfen so oft einem Rayleigh-Zerfall unterliegen bis sich in einem einzelnen Mikrotropfen nur noch ein einziges Analytmolekül befindet. Durch die Verdampfung des restlichen Lösungsmittels entsteht schließlich ein gasförmiges Ion.

Die zweite Theorie geht davon aus, dass die Bildung gasförmiger Ionen aus hochgeladenen Mikrotropfen mit einem Radius von etwa 8 nm mit ungefähr 70 Elementarladungen hervorgeht. Diese Ionenemission steht in Konkurrenz zum weiteren Rayleigh-Zerfall der Tropfen und wird „Ion Emission Model“ (IEM) oder „Ion Desorption Model“ (IDM) genannt.

Um eine möglichst vollständige Desolvatation der ladungstragenden Flüssigkeitstropfen und eine effektive Ionenbildung zu erreichen, wird in einer ESI-Ionenquelle normalerweise entweder eine beheizte Transferkapillare oder ein geheizter Stickstoffstrom dem Spray entgegengesetzt.

Die ESI ist das bevorzugte Ionisationsverfahren zur massenspektroskopischen Analyse von großen Molekülen (Makromolekülen), da es hierbei kaum zu Fragmentierungen kommt.

Zusammengefasst lässt sich die ESI in drei Abschnitte unterteilen:

1. Bildung von ladungstragenden Ionen
2. Tropfenverkleinerung
3. Bildung von gasförmigen Ionen

Bei der Elektrospray-Ionisations-Massenspektroskopie hat man im Gegensatz zur EI-Methode (Ioneneffizienz $\approx 10^{-4}$) eine außergewöhnlich hohe Ionenbildungseffizienz von 0,01 - 0,1.

2.2.4 Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) [42-44]

Die optische Emissionsspektrometrie zählt zu den verbreitetsten Analysemethoden in der Chemie [42].

Die ICP-OES macht sich die Eigenschaft der Elemente zunutze, dass Atome aus einem induktiv gekoppelten Plasma Energie aufnehmen können, dabei angeregt werden und unter Emission einer charakteristischen Strahlung wieder in ihren Grundzustand relaxieren. Die Identifizierung dieser Strahlung ermöglicht die qualitative Analyse einer Probe. Die quantitative Bestimmung erfolgt auf der Grundlage der Proportionalität von Strahlungsintensität und Elementkonzentration in Eich- und Analysenproben.

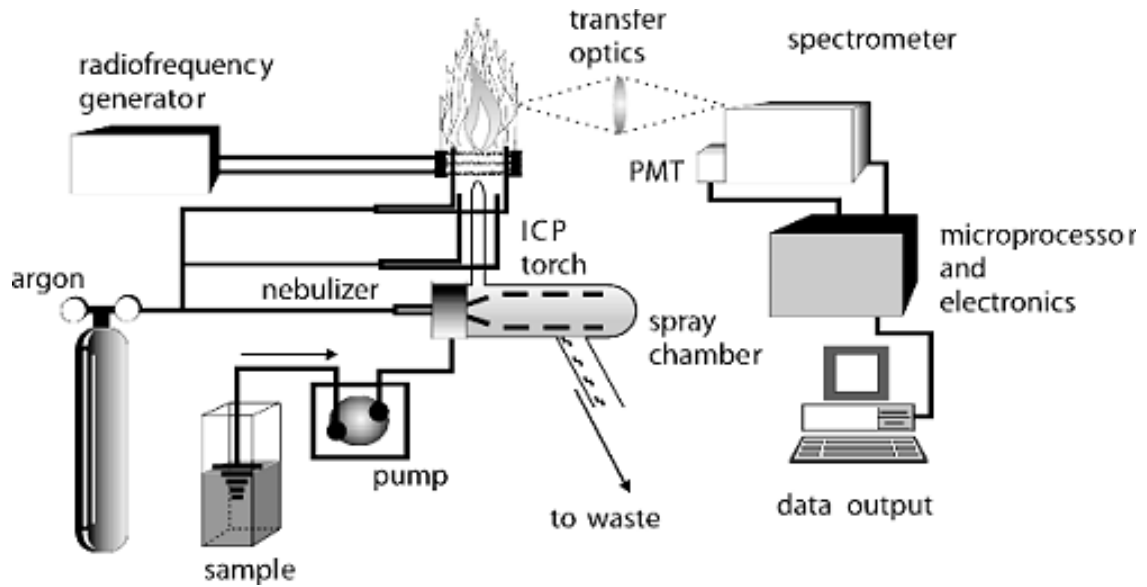
Bei der ICP-OES-Analyse wird die flüssige Probe über ein Zerstäubersystem in das induktiv erzeugte Argonplasma eingebracht und angeregt. Die emittierte Strahlung wird in ein Spektrometer übertragen und dort mittels Fourier-Transformation in die einzelnen Wellenlängen zerlegt und ausgewertet. Die Intensitäten der Spektrallinien werden mit CID-Halbleiterdetektoren gemessen. Geeicht wird mit aus Standardlösungen gemischten Multielementlösungen.

Dieses spektroskopische Verfahren eignet sich für die Multielementbestimmung in Lösungen oder nach entsprechender Probenvorbereitung in Lösung gebrachter Feststoffproben. Es sind ca. 70 nachweisbare Elemente hierfür vorhanden und der erfassbare Konzentrationsbereich reicht von einigen $\mu\text{g/L}$ bis hin zu 2 % in Lösung bzw. $1 \mu\text{g/g}$ bis 100% in Feststoffen. Die ICP-OES ist besonders geeignet für Stöchiometriebestimmungen, Materialkontrollen und Werkstoffbestimmungen.

Zur Probenvorbereitung festen Probenmaterials werden Aufschlussmethoden wie z.B. Mikrowellen-, Hochdruck-, Schmelz- und Säureaufschlüsse eingesetzt. Abhängig vom Probenmaterial kann die Probenvorbereitung und ggf. der Probenaufschluß problematisch und zeitintensiv sein, verbunden mit dem Risiko der Probenkontamination. Darüber hinaus kann eine in diesem Zusammenhang notwendige Verdünnung der Probe unpraktikabel sein, wenn Spurengehalte bestimmt werden müssen. In diesem Fall wäre es vorteilhaft, die feste Probe direkt in das ICP zu zerstäuben. Als Vorteile wären dabei zu nennen: der geringe Zeitbedarf, die unkompliziertere Probenvorbereitung, die Abwesenheit von Verdünnungseffekten

und damit verbundenen Fehlern sowie die Möglichkeit der Verwendung wässriger Standards zur Erstellung der Kalibrierfunktionen. Eine solche Vorgehensweise ist aber nur in den seltensten Fällen möglich.

Abbildung 23 [43]: schematischer Aufbau einer ICP-OES



2.2.5 Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) [45-46]

Die mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) beinhaltet die gleiche Vorgehensweise und die gleiche Technik wie die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) mit der Ausnahme, dass der eingesetzte Röntgenstrahl mittels Röntgenoptiken auf wenige Mikrometer fokussiert wird, um somit eine Auflösung im Mikrometer-Bereich zu ermöglichen.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist eine Methode zur Untersuchung von Materialzusammensetzungen. Da der Messvorgang für die Proben zerstörungsfrei verläuft, ist sie eine der am häufigsten eingesetzten Verfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der elementaren Zusammensetzung einer Probe. Die Nachweisgrenze liegt in der Größenordnung von circa einem Mikrogramm pro Gramm (ppm).

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse wird die Materialprobe in der Regel durch polychromatische Röntgenstrahlung angeregt. Dabei werden Elektronen in Kernnähe von inneren Schalen des Atoms herausgeschlagen, wodurch Elektronen aus höheren Energieniveaus zurückfallen. Dabei wird Energie in Form von Fluoreszenzstrahlung emittiert, welche abhängig vom Element eine charakteristische Energiebande aufweist. Diese Emission wird von einem Strahlungsdetektor erfasst und mittels Analysesoftware am Rechner ausgewertet. Elemente mit hoher Ordnungszahl lassen sich besonders gut nachweisen. Die Nachweisgrenze zur Identifizierung von Atomen liegt bei Fluor mit einer Ordnungszahl von $Z=9$, da die Röntgenstrahlung von leichteren Elementen so leicht absorbiert wird, dass sie gar nicht erst in den Detektor eindringen kann. Die quantitative Obergrenze ergibt sich nach den jeweiligen Referenzproben.

Als Strahlungsquellen können Röntgenröhren, radioaktive Nuklide oder Synchrotronstrahlungsquellen verwendet werden.

Zur Analyse der Fluoreszenzlinien wird die eingehende Röntgenstrahlung an einem Gitter gebeugt. Werden zur Beugung Einkristalle (z.B. LiF) genutzt, so gilt folgende Gleichung (Bragg-Gleichung):

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (38)$$

mit n als Beugungsordnung, d als Netzebenenabstand, Θ als Glanz- oder Braggwinkel und λ als Wellenlänge. Die längste messbare Wellenlänge λ_{\max} ergibt sich durch $\Theta_{\max} = 90^\circ$. Werden statt Einkristallen Multilagenspiegel eingesetzt, so gilt die korrigierte Bragg-Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta \cdot \left(1 - \frac{\delta}{\sin^2(\Theta)}\right) \quad (39)$$

mit δ als Dispersion der beteiligten Schichtmaterialien.

Bei der anschließenden Detektion der Emissionsstrahlung müssen bei der RFA zwei Arten unterschieden werden:

- Die energie-dispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA) und
- die wellenlängen-dispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA).

Die Anregung der Probe wird in beiden Fällen, durch Röntgenstrahlen erreicht.

Bei der EDRFA werden zur Anregung von bestimmten Atomen oder zur Unterdrückung des Hintergrundrauschens Filter aus verschiedenen Elementen zwischen die Röntgenquelle und die Probe geschaltet und der Detektor misst die Energie der Emissionsstrahlung.

Bei der WDRFA wird die Emissionsstrahlung durch einen Kollimator parallel ausgerichtet, in einem Analysatorkristall gebeugt und anschließend detektiert. Die Beugung spaltet die von der Probe ausgehende polychromatische Sekundärstrahlung nach Wellenlängen auf, so dass anhand des Beugungswinkels der Röntgenstrahlung die qualitative Bestimmung des Elementes und durch Messung der Intensität der Röntgenstrahlung eine mengenmäßige Bestimmung ermöglicht wird.

Die Auflösung eines EDRFA-Systems liefert Strahlungswerte von 600 eV bis 120 eV, während bei einem WDRFA-System Auflösungen von 20 eV bis 5 eV erreicht werden. Dies hängt dabei vom verwendeten Kristall und dem Design der Optik ab. Ein WDRFA-System ist somit deutlich genauer, allerdings auch teurer und fehleranfälliger mit deutlich längeren Messzeiten als ein EDRFA-System.

2.2.6 Pulverdiffraktometrie XRD [47]

Die am weitesten verbreitete Methode zur Aufklärung von Strukturen unbekannter Feststoffe ist die Pulverdiffraktometrie, bei der mittels Röntgenstreuung die Bestimmung der molekularen Struktur eines Materials erfolgt. Bei dieser Methode wird davon ausgegangen, dass viele kleine Kriställchen in regelloser Orientierung nebeneinander vorliegen. Ein Material im kristallinen Zustand zeichnet sich makroskopisch durch eine feste Gestalt aus. Die Partikel sind auf festen Gitterplätzen angeordnet und es existiert eine sogenannte Fernordnung. Aufgrund dieser regelmäßigen Anordnung lässt sich die Struktur eines kristallinen Körpers durch die Angabe einer begrenzten Zahl von Parametern (Basisvektoren \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} ; Winkel α , β , γ) charakterisieren. Mit Hilfe dieser sogenannten Gitterparameter lassen sich eine Reihe unterschiedlicher Gittertypen aufbauen, bei denen sich die Werte der relativen Vektorlängen und die Werte der Winkel unterscheiden:

Tabelle 6 [47]: Kristallsysteme

| Relative Längen der Vektoren | Winkel zwischen den Vektoren | Kristallsysteme |
|---|---|-------------------------|
| $ \vec{a} = \vec{b} = \vec{c} $ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Kubisch |
| $ \vec{a} = \vec{b} \neq \vec{c} $ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Tetragonal |
| $ \vec{a} \neq \vec{b} \neq \vec{c} $ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Orthorombisch |
| $ \vec{a} = \vec{b} = \vec{c} $ | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | Trigonal (Rhombodrisch) |
| $ \vec{a} = \vec{b} \neq \vec{c} $ | $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ | Hexagonal |
| $ \vec{a} \neq \vec{b} \neq \vec{c} $ | $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ | Monoklin |
| $ \vec{a} \neq \vec{b} \neq \vec{c} $ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | Triklin |

Der Vorteil der Pulverdiffraktometrie besteht darin, dass die aufwendige Einkristallzüchtung, die in der Röntgenstrukturanalyse notwendig ist, entfällt. Besonders bei Proben, von denen sich nur schwer Einkristalle züchten lassen, ist diese Messmethode vorteilhaft. Von Nachteil ist, dass es weit aufwendiger ist, aus den Messergebnissen die vorliegende Struktur einer Probe zu ermitteln. Es gibt sechs Faktoren, die hierbei zu berücksichtigen sind:

- a) der Absorptionsfaktor: er gibt das Verhältnis von durchgelassener zu einfallender Strahlung an;
- b) der Strukturfaktor: er stellt eine Beziehung zwischen den gemessenen Intensitäten und der Elektronendichteverteilung des Pulvers dar und ist somit ein Maß für das Streuvermögen der Elementarzelle;
- c) der Polarisationsfaktor: er stellt die Winkelabhängigkeit der Streuung von ein- und ausfallendem Strahl der unpolarisierten Röntgenstrahlung dar;
- d) der Lorentzfaktor: er gibt den Streubeitrag der Umgebung eines reziproken Gitterpunktes vom gesamten reziproken Gitter in der sogenannten Ewaldkugel an;
- e) der Debye-Waller-Faktor: der ist ein Temperaturfaktor, welcher sich auf die Schwingung der Kerne um ihre Ruhelage bei gegebener Temperatur und der damit verbundenen Ausdehnung der Elektronenhülle bezieht;
- f) der Multiplizitätsfaktor: auf Grund des Fehlens jeglicher makroskopischer Orientierung ist dieser Faktor ein Maß für die relativen Verhältnisse der zur Gesamtstreuintensität beitragenden Ebenen. Die Werte sind vom jeweiligen Kristallsystem abhängig.

Sollte eine gänzlich unbekannt Substanz vorliegen, ist es auf Grund dieser Vielzahl von Faktoren nur schwer möglich, aus den Daten eine Struktur zu ermitteln. Zur Anwendung der mathematischen Grundlagen (hier nicht aufgeführt) der hier aufgeführten Faktoren ist stellenweise die Kenntnis gewisser struktureller Eigenheiten der Probe im Vorfeld bereits nahezu unumgänglich (siehe z.B. der Multiplizitätsfaktor).

Der in dieser Methode verwendete Röntgenstrahl wird in einer Röntgenröhre erzeugt, die mit einem Hochspannungsgenerator betrieben wird. Hierbei werden in einem Hochspannungsfeld Elektronen hoher Energie auf eine Anode beschleunigt, wobei die Elektronen auf zweierlei Weise Energie abgeben können:

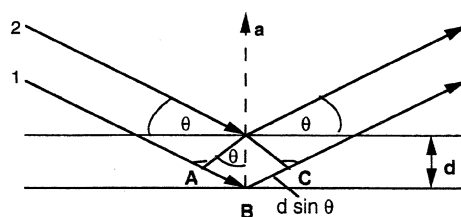
Zum einen können sie im elektrischen Feld der Atomkerne abgebremst werden und dabei eine Energie E verlieren, die als Röntgenlicht der Frequenz $\nu=E/h$ abgestrahlt wird. Da ein Elektron in diesem Fall einen beliebigen Bruchteil seiner Energie abgeben kann, folgt aus dieser Wechselwirkung mit den Atomkernen ein kontinuierliches Spektrum (Röntgenbremskontinuum), das unabhängig vom Targetmaterial ist.

Im zweiten Fall können die Elektronen die getroffenen Atome ionisieren. Werden dabei Elektronen aus der inneren Schale herausgeschlagen, so fallen Elektronen von den äußeren Schalen auf die frei gewordenen Plätze und senden dabei Röntgenstrahlung mit einem vom Targetmaterial abhängigen Linienspektrum (charakteristisches Spektrum) aus.

Das gesamte Röntgenspektrum setzt sich additiv aus dem kontinuierlichen und dem Linienspektrum zusammen.

Der so erzeugte Röntgenstrahl ist im Pulverdiffraktometer auf die Probe gerichtet, an welcher die Streuung stattfindet. Dahinter befindet sich auf gleicher Höhe in einem gewissen Abstand der Detektor, welcher auf einer Kreisbahn in regelmäßigen Zeitintervallen bewegt wird. Dies dient dazu, die Strahlungsintensität abhängig vom Streuwinkel 2Θ in einer gewissen Zeitspanne zu messen. Dabei gilt: je länger die Zeitintervalle der einzelnen Messungen, desto schärfer treten die Reflexionssignale auf. Da die Probe pulverförmig und somit nicht einheitlich ausgerichtet ist, lässt man für gewöhnlich den Probenträger während der Bestrahlung rotieren, um so eine statistische Gleichverteilung zu erhalten. In der folgenden Abbildung sind zwei auf eine Probe einfallende Röntgenstrahlen schematisch dargestellt.

Abbildung 24 [47]: zwei auf eine Probe einfallende Röntgenstrahlen (schematisch); ABC: Gangunterschied; d: Braggabstand (Netzebenenabstand); Θ : halber Streuwinkel, der Winkel zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl ist 2Θ



$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (38)$$

3. Praktischer Teil

3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften und Nomenklatur [10-11]

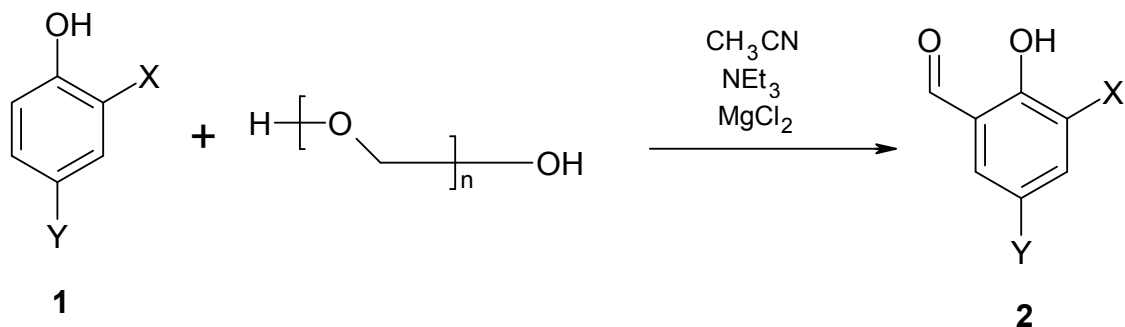
Zu den chemischen Arbeiten im Labor gehört im Rahmen dieser Dissertation vor allem die Synthese der multinuklearen Verbindungen, die stets nach dem gleichen Schema synthetisiert wurden. Ziel war es, eine Matrix von Produkten herzustellen, die sich untereinander nur wenig unterscheiden, um so durch deren Analyse festzustellen, welche Variationen welchen Effekt haben. Dies soll dazu dienen, für zukünftige Arbeiten eine Richtung zu finden, wie Molekulare Schalter dieser Art (vgl. Abb.27, 28) aufgebaut sein müssen bzw. welche Substituenten einen Schalteffekt begünstigen oder auch nicht. Hierbei wurde Bezug auf bereits bestehende Arbeiten genommen [10-11]. Variiert wurden sowohl die Salicylaldehydkomponenten als auch die verbrückenden Liganden (vgl. Abb. 28) und das jeweilige Zentralatom. Die daraus resultierenden Verbindungen besitzen einen derart komplexen molekularen Aufbau, dass hierfür eine im Arbeitskreis Renz eigens erdachte Nomenklatur eingeführt wurde, um die Syntheseprodukte möglichst knapp und dennoch ausreichend genau zu beschreiben. Sowohl die Herstellung als auch die Benennung der Zwischen- und Endprodukte wird im folgenden Text erläutert:

Herstellung der Salicylaldehydderivate

Die Salicylaldehydderivate (**1**, Abb. 25) wurden käuflich bei z.B. „Acros Organics“ oder „Sigma Aldrich“ erworben. In einigen Fällen wurde aus Kostengründen sich dazu entschieden, diese selbst herzustellen.

Zu diesem Zweck werden 0,04 mol des entsprechenden Phenolderivats in 250 ml trockenem Acetonitril gelöst. Anschließend werden 0,06 mol Magnesiumchlorid und 0,15 mol Triethylamin sowie 0,27 mol *para*-Formaldehyd zugegeben und die Lösung 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das überschüssige Triethylamin wird mit ca. 100 mL 5 %iger Salzsäure neutralisiert und das Produkt mittels Diethylether aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Nach Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer und Kühlung ($\approx 6\text{ }^{\circ}\text{C}$) über einen Zeitraum von mindestens einem Tag wird das Produkt **2** erhalten.

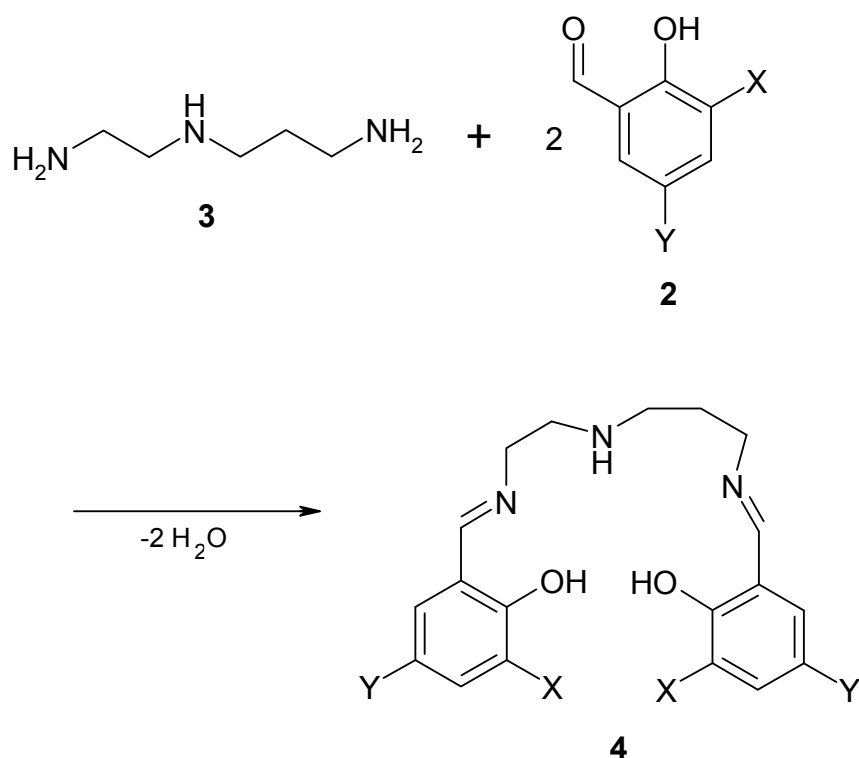
Abbildung 25: Herstellung eines Salicylaldehydderivats (schematisch)



Herstellung der Pentadentatliganden

Das gewünschte Salicylaldehydderivat und das N(2-Aminoethyl)-1,3-Propandiamin (**3**, Abb. 26) werden jeweils in möglichst wenig Methanol gelöst. Dabei beträgt das Stoffmengenverhältnis stets 2:1. Zu dem vorgelegten N(2-Aminoethyl)-1,3-Propandiamin wird langsam der Aldehyd zugetropft und das Reaktionsgemisch für ca. 10 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird ohne weitere Reinigung zum Precursor umgesetzt.

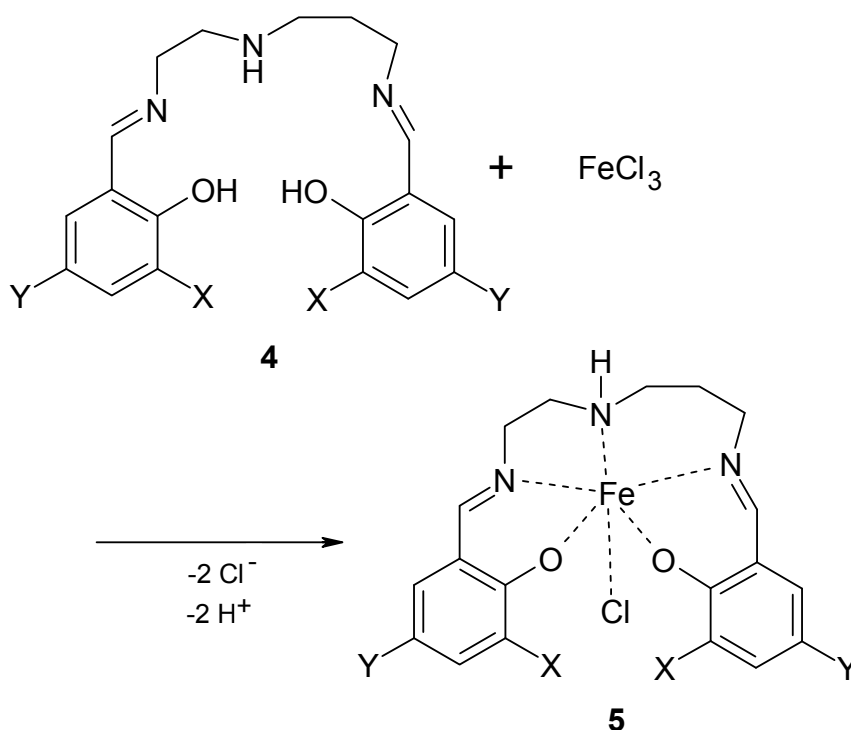
Abbildung 26: Herstellung eines Pentadentatliganden (schematisch)



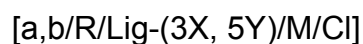
Herstellung der Eisenprecursor

Der Pentadentatligand (**4**, Abb. 26) wird mit etwas Methanol versetzt. Eisen(III)chlorid wird ebenfalls in wenig Methanol gelöst und langsam zu dem Liganden gegeben. Die Lösung wird bis zum Sieden erhitzt und Triethylamin zur Deprotonierung der Hydroxy-Gruppe zugetropft. Nach einer Stunde Siedezeit wird die Lösung zur Kristallisation des Produkts für mehrere Tage unter Kühlung ($\approx 6\text{ }^{\circ}\text{C}$) aufbewahrt. Der entstandene Feststoff (**5**, Abb. 27) wird abfiltriert und im Exsikkator getrocknet.

Abbildung 27: Herstellung eines Eisenprecursors (schematisch)



Die Kurzschreibweise eines derartigen Precursors lautet wie folgt:



Der Name des Precursors wird in eckigen Klammern geschrieben. Die beiden Buchstaben a und b geben die Zahl der Kohlenstoffatome an, die die Aminogruppen miteinander verbinden. Der Rest R gibt an, welcher Rest am mittleren Atom des Aminliganden (hier: Stickstoff) gebunden ist. In der Regel handelt es sich dabei um Wasserstoff. Dem Liganden, einem Salicylaldehydderivat, wird eine entsprechende

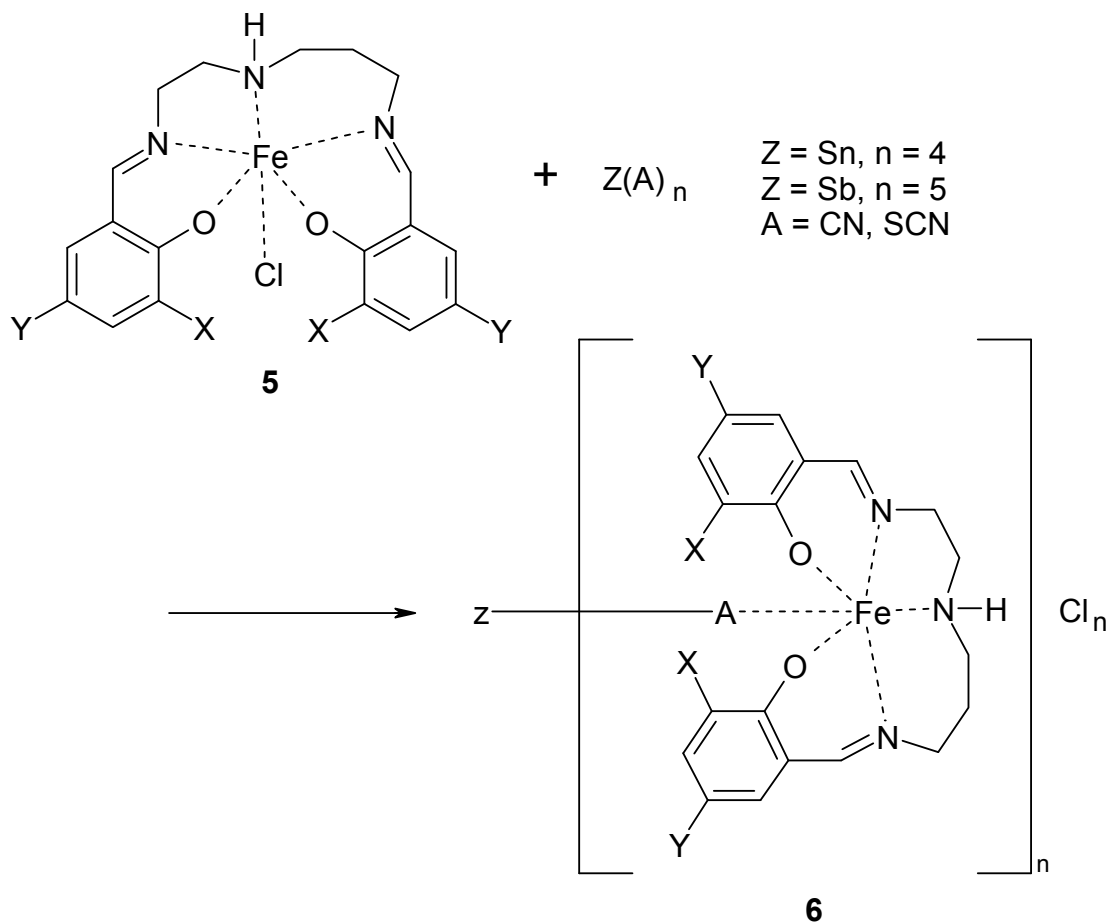
Abkürzung zugeteilt (hier: „Sal“ für Salicylaldehyd). Je nach Substitution an der C₃- bzw. C₅-Position des Salicylrings wird dies ebenfalls mit einer entsprechenden Abkürzung (z.B. „EtO“ für einen Ethoxyrest) kenntlich gemacht. Für den gänzlich unsubstituierten Ring wird die Bezeichnung „Sal-H“ verwendet. Das Zentralatom (M) des Precursors **5**, in dieser Arbeit ausschließlich Eisen in der Oxidationsstufe +III, an das der Ligand bindet, wird innerhalb der Klammer an die vorletzte Position gestellt. Cl steht für das Chlorid, das die 6. Koordinationsstelle des Eisenatoms einnimmt.

Ein derartiger Precursor **5** ist eine mononukleare Verbindung. Um multinukleare Verbindungen zu erhalten, wird mit einem Metall-Cyanid oder Metall-Rhodanid (Thiocyanat) das Chlorid von der 6. Koordinationsstelle des Eisens verdrängt. Die ambidenten Cyanide bzw. Rhodanide fungieren dann als sogenannte Brückenliganden, da sie nun mehrere Eisenzentren von mehreren Precursoren über das neu eingeführte Metallzentrum verbinden (verbrücken).

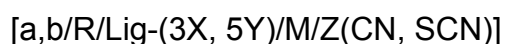
Herstellung der multinuklearen Komplexe

Der Precursor **5** wird in wenig Methanol gelöst. Das gewünschte Metall-Cyanid oder -Rhodanid wird in einem 1:1 Gemisch aus Wasser und Methanol (ca. 10 mL) gelöst und zu der Precursorlösung im Verhältnis 1:4 bzw. 1:5 (je nach Zentralatom) unter Rühren zugetropft. Nach 45 Minuten werden ca. 60 % des Lösungsmittels entfernt, dabei wird darauf geachtet, dass die Temperatur der Lösung 35 °C nicht übersteigt. Anschließend wird mit 50 mL Wasser das Produkt ausgefällt. Zur vollständigen Fällung wird die Lösung für mehrere Tage im Kühlschrank (≈ 6 °C) gelagert. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Wasser und Diethylether gewaschen und anschließend im Exsikkator getrocknet.

Abbildung 28: Herstellung eines multinuklearen Komplexes (schematisch)



Die Benennung eines derartigen Komplexes lautet wie folgt:



Bis zum Eisen als Zentralatom des Precursors **5** (M) verläuft die Nomenklatur analog zum Precursor. Z steht für das Zentralatom des multinuklearen Komplexes, woraufhin in runden Klammern die Bezeichnung der Brückenliganden folgt (CN, SCN). Das Zentralatom (Z) sowie die Brückenliganden werden an das Ende der Klammer gesetzt.

Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Zinn und Antimon als Zentralatome verwendet wurden und deren Cyanide bzw. Rhodanide nicht käuflich zu erwerben waren, ist im folgenden Text die Herstellung dieser Zwischenprodukte erläutert.

Herstellung der Metall-Cyanide und -Rhodanide

Bei der Herstellung wird auf die jeweils gleiche Weise vorgegangen: Es wird vom entsprechenden Metall (hier: Zinn oder Antimon) in der entsprechenden Oxidationsstufe das Chlorid verwendet und mit Kaliumcyanid bzw. Kaliumrhodanid in Aceton (alternativ: absoluter Ethanol) über mehrere Tage unter Rückfluss und unter ständigem Rühren erhitzt. Die Suspension wird anschließend gefiltert und das Filtrat unter vermindertem Druck so weit eingeeengt, bis alles Aceton abdestilliert ist. Sowohl Filtrat als auch Filterrückstand werden dann mittels IR-Spektroskopie untersucht und so das Produkt lokalisiert und über Einengen bzw. Umkristallisieren isoliert, wobei Verunreinigungen nicht auszuschließen sind. Dieses kann dann mit den entsprechenden Precursoren umgesetzt werden (s.o.). Die Verunreinigungen bleiben während der Komplexbildung in Lösung, stellen allerdings keinen Störfaktor dar. Im Fall von Zinn sollte Zinn(II)chlorid anstatt Zinn(IV)chlorid auf Grund der leichteren Handhabung und der besseren Ausbeute eingesetzt werden. Der Luftsauerstoff oxidiert das Zinn(II) im Verlauf der Reaktion zu Zinn(IV) (vgl. Kapitel 4.1.2, Tabelle 10). Bei den Produkten (vgl. Tabelle 7, 8) sind sowohl die über Zinn(II) als auch die über Zinn(IV) hergestellten Verbindungen vorzufinden. Da davon auszugehen ist, dass über beide Synthesevarianten (Verwendung Zinn(II)- oder Zinn(IV)-chlorid) gleiche Produkte entstehen, sind die entsprechend hergestellten Verbindungen jeweils zusammen aufgeführt, wobei die Probe mit der höheren SJ-Nummer stets über Zinn(IV) hergestellt wurde. Im späteren Verlauf der Analyse (Kapitel 4-6) werden die Proben wieder getrennt betrachtet um Gemeinsamkeiten und/oder eventuelle Unterschiede der Proben aufzuzeigen.

3.2 Produkte

Sämtliche Produkte, die im weiteren Verlauf dieser Dissertation behandelt werden, wurden nach einer dieser Synthesevorschriften hergestellt bzw. wurde in einigen Fällen der entsprechende Precursor lediglich mit Kaliumcyanid oder Kaliumthiocyanat versetzt, so dass nur das Chlorid in der mononuklearen Verbindung **5** ersetzt wurde. In Tabelle 7 sind alle Verbindungen, die synthetisiert bzw. untersucht wurden, mit ihren jeweiligen Probenamen zusammengefasst.

Tabelle 7: Produktaufistung nach Substituenten geordnet

| | Sn^{IV}(CN) | Sn^{IV}(SCN) | Sb^{III}(CN) | Sb^V(CN) | Sb^{III}(SCN) | Sb^V(SCN) | CN | SCN | Cl (Precursor) |
|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------|------------|---------------------------|
| Sal-H | SJ021 / SJ028 | SJ035 / SJ048 | SJ022 | SJ037 | SJ036 | SJ038 | --- | SJ011 | SJ200 |
| Sal-3Me | SJ060 | SJ061 / SJ102 | SJ078 | SJ098 | SJ055 | SJ094 | SJ012 | --- | SJ201 |
| Sal-3MeO | SJ076 | SJ062 / SJ103 | SJ077 | SJ101 | SJ051 | SJ095 | --- | --- | SJ210 |
| Sal-3Et | SJ082 | SJ083 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | SJ081 / SJ202 |
| Sal-3EtO | SJ063 | SJ064 / SJ099 | SJ056 | SJ097 | SJ057 | SJ093 | --- | SJ010 | SJ203 |
| Sal-5Me | SJ084 | --- | SJ085 | --- | --- | --- | --- | --- | SJ211 |
| Sal-5Et | SJ107 | SJ106 | --- | --- | --- | --- | SJ003 | SJ001 | SJ212 |
| Sal-5Cl | SJ065 | SJ066 / SJ100 | SJ052 | SJ096 | SJ053 | SJ092 | --- | SJ013 | SJ205 |
| Sal-5NO₂ | SJ105 | SJ108 | --- | --- | --- | --- | SJ002 | SJ004 | SJ213 |

Tabelle 8: Produktaufistung nach Bezeichnung geordnet

| | |
|---|-----------------|
| [2,3/H/Sal-5Et/Fe/(SCN)] | SJ001 |
| [2,3/H/Sal-5NO ₂ /Fe/(CN)] | SJ002 |
| [2,3/H/Sal-5Et/Fe/(CN)] | SJ003 |
| [2,3/H/Sal-5NO ₂ /Fe/(SCN)] | SJ004 |
| [2,3/H/Sal-3EtO/Fe/(SCN)] | SJ010 |
| [2,3/H/Sal-H/Fe/(SCN)] | SJ011 |
| [2,3/H/Sal-3Me/Fe/(CN)] | SJ012 |
| [2,3/H/Sal-5Cl/Fe/(SCN)] | SJ013 |
| [2,3/H/Sal-H/Fe/Sn ^{IV} (CN)] | SJ021/ SJ028 |
| [2,3/H/Sal-H/Fe/Sb ^{III} (CN)] | SJ022 |
| [2,3/H/Sal-H/Fe/Sn ^{IV} (SCN)] | SJ035/ SJ048 |
| [2,3/H/Sal-H/Fe/Sb ^{III} (SCN)] | SJ036 |
| [2,3/H/Sal-H/Fe/Sb ^V (CN)] | SJ037 |
| [2,3/H/Sal-H/Fe/Sb ^V (SCN)] | SJ038 |
| [2,3/H/Sal-3MeO/Fe/Sb ^{III} (SCN)] | SJ051 |
| [2,3/H/Sal-5Cl/Fe/Sb ^{III} (CN)] | SJ052 |
| [2,3/H/Sal-5Cl/Fe/Sb ^{III} (SCN)] | SJ053 |
| [2,3/H/Sal-3Me/Fe/Sb ^{III} (SCN)] | SJ055 |
| [2,3/H/Sal-3EtO/Fe/Sb ^{III} (CN)] | SJ056 |
| [2,3/H/Sal-3EtO/Fe/Sb ^{III} (SCN)] | SJ057 |
| [2,3/H/Sal-3Me/Fe/Sn ^{IV} (CN)] | SJ060 |
| [2,3/H/Sal-3Me/Fe/Sn ^{IV} (SCN)] | SJ061/ SJ102 |
| [2,3/H/Sal-3MeO/Fe/Sn ^{IV} (SCN)] | SJ062/ SJ103 |
| [2,3/H/Sal-3EtO/Fe/Sn ^{IV} (CN)] | SJ063 |
| [2,3/H/Sal-3EtO/Fe/Sn ^{IV} (SCN)] | SJ064/ SJ099 |
| [2,3/H/Sal-5Cl/Fe/Sn ^{IV} (CN)] | SJ065 |
| [2,3/H/Sal-5Cl/Fe/Sn ^{IV} (SCN)] | SJ066/ SJ100 |
| [2,3/H/Sal-3MeO/Fe/Sn ^{IV} (CN)] | SJ076 |
| [2,3/H/Sal-3MeO/Fe/Sb ^{III} (CN)] | SJ077 |
| [2,3/H/Sal-3Me/Fe/Sb ^{III} (CN)] | SJ078 |
| [2,3/H/Sal-3Et/Fe/Cl] | SJ081/ SJ202 |

| | |
|---|-------|
| [2,3/H/Sal-3Et/Fe/Sn ^{IV} (CN)] | SJ082 |
| [2,3/H/Sal-3Et/Fe/Sn ^{IV} (SCN)] | SJ083 |
| [2,3/H/Sal-5Me/Fe/Sn ^{IV} (CN)] | SJ084 |
| [2,3/H/Sal-5Me/Fe/Sb ^{III} (CN)] | SJ085 |
| [2,3/H/Sal-5Cl/Fe/Sb ^V (SCN)] | SJ092 |
| [2,3/H/Sal-3EtO/Fe/Sb ^V (SCN)] | SJ093 |
| [2,3/H/Sal-3Me/Fe/Sb ^V (SCN)] | SJ094 |
| [2,3/H/Sal-3MeO/Fe/Sb ^V (SCN)] | SJ095 |
| [2,3/H/Sal-5Cl/Fe/Sb ^V (CN)] | SJ096 |
| [2,3/H/Sal-3EtO/Fe/Sb ^V (CN)] | SJ097 |
| [2,3/H/Sal-3Me/Fe/Sb ^V (CN)] | SJ098 |
| [2,3/H/Sal-3MeO/Fe/Sb ^V (CN)] | SJ101 |
| [2,3/H/Sal-5NO ₂ /Fe/Sn ^{IV} (CN)] | SJ105 |
| [2,3/H/Sal-5Et/Fe/Sn ^{IV} (SCN)] | SJ106 |
| [2,3/H/Sal-5Et/Fe/Sn ^{IV} (CN)] | SJ107 |
| [2,3/H/Sal-5NO ₂ /Fe/Sn ^{IV} (SCN)] | SJ108 |
| [2,3/H/Sal-H/Fe/Cl] | SJ200 |
| [2,3/H/Sal-3Me/Fe/Cl] | SJ201 |
| [2,3/H/Sal-3EtO/Fe/Cl] | SJ203 |
| [2,3/H/Sal-5Et/Fe/Cl] | SJ204 |
| [2,3/H/Sal-5Cl/Fe/Cl] | SJ205 |
| [2,3/H/Sal-3MeO/Fe/Cl] | SJ210 |
| [2,3/H/Sal-5Me/Fe/Cl] | SJ211 |
| [2,3/H/Sal-5Et/Fe/Cl] | SJ212 |
| [2,3/H/Sal-5NO ₂ /Fe/Cl] | SJ213 |

4. Auswertung

In diesem Kapitel werden die aus den unterschiedlichen Messungen gewonnenen Messdaten analysiert und tabellarisch zusammengefasst. Dabei wird zwischen den Analysemethoden, die sich auf die Untersuchung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Produkte beziehen (vgl. Kapitel 4.1.) und den Analysemethoden, die der Untersuchung der strukturellen Eigenschaften der Produkte dienen (vgl. Kapitel 4.2.), unterschieden. Die so gewonnenen Erkenntnisse werden in den Kapiteln 5 und 6 diskutiert und zusammengefasst.

4.1. Elektronische und magnetische Eigenschaften

Die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen bilden das Kernstück dieser Dissertation. Die Untersuchung dieser Eigenschaften mit unterschiedlichen Methoden bei unterschiedlichen Temperaturen soll Aufschluss über die elektronischen Zustände der Proben geben und ob diese als TISC-Systeme (vgl. Kapitel 1.2.1) fungieren können.

4.1.1 ESR

Die ESR-Spektroskopie stellt im Rahmen dieser Arbeit die erste Analysemethode dar, mit der gezielt thermisch induzierte elektronische Zustandsänderungen gesucht und untersucht werden. Die Proben wurden jeweils bei 293 K und 77 K mit einem *ESR-Spektrometer ESR300* in der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung Berlin Adlershof, mit einer Frequenz von 9,426 GHz gemessen. Bei daraus resultierenden thermisch induzierten Änderungen der Spin-Zustände kommt es zu einer Verschiebung des g-Faktors, das in den Spektren durch Verschiebung der Maxima und Minima ersichtlich ist, sowie zu einer Veränderung der Flächenverteilung. Durch die Darstellung der Integrale dieser Spektren kommen derartige Verschiebungen noch deutlicher zum Vorschein, weshalb im Anhang anstelle der Spektren selbst deren Integrale abgebildet sind. Eine weiter ins Detail gehende Analyse der Daten ist hier nicht erforderlich, da die weitergehende Auswertung über die Mößbauer-Spektroskopie und über magnetische Messungen mittels SQUID erfolgt. Die ESR-Spektroskopie liefert über den g-Faktor somit im Rahmen dieser Arbeit die ersten Ergebnisse bezüglich thermisch induzierter Zustandsänderungen sowie eine gewisse Erwartungshaltung und Interpretationshilfe für die folgenden Messmethoden.

4.1.2 Mößbauer-Spektroskopie

Die Mößbauer-Spektroskopie wird in dieser Arbeit gezielt verwendet, um die Zentralatome der Precursor und Komplexe auf ihre elektronischen Zustände bei unterschiedlichen Temperaturen, nämlich Raumtemperatur (R) und der Temperatur von flüssigem Stickstoff (N), zu untersuchen.

Einer der wichtigsten Punkte in dieser Arbeit sind die elektronischen Zustände des in den Verbindungen vorhandenen Eisens. Dabei liegt das Hauptziel darin, die Eisen(III)kerne mittels Temperaturniedrigung von einem High-Spin-Zustand (HS) in einen Low-Spin-Zustand (LS) zu überführen, das mit der Mößbauer-Spektroskopie überprüft und analysiert wurde. Die daraus resultierenden Messdaten wurden mit dem Mößbauerspektren-Analyseprogramm „Recoil“ ausgewertet. Die Messungen selbst wurden mit einem Mößbauer-Spektrometer von WissEl Elektronik Starnberg (Deutschland), einem Mößbauer-Spektrometer *CM2201* aus St. Petersburg (Russland) und einer *MIMOS-II*-Messeinheit von der J.G.-Universität Mainz (Deutschland) durchgeführt. Verwendet wurden sowohl $^{57}\text{Co/Cr}$ - als auch $^{57}\text{Co/Rh}$ -Quellen für die Messungen an Eisenkernen und eine ^{119}Sn -Quelle in einer CaSnO_3 -Matrix für Messungen an Zinnkernen.

Die daraus gewonnenen Ergebnisse werden die Eisenkerne betreffend in Tabelle 9, die Zinnkerne betreffend in Tabelle 10 aufgeführt und sind in Bezug zu α -Eisen gesetzt. Die dazu gehörigen Spektren sind im Anhang abgebildet.

Tabelle 9: Messdaten der ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie, relativ zu α -Fe

| | isomeric shift | quadrupole splitting | area | half-width | area ratio | hw-ratio | area (%) |
|------------------|------------------|-----------------------------------|------------------------|------------------|--------------|--------------|-----------------|
| SJ010 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.382(12) | 0.749(21) | 28030(910) | 0.428(22) | 1* | 1* | 100 |
| SJ010 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.2393(28) | 2.6851(57) | 4840(130) | 0.1411(46) | 0.921(27) | 1* | 90.0(24) |
| Doublet 2 | 0.463(54) | 0.651(94) | 540(130) | 0.218(76) | 1* | 1* | 10.0(23) |
| SJ011 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.364(31) | 0.2(23) | 14400(9300) | 0.52(44) | 1* | 1* | 20(13) |
| Doublet 2 | 0.3641(21) | 0.8439(97) | 57000(11000) | 0.177(15) | 1* | 1* | 80(15) |
| SJ011 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4616(46) | 0.8343(88) | 6490(170) | 0.1824(64) | 1* | 1* | 100 |
| SJ021 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.0740(69) | 2.573(14) | 7030(520) | 0.142(12) | 1* | 1* | 22.4(16) |

| | | | | | | | |
|------------------|------------------|-----------------|------------------------|------------------|--------------|--------------|-----------------|
| Doublet 2 | 0.3512(77) | 1.003(14) | 24420(660) | 0.321(11) | 1* | 1* | 77.6(21) |
| SJ021 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.1929(64) | 2.637(13) | 4200(240) | 0.189(11) | 1.104(64) | 1* | 31.9(18) |
| Doublet 2 | 0.4664(93) | 1.030(17) | 8960(280) | 0.343(13) | 1* | 1* | 68.1(21) |
| SJ022 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| | - 0.0544 | | | | | | |
| Doublet 1 | (12) | 2.4314(24) | 83800(1200) | 0.1331(20) | 1.251(19) | 1* | 14.65(21) |
| Doublet 2 | 0.21787(91) | 1.003(12) | 298000(15000) | 0.2423(35) | 1* | 1* | 52.2(26) |
| Doublet 3 | 0.22233(84) | 0.6136(70) | 190000(14000) | 0.1778(42) | 1* | 1* | 33.2(24) |
| SJ028 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.1077(31) | 2.4522(63) | 15240(520) | 0.1380(51) | 1.221(47) | 1* | 36.9(13) |
| Doublet 2 | 0.3872(80) | 0.917(14) | 26020(700) | 0.320(11) | 1* | 1* | 63.1(17) |
| SJ028 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4776(44) | 0.9489(76) | 19060(270) | 0.3420(63) | 1* | 1* | 59.92(85) |
| Doublet 2 | 0.1814(18) | 2.6291(37) | 12750(220) | 0.1675(30) | 1.230(23) | 1* | 40.08(68) |
| SJ035 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.3238(23) | 0.8289(42) | 38610(440) | 0.2134(32) | 1* | 1* | 100 |
| SJ035 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4791(18) | 0.8642(34) | 21410(180) | 0.2242(25) | 1* | 1* | 100 |
| SJ036 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.21736(52) | 0.84732(95) | 450500(1000) | 0.22051(70) | 1* | 1* | 100 |
| SJ036 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4844(28) | 0.8740(53) | 10810(150) | 0.2148(39) | 1* | 1* | 100 |
| SJ037 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | -0.0688 (61) | 2.4621(12) | 205300(1400) | 0.1379(14) | 1.111(11) | 1.186(14) | 44.12(31) |
| Doublet 2 | 0.2059(25) | 1.056(29) | 106000(15000) | 0.226(10) | 1* | 1* | 22.7(33) |
| Doublet 3 | 0.2091(11) | 0.665(10) | 154000(14000) | 0.1811(51) | 1* | 1* | 33.2(30) |
| SJ037 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.1620(63) | 2.564(13) | 2050(160) | 0.125(14) | 1.01(11) | 1.13(16) | 23.8(18) |
| Doublet 2 | 0.4677(86) | 1.04(11) | 3800(1900) | 0.229(33) | 1* | 1* | 44(22) |
| Doublet 3 | 0.4666(66) | 0.667(55) | 2800(1700) | 0.163(35) | 1* | 1* | 32(20) |
| SJ038 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.21553(98) | 0.6561(96) | 128600(9700) | 0.1892(42) | 1* | 1* | 47.9(36) |
| Doublet 2 | 0.2079(11) | 1.021(14) | 140000(10000) | 0.2220(38) | 1* | 1* | 52.1(38) |
| SJ048 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.3890(76) | 0.643(32) | 14000(6100) | 0.174(27) | 1* | 1* | 41(18) |
| Doublet 2 | 0.3573(78) | 1.001(93) | 20200(6500) | 0.311(19) | 1* | 0.828(85) | 59(19) |
| SJ048 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4899(58) | 1.329(37) | 19300(2000) | 0.336(14) | 1* | 0.835(26) | 43.2(44) |
| Doublet 2 | 0.4611(20) | 0.7776(81) | 25400(1700) | 0.1964(58) | 1* | 1* | 56.8(39) |

| | | | | | | | |
|------------------|------------------|-----------------------------------|------------------------|------------------|--------------|--------------|-----------------|
| SJ051 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.233(11) | 0.860(24) | 221000(77000) | 0.383(42) | 0.818(66) | 1* | 55(19) |
| Doublet 2 | 0.152(40) | 1.31(35) | 183000(84000) | 0.778(73) | 1* | 1* | 45(21) |
| SJ051 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.457499* | 0.674505* | 3384.86* | 0.406(39) | 0.836055* | 1* | 39. 3531 |
| Doublet 2 | 0.497597* | 1.54346* | 5216.41* | 0.810(74) | 1* | 1* | 60. 6469 |
| SJ052 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.3703(45) | 0.8492(78) | 18390(310) | 0.2567(61) | 1.114(30) | 1* | 100 |
| SJ052 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4660(26) | 0.8793(47) | 17800(200) | 0.2414(36) | 1.109(18) | 1* | 100 |
| SJ053 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.3175(59) | 0.7860(100) | 46130(800) | 0.2766(76) | 1* | 1.371(38) | 100 |
| SJ053 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.2250(18) | 2.7614(36) | 11320(200) | 0.1345(29) | 0.929(18) | 1* | 88.0(16) |
| Doublet 2 | 0.483(34) | 0.671(58) | 1540(210) | 0.231(47) | 1* | 1* | 12.0(16) |
| SJ055 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.3624(79) | 0.855(13) | 53000(1000) | 0.414(12) | 1* | 1.218(32) | 100 |
| SJ055 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.466(14) | 0.894(20) | 12980(390) | 0.419(19) | 1* | 1.300(50) | 78.8(23) |
| Doublet 2 | 0.2286(68) | 2.651(14) | 3484.9* | 0.1564(69) | 1.002(72) | 1* | 21. 1705 |
| SJ057 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.404(38) | 0.658(45) | 14400(1000) | 0.405(46) | 1.13(21) | 1* | 100 |
| SJ057 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.2379(17) | 2.7075(34) | 8830(150) | 0.1405(29) | 0.944(17) | 1* | 86.1(15) |
| Doublet 2 | 0.374(51) | 0.662(83) | 1420(220) | 0.357(91) | 1* | 1* | 13.9(21) |
| SJ060 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.2992(23) | 0.5885(54) | 14900(1000) | 0.1121(50) | 1.641(69) | 1.321(80) | 49.6(33) |
| Doublet 2 | 0.005(13) | 2.328(26) | 1490(280) | 0.102(22) | 1* | 1* | 4.96(94) |
| Doublet 3 | 0.2195(55) | 1.053(23) | 13700(1300) | 0.213(13) | 1* | 1* | 45.5(42) |
| SJ060 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.2198(70) | 2.816(23) | 4360(720) | 0.156(16) | 1* | 1* | 14.5(24) |
| Doublet 2 | 0.1686(48) | 2.415(16) | 6510(760) | 0.159(12) | 1* | 1* | 21.6(25) |
| Doublet 3 | 0.4718(35) | 0.7851(63) | 19240(270) | 0.2682(51) | 1* | 1* | 63.91(90) |
| SJ061 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.207(15) | 0.596(35) | 58000(33000) | 0.318(57) | 1* | 1* | 46(26) |
| Doublet 2 | 0.157(28) | 1.00(34) | 69000(35000) | 0.643(74) | 1* | 1* | 54(28) |
| SJ061 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.2320(11) | 2.6037(12) | 44650(770) | 0.1409(14) | 1* | 1* | 83.0(14) |
| Doublet 2 | 0.045(21) | 2.552(27) | 6670(660) | 0.210(14) | 2* | 1* | 12.4(12) |
| Doublet 3 | 0.420(51) | 0.683(76) | 2470(380) | 0.314(73) | 1* | 1* | 4.59(71) |

| | | | | | | | |
|------------------|------------------|-----------------------------------|------------------------|------------------|--------------|--------------|-----------------|
| SJ062 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.2852(50) | 0.864(21) | 34400(1800) | 0.375(14) | 0.809(20) | 1* | 88.2(47) |
| Doublet 2 | 0.348* | 1.837(97) | 4600(1900) | 0.314(71) | 1* | 1* | 11.8(48) |
| SJ062 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4765(81) | 0.809642* | 44800(1300) | 0.466(15) | 0.912(29) | 1* | 41.8(12) |
| Doublet 2 | 0.428(20) | 1.98628* | 62500(2100) | 1.352(48) | 1* | 1* | 58.2(19) |
| SJ063 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.3368(20) | 0.9359(38) | 128600(1300) | 0.2072(34) | 1* | 0.957(18) | 100 |
| SJ063 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4809(14) | 0.9862(26) | 44570(300) | 0.1982(23) | 1* | 0.917(12) | 100 |
| SJ064 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.254(45) | 1.29(47) | 38000(24000) | 0.693(81) | 1* | 1* | 33(21) |
| Doublet 2 | 0.3168(87) | 0.773(21) | 76000(22000) | 0.349(32) | 0.829(50) | 1* | 67(19) |
| SJ064 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.2432(14) | 2.7654(28) | 16230(750) | 0.1379(43) | 1* | 1* | 21.8(10) |
| Doublet 2 | 0.480583* | 0.793177* | 38060(250) | 0.5* | 1* | 1* | 51.04(33) |
| Doublet 3 | 0.276429* | 2.68841* | 20300(1100) | 0.4* | 1* | 1* | 27.2(15) |
| SJ065 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.3183(12) | 0.8913(23) | 262400(1600) | 0.2637(16) | 1.1754(94) | 1* | 89.70(56) |
| Doublet 2 | 0.0664(93) | 2.343(20) | 30100(2000) | 0.269(16) | 0.639(37) | 1* | 10.30(69) |
| SJ065 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4702(29) | 0.9239(53) | 24570(480) | 0.2759(34) | 1.210(35) | 1* | 86.0(17) |
| Doublet 2 | 0.160(25) | 2.424(54) | 4000(630) | 0.379(50) | 0.431(85) | 0.73(14) | 14.0(22) |
| SJ066 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.2840(31) | 0.7500(71) | 166100(5900) | 0.2405(45) | 1* | 1.368(19) | 84.5(30) |
| Doublet 2 | 0.164(21) | 1.278(81) | 30500(6500) | 0.405(33) | 1* | 1* | 15.5(33) |
| SJ066 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.2285(15) | 2.8092(30) | 27010(370) | 0.1584(25) | 1* | 1* | 78.0(11) |
| Doublet 2 | 0.437(19) | 0.761(32) | 7600(440) | 0.341(31) | 1* | 1* | 22.0(13) |
| SJ076 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.258(12) | 1.106(22) | 8200(2400) | 0.123(18) | 1* | 1* | 37(11) |
| Doublet 2 | 0.2799(16) | 0.860(10) | 12500(1600) | 0.1193(50) | 1.498(72) | 1* | 56.0(74) |
| Doublet 3 | 0.156(66) | 1.34(12) | 1640(890) | 0.121(42) | 1* | 1* | 7.3(40) |
| SJ076 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4867(58) | 1.002(11) | 2610(120) | 0.2168(72) | 1.118(71) | 1* | 86.7(39) |
| Doublet 2 | 0.248* | 1.39(41) | 400* | 0.59(37) | 0.5* | 1* | 13.2756 |
| SJ077 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.3792(24) | 0.9575(47) | 38320(550) | 0.1839(34) | 1.178(23) | 1* | 81.4(12) |
| Doublet 2 | 0.1150(61) | 2.425(12) | 8730(540) | 0.1300(97) | 1.246(88) | 1* | 18.6(11) |
| SJ077 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.47482(83) | 0.9603(16) | 39590(210) | 0.1812(12) | 1.0819(74) | 1* | 66.59(35) |

| | | | | | | | |
|------------------|------------------|-----------------------------------|------------------------|------------------|--------------|--------------|-----------------|
| Doublet 2 | 0.1885(13) | 2.4872(25) | 19870(230) | 0.1531(21) | 1.162(14) | 1* | 33.41(38) |
| SJ078 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.369(11) | 0.830(17) | 17200(470) | 0.431(20) | 1* | 0.919(37) | 100 |
| SJ078 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.460(20) | 0.834(32) | 9720(360) | 0.574(41) | 1* | 0.865(52) | 100 |
| SJ082 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.3336(30) | 0.9480(59) | 55330(760) | 0.2442(42) | 1.076(20) | 1* | 93.1(13) |
| Doublet 2 | 0.065(20) | 2.280(40) | 4120(770) | 0.159(33) | 1* | 1* | 6.9(13) |
| SJ082 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4755(28) | 0.9746(55) | 7090(100) | 0.2286(38) | 1.172(23) | 1* | 91.0(13) |
| Doublet 2 | 0.174(21) | 2.352(42) | 700(120) | 0.191(35) | 1* | 1* | 9.0(16) |
| SJ083 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.3922(13) | 0.9613(24) | 121360(650) | 0.2581(19) | 1.1606(92) | 1* | 100 |
| SJ083 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4821(29) | 0.9701(55) | 7450(100) | 0.2296(41) | 1.183(23) | 1* | 100 |
| SJ084 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.2084(39) | 0.884(59) | 35500(8700) | 0.240(11) | 1* | 1* | 54(13) |
| Doublet 2 | -0.046 (70) | 2.495(14) | 8550(600) | 0.170(14) | 1* | 0.818(74) | 13.12(92) |
| Doublet 3 | 0.2191(33) | 0.569(23) | 21100(8100) | 0.152(19) | 1* | 1* | 32(12) |
| SJ084 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4655(68) | 0.835(47) | 5760(900) | 0.229(13) | 1* | 1* | 62.2(97) |
| Doublet 2 | 0.1976(95) | 2.658(19) | 2760(210) | 0.197(17) | 1* | 1* | 29.8(22) |
| Doublet 3 | 0.495(15) | 0.526(42) | 750(770) | 0.102(56) | 1* | 1* | 8.0(84) |
| SJ085 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.3674(25) | 1.000(28) | 59700(7300) | 0.2327(87) | 1* | 1* | 48.4(59) |
| Doublet 2 | 0.1135(15) | 2.5007(30) | 33140(620) | 0.1239(26) | 1* | 1* | 26.87(50) |
| Doublet 3 | 0.3808(32) | 0.613(22) | 30500(6700) | 0.173(13) | 1* | 1* | 24.7(54) |
| SJ085 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.455(16) | 1.1* | 2570(420) | 0.294(32) | 1* | 1* | 32.2(52) |
| Doublet 2 | 0.1861(47) | 2.6766(96) | 3220(150) | 0.1639(83) | 1* | 1* | 40.4(19) |
| Doublet 3 | 0.490(12) | 0.7* | 2190(300) | 0.218(22) | 1* | 1* | 27.4(38) |
| SJ092 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.329(12) | 0.782(21) | 11280(400) | 0.262(15) | 1* | 1.475(85) | 100 |
| SJ092 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.2274(15) | 2.7065(29) | 14550(200) | 0.1356(24) | 0.925(14) | 1* | 90.1(13) |
| Doublet 2 | 0.449(27) | 0.644(47) | 1590(200) | 0.204(37) | 1* | 1* | 9.9(12) |
| SJ093 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.389(32) | 0.716(67) | 7900(690) | 0.518(72) | 1* | 1* | 100 |
| SJ093 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.2374(27) | 2.6694(54) | 6490(160) | 0.1399(44) | 0.922(26) | 1* | 83.7(21) |
| Doublet 2 | 0.292(92) | 0.66(17) | 1260(180) | 0.45* | 1* | 1* | 16.3(23) |

| | | | | | | | |
|------------------|------------------|-----------------------------------|------------------------|------------------|--------------|--------------|-----------------|
| SJ094 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.390(16) | 0.774(20) | 41600(1200) | 0.458(21) | 1.160(80) | 1* | 100 |
| SJ094 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.462(16) | 0.815(30) | 11550(480) | 0.534(34) | 1* | 1* | 100 |
| SJ095 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.377(66) | 0.5(19) | 14000(18000) | 0.8(11) | 1* | 1* | 47(60) |
| Doublet 2 | 0.400(18) | 0.827(81) | 16000(21000) | 0.33(15) | 1* | 1* | 53(70) |
| SJ095 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.412(13) | 0.832(20) | 10150(350) | 0.357(18) | 1.140(70) | 1* | 100 |
| SJ096 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.3636(44) | 0.8648(81) | 45970(820) | 0.2675(60) | 1.172(29) | 1* | 84.7(15) |
| Doublet 2 | 0.0947(94) | 2.382(19) | 8310(790) | 0.160(17) | 0.814(76) | 1* | 15.3(15) |
| SJ096 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4631(34) | 0.8848(64) | 19860(310) | 0.2364(45) | 1.175(26) | 1* | 79.7(13) |
| Doublet 2 | 0.1669(71) | 2.396(15) | 5050(340) | 0.171(12) | 0.768(50) | 1* | 20.3(14) |
| SJ098 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.3631(56) | 0.825(10) | 50800(1100) | 0.2902(83) | 1* | 1* | 69.0(15) |
| Doublet 2 | 0.0983(43) | 2.244(20) | 20500(2700) | 0.144(13) | 1* | 1* | 27.9(36) |
| Doublet 3 | 0.097(24) | 2.647(89) | 2300(2200) | 0.107(67) | 1* | 1* | 3.1(30) |
| SJ098 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4566(49) | 0.8628(92) | 14570(310) | 0.2575(69) | 1* | 1* | 41.23(87) |
| Doublet 2 | 0.1628(25) | 2.3161(84) | 12450(820) | 0.1439(60) | 1* | 1* | 35.2(23) |
| Doublet 3 | 0.2118(37) | 2.671(12) | 8330(790) | 0.1419(81) | 1* | 1* | 23.6(22) |
| SJ099 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.3793(71) | 0.809(12) | 30420(680) | 0.366(12) | 1* | 1* | 87.8(20) |
| Doublet 2 | 0.1149(94) | 2.395(19) | 4240(470) | 0.135(16) | 1* | 1* | 12.2(13) |
| SJ099 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.501(23) | 0.861(38) | 1600(110) | 0.408(40) | 1* | 1* | 45.1(30) |
| Doublet 2 | 0.2375(36) | 2.6975(74) | 1948(73) | 0.1562(64) | 1* | 1* | 54.9(21) |
| SJ100 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.1962(36) | 0.7125(100) | 105800(5400) | 0.2253(55) | 1* | 1.224(21) | 81.9(42) |
| Doublet 2 | 0.114(16) | 1.226(66) | 23300(5700) | 0.294(28) | 1* | 1* | 18.1(44) |
| SJ100 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.2252(25) | 2.7028(51) | 1962(49) | 0.1377(42) | 1* | 1* | 77.6(19) |
| Doublet 2 | 0.464(21) | 0.744(37) | 566(50) | 0.227(29) | 1* | 1* | 22.4(20) |
| SJ101 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.0714(20) | 2.4216(40) | 50790(990) | 0.1408(32) | 1* | 1* | 86.5(17) |
| Doublet 2 | 0.332(32) | 0.970(62) | 7900(1100) | 0.247(46) | 1* | 1* | 13.5(19) |
| SJ101 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.1888(32) | 2.4622(65) | 6170(180) | 0.1484(54) | 0.871(28) | 1* | 77.4(23) |

| | | | | | | | |
|------------------|------------------|-----------------------------------|------------------------|------------------|--------------|--------------|-----------------|
| Doublet 2 | 0.417(20) | 0.794(37) | 1800(180) | 0.208(28) | 1* | 1* | 22.6(22) |
| SJ102 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.2309(70) | 0.723(16) | 80000(16000) | 0.283(21) | 0.714(52) | 1* | 46.6(95) |
| Doublet 2 | 0.151(19) | 1.15(13) | 91000(18000) | 0.585(28) | 1* | 1* | 53(11) |
| SJ102 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.467(32) | 0.781(92) | 1300(1400) | 0.25(12) | 0.48(24) | 1* | 21(21) |
| Doublet 2 | 0.477(40) | 0.92(21) | 5100(1300) | 0.77(19) | 1* | 1* | 79(21) |
| SJ103 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4988(79) | 0.800(20) | 53000(21000) | 0.315(42) | 0.868(55) | 1* | 53(21) |
| Doublet 2 | 0.448(30) | 1.24(33) | 48000(22000) | 0.672(63) | 1* | 1* | 47(22) |
| SJ103 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.504(20) | 0.8* | 3800(310) | 0.3* | 1.032(97) | 1* | 38.4(31) |
| Doublet 2 | 0.500(41) | 1.24* | 6110(550) | 0.67* | 1* | 1* | 61.6(56) |
| SJ107 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.3326(18) | 0.7808(34) | 18280(180) | 0.1893(25) | 1* | 1* | 100 |
| SJ108 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.3811(67) | 0.828(10) | 8250(160) | 0.3274(91) | 1.078(35) | 1* | 100 |
| SJ200 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.384(11) | 0.921(21) | 10020(500) | 0.225(15) | 1.101(83) | 1* | 100 |
| SJ200 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4909(41) | 0.9759(75) | 5750(100) | 0.2443(57) | 1.073(27) | 1* | 100 |
| SJ201 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.3698(24) | 0.9694(46) | 116500(1300) | 0.2162(33) | 0.845(14) | 1* | 100 |
| SJ201 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4709(43) | 1.0153(81) | 2400(47) | 0.2401(61) | 0.911(25) | 1* | 100 |
| SJ202 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.3621(35) | 0.7652(61) | 14020(190) | 0.2509(49) | 1* | 1* | 100 |
| SJ202 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4721(29) | 0.8475(52) | 9340(110) | 0.2461(40) | 1* | 1* | 100 |
| SJ203 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.385(15) | 0.968(30) | 4030(420) | 0.156(21) | 1.15(17) | 1* | 100 |
| SJ203 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.4846(28) | 0.9919(54) | 3676(66) | 0.1704(40) | 1.115(27) | 1* | 100 |

Die Mößbauerspektren der Proben mit Zinn als Zentralatom, die ebenfalls im Anhang abgebildet sind, zeigen deutlich, dass es sich ausnahmslos um Zinn(IV) handelt. Ausschlaggebend ist die Isomerieverschiebung, die in der Literatur [49] im Fall von Zinn(II) je nach Bindungspartner einen Wert zwischen 2,5 und 4,5 mm/s aufweist, während Zinn(IV) eine Verschiebung zwischen -0,5 und 1,5 mm/s zeigt. Die gemessenen Isomerieverschiebungen befinden sich alle in einem Wertebereich zwischen -0,12 und +0,12 mm/s.

Auffällig sind an dieser Stelle einige wenige Verbindungen, die einen geringen Anteil an Zinn(II) aufweisen, das lediglich bei Tieftemperaturmessungen auftritt. Dies deutet auf Elektronenübertragungen zwischen Zinn und den Liganden bzw. dem Eisen des Precursors hin [18, 21-22]. Quadrupolaufspaltungen sind nur in geringem Ausmaß vorhanden, das darauf hinweist, dass die vermeintlichen Brückenliganden gleichmäßig um das Zinn angeordnet sind, so dass eine nahezu kugelförmige Symmetrie um den Kern vorliegt. Spektren der Proben mit Antimon als Zentralatom liegen auf Grund fehlender spezifischer Strahlungsquellen nicht vor.

Tabelle 10: Messdaten der 119-Sn-Mößbauer-Spektroskopie, relativ zu SnO₂

| | isomeric shift | quadrupole sp. | area | half-width | area ratio | hw-ratio | area (%) |
|------------------|----------------|-----------------|-----------------|------------|------------|----------|----------|
| SJ021 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | -0.205(25) | 0.662(51) | 84300(4200) | 0.475(46) | 1* | 1* | 100 |
| SJ021 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.0565(70) | 0.652(13) | 83200(1300) | 0.455(13) | 1* | 1* | 88.8(14) |
| Doublet 2 | 3.079(68) | 1.92(12) | 10400(1400) | 0.529(94) | 1* | 1* | 11.2(15) |
| SJ035 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | -0.139(15) | 0.590(41) | 108800(3400) | 0.500(32) | 1* | 1* | 100 |
| SJ035 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.0390(46) | 0.622(10) | 69000(710) | 0.4655(90) | 1* | 1* | 100 |
| SJ048 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | -0.21(10) | 0(380) | 40000(10000) | 0.83(45) | 1* | 1* | 100 |
| SJ048 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.099(72) | 0.62(21) | 9600(1500) | 0.55(17) | 1* | 1* | 100 |
| | | □ | | | | | |
| SJ060 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | -0.226(27) | 0.786(54) | 64700(3100) | 0.550(50) | 1* | 1* | 100 |
| SJ060 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.059(11) | 0.544(25) | 20670(530) | 0.425(21) | 1* | 1* | 100 |
| SJ061 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |

| | | | | | | | |
|------------------|------------------|-----------------|------------------------|------------------|--------------|--------------|-----------------|
| Doublet 1 | 0.0387(70) | 0.545(18) | 42340(690) | 0.452(15) | 1* | 1* | 100 |
| SJ062 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | W+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | -0.123(27) | 0.635(47) | 62000(3800) | 0.380(44) | 1* | 1* | 100 |
| SJ062 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | W+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.0421(89) | 0.557(20) | 40350(880) | 0.420(18) | 1* | 1* | 100 |
| SJ063 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | W+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | -0.099(14) | 0.571(28) | 123700(4000) | 0.393(25) | 1* | 1* | 100 |
| SJ063 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | W+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.0558(48) | 0.500(12) | 66700(830) | 0.410(10) | 1* | 1* | 100 |
| SJ064 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | W+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | -0.109(13) | 0.538(32) | 134900(4200) | 0.427(27) | 1* | 1* | 100 |
| SJ064 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | W+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.0414(64) | 0.550(15) | 45390(710) | 0.423(13) | 1* | 1* | 100 |
| SJ065 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | W+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | -0.0953(50) | 0.562(11) | 307300(3500) | 0.4154(94) | 1* | 1* | 100 |
| SJ065 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | W+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.0575(60) | 0.547(14) | 35410(520) | 0.433(12) | 1* | 1* | 100 |
| SJ066 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | W+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | -0.171(22) | 0.728(43) | 93600(4000) | 0.496(40) | 1* | 1* | 100 |
| SJ066 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | W+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.0471(67) | 0.546(16) | 39070(640) | 0.431(14) | 1* | 1* | 100 |
| SJ076 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | W+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | -0.095(10) | 0.540(27) | 175400(4200) | 0.448(22) | 1* | 1* | 100 |
| SJ076 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | W+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.0530(67) | 0.561(15) | 45230(730) | 0.421(13) | 1* | 1* | 100 |
| SJ082 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | W+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | -0.0788(99) | 0.530(23) | 116300(2700) | 0.416(19) | 1* | 1* | 100 |
| SJ082 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | W+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.0562(94) | 0.534(23) | 26900(600) | 0.425(19) | 1* | 1* | 100 |
| SJ083 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | W+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | -0.0995(77) | 0.543(20) | 161500(2800) | 0.447(16) | 1* | 1* | 100 |
| SJ083 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | W+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.054(16) | 0.518(44) | 10600(400) | 0.449(34) | 1* | 1* | 100 |
| SJ084 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | W+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | -0.085(11) | 0.570(24) | 143800(3600) | 0.421(21) | 1* | 1* | 100 |
| SJ084 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | W+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.0715(83) | 0.573(19) | 33210(630) | 0.440(16) | 1* | 1* | 100 |

| | | | | | | | |
|------------------|------------------|-----------------------------------|------------------------|------------------|--------------|--------------|-----------------|
| SJ100 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | -0.1255(54) | 0.606(12) | 220200(2600) | 0.444(10) | 1* | 1* | 100 |
| SJ100 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.0281(81) | 0.580(18) | 15200(280) | 0.445(16) | 1* | 1* | 100 |
| | | □ | | | | | |
| SJ102 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | -0.1052(64) | 0.546(17) | 176600(2500) | 0.459(13) | 1* | 1* | 100 |
| SJ102 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.0392(30) | 0.5455(78) | 84590(600) | 0.4538(64) | 1* | 1* | 100 |
| SJ103 / R | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | -0.1388(99) | 0.596(23) | 69000(1500) | 0.462(20) | 1* | 1* | 100 |
| SJ103 / N | CS (mm/s) | Δ (mm/s) | A (counts·mm/s) | w+ (mm/s) | A-/A+ | w-/w+ | Area (%) |
| Doublet 1 | 0.0308(87) | 0.601(19) | 19850(380) | 0.453(17) | 1* | 1* | 100 |

4.1.3 SQUID [5, 22-23, 25]

Mit Hilfe eines *MPMS-5-SQUIDS* von *Quantum Design* wurden die Proben auf ihren Magnetismus untersucht. Dabei wurden stets die magnetischen Momente in Abhängigkeit von der Temperatur bei gleich bleibendem äußerem Magnetfeld gemessen und im Diagramm gegen die Temperatur aufgetragen. Diese Diagramme finden sich im Anhang wieder. Die Auswertung der Daten erfolgt in mehreren Schritten:

Zunächst wird die magnetische Suszeptibilität χ mittels folgenden Beziehungen bestimmt:

$$\chi_g = \frac{\text{magnet. Moment (in emu)}}{\text{Einwaage} \cdot \text{Feld}}, \quad (40)$$

$$\chi_g \cdot M = \chi_m, \quad (41)$$

mit M als Molarer Masse. χ_g beinhaltet als Information noch die Masse der Probe, während χ_m sich auf die Stoffmenge bezieht. Trägt man nun $1/\chi$ gegen die Temperatur auf, erhält man eine Gerade, deren Steigung m bestimmt werden kann. Der Kehrwert dieser Steigung ergibt dann die Curie-Konstante C , das eine Folge aus dem Curie-Weiss-Gesetz ist:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}. \quad (25)$$

Daraus folgt:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{\Theta}{C} \quad \text{mit} \quad C = \frac{1}{m}, \quad \Theta = \frac{b}{C}. \quad (42)$$

Θ ist die Weiss-Konstante, die eine Beschreibung von kooperativen magnetischen Effekten durch elektronische Kopplungen in paramagnetischen Substanzen darstellt. Diese elektronischen Kopplungen sind die Ursache für eine Abweichung vom idealen Curie-Verhalten (vgl. Gl. (24)). Liegen keine kooperativen Effekte vor, so ist $\Theta=0$, wodurch sich das Curie-Weiss-Gesetz zum Curie-Gesetz vereinfacht:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (24)$$

Verknüpft man nun die magnetische Suszeptibilität mit dem Gesamtspin S und der Kopplungskonstanten J , so erhält man

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{3k_B T - zJS(S+1)} S(S+1) \quad (44)$$

Geht man näherungsweise davon aus, dass die Elektronen untereinander nicht in Wechselwirkung treten, so gilt $J=0$ und der zweite Term im Nenner entfällt. In Verbindung mit dem Curie-Gesetz erhält man die Formel

$$C = \frac{Ng^2\beta^2}{3k_B} S(S+1). \quad (45)$$

Da im Bruch ausschließlich absolute Konstanten vorliegen, die Curie-Konstante C ist stoffspezifisch, können diese zusammengefasst werden und unter Verwendung vom Landé-Faktor $g=2,0023$ ergibt sich somit ein Wert von $0,5014$. Wird die nun vorliegende quadratische Gleichung unter der Berücksichtigung gelöst, dass der Gesamtspin stets einen Wert ≥ 0 annimmt, kann S mit der Beziehung

$$S = -0,5014 + \sqrt{0,25 + \frac{C}{0,5014}} \quad (46)$$

berechnet werden. In Tabelle 11 sind die so berechneten Werte sowohl für C , multipliziert mit dem Faktor 1000 zwecks leichter Vergleichbarkeit, als auch für $C^\#$, $M^\#$ und $S^\#$ zusammengefasst, wobei der Index $\#$ für berechnete Werte mit einem hypothetischen Faktor steht. Da die tatsächliche Zusammensetzung der Substanzen und damit auch deren molaren Massen M noch nicht vollends bekannt sind, wurde mit der molaren Masse gerechnet, von der auszugehen ist, dass sie, basierend auf den bisherigen Erkenntnissen und Ergebnissen [10-11, 24], die tatsächliche Zusammensetzung am ehesten widerspiegelt. C ist deshalb hier auch keine stoffspezifische Konstante, da hier mit χ_g und nicht mit χ_m gerechnet wurde und folglich die molare Masse noch nicht beinhaltet ist. Sie wurde aus der Steigung der Geraden ermittelt und es wird anhand der experimentellen Daten von idealem Verhalten, also $\Theta=0$, ausgegangen.

Bei mehreren Verbindungen zeigt sich jedoch eine Abweichung von diesem idealen Verhalten und die Gerade flacht bei höheren Temperaturen hin ab. Folglich bezieht sich die Bestimmung von C auf die bei tiefen Temperaturen erzielten Messergebnisse bis hin zu einem Punkt, an dem die Gerade in eine Kurve übergeht (Ga-Punkt). Dieser Ga-Punkt ist in Tabelle 11 ebenfalls mit eingetragen, wobei es sich häufig eher um einen Bereich als nur einen Punkt handelt (vgl. Anhang, SQUID-Spektren).

Dies resultiert zum einen aus der Tatsache, dass die Messpunkte nicht in infinitesimal kleinen Schritten, sondern in bestimmten Temperaturintervallen von mehreren Kelvin (meist 10 Kelvin) aufgenommen wurden und zum anderen dadurch, dass die Abweichung von einer Geraden zu einer Kurve in derart kleinen Schritten erfolgt, dass die grafische Bestimmung dieses Übergangs nicht exakt geschehen kann.

Der Übergang von einer Geraden zu einer Kurve in diesem Zusammenhang kann mehrere Ursachen haben: (1) Elektronische Kopplungen zwischen den Zentren, (2) die Existenz mehrerer elektronischer Zustände wie im Falle eines Spin-Übergangs, (3) Strukturänderungen an den magnetischen Zentren, (4) Phasenübergänge in der Struktur. Da die Kurve, ausgehend von einer Ursprungsgeraden, abfällt und nicht ansteigt, kann dies entweder als eine negative Kopplung der Elektronen (antiferromagnetische Kopplung, $\Theta < 0$) oder auf einen beginnenden termisch-induzierten Spinübergang von einem Low-Spin- bei tiefen Temperaturen zu einem High-Spin-Zustand bei höheren Temperaturen interpretiert werden (vgl. SJ038/SJ055, Anhang, SQUID-Spektren).

Bei einigen wenigen Proben wird ein nahezu vollständiger Spinübergang deutlich. Hier fällt die Curie-Gerade nicht nur ab, sondern vollzieht einen Sprung zu einer anderen Curie-Geraden mit einer veränderten Steigung aufgrund der geänderten Parameter. Da C und somit auch S nach diesem Sprung stets höhere Betragsgrößen aufweisen als zuvor, bedeutet dies, dass bei einer bestimmten Temperatur ein Übergang von einem Low- in einen High-Spin in erheblichem Ausmaß erfolgt. Diese Ergebnisse decken sich mit denen aus der Mößbauer-Spektroskopie und werden in Kapitel 5 weiterführend diskutiert.

Tabelle 11: Ergebnisse der SQUID-Auswertungen

| Probe | C*1000 (emu/(mol*K)) | Molare Masse# (g/mol) | C# (emu/(mol*K)) | S# | Ga-Punkt/ Sprungpunkt |
|-------|-------------------------|--------------------------|---------------------|-----------|--------------------------|
| SJ001 | 3,848 | 493,48 | 1,899 | 1,5093 | --- |
| SJ002 | 0,832 | 495,3 | 0,412 | 0,5350 | --- |
| SJ003 | 0,513 | 461,42 | 0,237 | 0,3498 | --- |
| SJ010 | C1=0,563 | 525,48 | C1=0,296 | S1=0,4167 | ≈80K |
| | C2=4,336 | | C2=2,278 | S2=1,6900 | ≈80K |
| SJ011 | 7,714 | 437,36 | 3,374 | 2,1418 | --- |
| SJ012 | 0,775 | 433,36 | 0,336 | 0,4592 | --- |
| SJ013 | 1,134 | 506,24 | 0,574 | 0,6810 | ≈180K |
| SJ021 | 5,267 | 1881,71 | 9,911 | 3,9740 | --- |
| SJ022 | 3,161 | 1444 | 4,564 | 2,5582 | ≈150-200K |
| SJ028 | 6,025 | 1881,71 | 11,338 | 4,2815 | ≈150-200K |
| SJ035 | 4,793 | 2009,95 | 9,634 | 3,9118 | --- |
| SJ036 | 9,094 | 1540,18 | 14,006 | 4,8078 | --- |
| SJ037 | 2,676 | 2325,5 | 6,223 | 3,0582 | ≈150-200K |
| SJ038 | 4,722 | 2485,8 | 11,737 | 4,3640 | ≈100-150K |
| SJ048 | 9,214 | 2009,95 | 18,519 | 5,5978 | --- |
| SJ051 | 6,067 | 1720,36 | 10,438 | 4,0900 | --- |
| SJ052 | 4,390 | 1650,64 | 7,246 | 3,3344 | --- |
| SJ053 | 0,972 | 1746,82 | 1,698 | 1,4067 | ≈170K |
| SJ055 | 4,258 | 1624,36 | 6,916 | 3,2474 | ≈190K |
| SJ056 | 3,942 | 1708,36 | 6,734 | 3,1987 | --- |
| SJ057 | C1=1,162 | 1804,54 | C1=2,096 | S1=1,6048 | ≈80K |
| | C2=7,263 | | C2=13,106 | S2=4,6370 | ≈80K |
| SJ060 | 5,005 | 1993,95 | 9,980 | 3,9894 | ≈150-200K |
| SJ061 | 0,547 | 2122,19 | 1,160 | 1,1014 | ≈130K |
| SJ062 | 8,139 | 2250,19 | 18,315 | 5,5645 | --- |
| SJ063 | 7,744 | 2234,19 | 17,301 | 5,3954 | --- |
| SJ064 | C1=1,036 | 2362,43 | C1=2,448 | S1=1,7655 | ≈80K |
| | C2=7,753 | | C2=18,315 | S2=5,5645 | ≈80K |
| SJ065 | 8,249 | 2157,23 | 17,794 | 5,4781 | --- |
| SJ066 | 0,968 | 2285,47 | 2,212 | 1,6590 | ≈145K |
| SJ076 | 8,537 | 2121,95 | 18,116 | 5,5316 | --- |
| SJ077 | 5,303 | 1624,18 | 8,613 | 3,6747 | --- |
| SJ078 | 4,725 | 1528,18 | 7,220 | 3,3275 | --- |
| SJ082 | 8,315 | 2106,19 | 17,513 | 5,4311 | --- |
| SJ083 | 8,758 | 2234,43 | 19,569 | 5,7673 | --- |
| SJ084 | 5,262 | 1993,95 | 10,493 | 4,1019 | ≈160K |
| SJ085 | 0,506 | 1528,18 | 0,774 | 0,8399 | ≈70-80K |
| SJ092 | 1,148 | 2830,2 | 3,250 | 2,0945 | ≈170K |
| SJ093 | C1=0,459 | 2926,4 | C1=1,343 | S1=1,2114 | ≈80K |
| | C2=3,424 | | C2=10,020 | S2=3,9982 | ≈80K |
| SJ094 | 8,519 | 2626,1 | 22,371 | 6,1983 | --- |

| | | | | | |
|-------|----------|---------|-----------|-----------|---------|
| SJ095 | 7,958 | 2786,1 | 22,173 | 6,1687 | --- |
| SJ096 | 3,442 | 2669,9 | 9,191 | 3,8106 | --- |
| SJ098 | 1,928 | 2465,8 | 4,755 | 2,6199 | ≈70-80K |
| SJ099 | C1=1,373 | 2362,43 | C1=3,243 | S1=2,0917 | ≈80K |
| | C2=5,607 | | C2=13,245 | S2=4,6639 | ≈80K |
| SJ100 | 0,357 | 2285,47 | 0,816 | 0,8702 | ≈170K |
| SJ102 | 8,209 | 2122,19 | 17,422 | 5,4157 | --- |
| SJ103 | 4,387 | 2250,19 | 9,872 | 3,9652 | --- |
| SJ105 | 4,711 | 2241,71 | 10,560 | 4,1163 | --- |
| SJ106 | 7,294 | 2122,19 | 15,480 | 5,0788 | --- |
| SJ107 | 1,285 | 2106,19 | 2,707 | 1,8768 | ≈90K |
| SJ108 | 5,255 | 2369,95 | 12,455 | 4,5090 | --- |

4.2. Strukturaufklärung

Ziel der Strukturaufklärung war es, mit Hilfe diverser Methoden dem exakten Aufbau der Verbindungen näher zu kommen. Da es sich um Komplexe, also um Moleküle mit relativ schwachen koordinativen Bindungen, handelt, die einen hohen, relativ unpolaren organischen Anteil besitzen, ist die Strukturaufklärung ein nicht unerheblicher wenngleich auch schwieriger Part in dieser Arbeit. Wegen der genannten Eigenschaften blieb eine Einkristallzucht ohne Erfolg, so dass die Analysemethoden entsprechend variiert wurden, um bestmögliche Ergebnisse zu erzielen: Verwendet wurden die IR-Spektroskopie, die ESI- und EI-MS, μ -RFA und ICP-OES sowie XRD-Messungen am amorphen Feststoff.

4.2.1 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an verschiedenen Geräten gemessen.

Zum einen erfolgten Messungen mit einem *Tensor 27* Spektrometer von *Bruker Optics*. Die Durchführung fand an der J.G.-Universität Mainz statt.

Zum anderen wurden ebenfalls an einem *Tensor 27* Spektrometer von *Bruker Optics* Messungen an der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Ein großer Teil der Ergebnisse ist aus vorangegangenen Arbeiten entnommen [48] und wird mit weiteren Ergebnissen ergänzt.

Der Augenmerk der IR-Spektroskopie liegt im Rahmen dieser Arbeit in der Lokalisierung der jeweiligen CN^- - bzw. SCN^- -Bande auf Grund der hohen Charakteristik dieser Signale. Insbesondere die Rhodanid-Bande ist in der Regel äußerst ausgeprägt und gut zu identifizieren.

Die Energie zur Anregung der $(\text{C}\equiv\text{N})$ -Valenzschwingung beträgt für freies SCN^- ca. 2050 cm^{-1} , während für freies CN^- diese bei ca. 2077 cm^{-1} liegt. Durch die Anbindung dieser Moleküle an ein Metallatom erfolgt eine Verschiebung der Absorptionsbanden, das auf eine Anbindung an das Metallzentrum und somit auch eine mögliche Verbrückung hinweist [49].

Die einzelnen Spektren sind im Anhang aufgeführt. Tabelle 12 zeigt die Absorptionsbanden der Cyanide und Rhodanide der jeweiligen Verbindungen, die sich im Bereich der charakteristischen Schwingung des jeweils freien Ions befinden.

Tabelle 12: Cyanid- bzw- Rhodanid-Banden im IR

| Probe | Cyanid-/Rhodanid-Bande | Probe | Cyanid-/Rhodanid-Bande |
|--------------|-------------------------------|--------------|-------------------------------|
| SJ001 | 2060,8 | SJ064 | 2051,1 |
| SJ002 | 2120,6 | SJ065 | 2072,1 |
| SJ003 | 2112,4 | SJ066 | 2101,8 (2069,1) |
| SJ004 | 2043,2 | SJ076 | 2145,3 |
| SJ010 | 2061,8 | SJ077 | 2117,6 |
| SJ011 | 2042,5 | SJ078 | 2141,8 |
| SJ012 | 2113,9 | SJ082 | 2056,1 (2137,7) |
| SJ013 | 2102,3 (2069,5) | SJ083 | 2067,0 |
| SJ021 | 2191,5 (2138,8) | SJ084 | 2139,0 |
| SJ022 | 2196,1 (2137,2) | SJ085 | 2136,2 |
| SJ028 | 2140 | SJ092 | 2101,4 (2068,3) |
| SJ035 | 2041,9 | SJ093 | 2060,6 |
| SJ036 | 2041,5 | SJ094 | 2075,7 |
| SJ037 | 2110,0 (2049,9) | SJ095 | 2047,2 |

| | | | |
|-------|-----------------|-------|------------------|
| SJ038 | 2041,4 | SJ096 | 2119,6 |
| SJ048 | 2041,6 | SJ097 | 2076,0 |
| SJ051 | 2047,1 | SJ098 | 2139,6 (2118,0) |
| SJ052 | --- | SJ099 | 2060,2 |
| SJ053 | 2101,3 (2069,2) | SJ100 | 2101,4 (2066,2) |
| SJ055 | 2075,6 | SJ101 | 2117,6 |
| SJ056 | 2061,2 | SJ102 | 2076,3 |
| SJ057 | 2060,4 | SJ103 | 2047,3 |
| SJ060 | 2139,2 | SJ105 | 2195,8 |
| SJ061 | 2104,1 (2069,5) | SJ106 | 2061,0 |
| SJ062 | 2047,6 | SJ107 | --- |
| SJ063 | 2056,6 | SJ108 | 2044,6 |

4.2.2 ESI-MS

Die ESI-Spektren wurden, wie auch die IR-Spektren, an 2 verschiedenen Geräten aufgenommen. Es wurde sowohl an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz mit einem *LCQ Classic* als auch an der Leibniz Universität Hannover mit einem *LCT Micromass* mit Lockspray-Einheit gemessen. Einige der Ergebnisse sind aus vorangegangenen Arbeiten entnommen [48] und werden mit weiteren Ergebnissen ergänzt. Die einzelnen Spektren befinden sich im Anhang.

Die Problematik bei der Verwendung dieser Messmethode, obwohl sie bereits als eine der schonendsten Ionisationsmethoden gilt [41], ist die Empfindlichkeit der Komplexe selbst. Bedingt durch die Vorgehensweise der ESI-MS (vgl. Kapitel 2.2.3) entstehen viele unterschiedlich große Bruchstücke und Fragmente der einzelnen Substanzen. Zusätzlich kommt es zu Protonierungen, wodurch sich sowohl die Massen als auch und insbesondere die Ladungen ändern, das die Analyse der Ergebnisse sehr komplex gestaltet, da die Signale ein Masse-zu-Ladungs-Verhältnis widerspiegeln. Ziel ist, sowohl die Molekülpeaks der Komplexe selbst als auch die Molekülpeaks der Precursor als Bestandteile der Komplexe zu erhalten. Bei der Vielzahl an Signalen und den vielen Überlagerungen der einzelnen Muster gestaltet sich eine genaue Identifizierung des gesamten Komplexes als schwierig, zumal dieser wie bereits erwähnt dazu neigt, in Bruchstücke zu zerfallen. Der Molekülpeak der Precursor (ohne das Chlorid-Ion an 6. Koordinationsstelle, vgl. Verbindung (4), Kapitel 3.1) kann aber stets nahezu zweifelsfrei identifiziert werden. Im Anschluss ist Tabelle 13 abgebildet, die die wichtigsten Messsignale mit den dazugehörigen Summenformeln sowie Masse-/Ladungsverhältnissen beinhaltet. Durch die Isotopenverteilung ergeben sich je nach Verbindung teilweise ein, zwei oder sogar drei Massenpeaks, die direkt nebeneinander mit einer Differenz Δ^m/z von 1-2 liegen und als ein gemeinsamer Molekülpeak gewertet sind.

Tabelle 13: zugeordnete Signale der ESI-MS; Molekülpeaks: Precursor immer ohne Cl⁻ an 6. Koordinationsstelle, Komplex immer ohne Gegenionen

| Probe | Massenpeak (m/z) | Ladung (z) | Summenformel | Molekülpeak |
|-------|--------------------------|------------|---|-------------|
| SJ010 | 465,16 / 467,30 | +1 | C ₂₃ H ₂₉ O ₄ N ₃ Fe | Precursor |
| SJ011 | 379,14 | +1 | C ₁₉ H ₂₁ O ₂ N ₃ Fe | Precursor |
| SJ012 | 407,15 | +1 | C ₂₁ H ₂₅ O ₂ N ₃ Fe | Precursor |
| SJ013 | 447,05 / 449,05 | +1 | C ₁₉ H ₁₉ O ₂ N ₃ Cl ₂ Fe | Precursor |
| SJ021 | 379,29 / 377,28 | +1 | C ₁₉ H ₂₁ O ₂ N ₃ Fe | Precursor |
| | 436,22 | +4 | C ₈₀ H ₈₄ O ₈ N ₁₆ Fe ₄ Sn | Komplex |
| SJ022 | 377,28 / 379,29 | +1 | C ₁₉ H ₂₁ O ₂ N ₃ Fe | Precursor |
| | 446,98 | +3 | C ₆₀ H ₆₃ O ₆ N ₁₂ Fe ₃ Sb | Komplex |
| SJ028 | 377,28 / 379,29 | +1 | C ₁₉ H ₂₁ O ₂ N ₃ Fe | Precursor |
| | 436,22 | +4 | C ₈₀ H ₈₄ O ₈ N ₁₆ Fe ₄ Sn | Komplex |
| SJ035 | 377,28 / 379,30 | +1 | C ₁₉ H ₂₁ O ₂ N ₃ Fe | Precursor |
| SJ036 | 377,29 / 379,28 | +1 | C ₁₉ H ₂₁ O ₂ N ₃ Fe | Precursor |
| SJ037 | 377,28 / 379,28 | +1 | C ₁₉ H ₂₁ O ₂ N ₃ Fe | Precursor |
| SJ038 | 377,28 / 379,29 | +1 | C ₁₉ H ₂₁ O ₂ N ₃ Fe | Precursor |
| SJ048 | 377,28 / 379,29 | +1 | C ₁₉ H ₂₁ O ₂ N ₃ Fe | Precursor |
| SJ052 | 445,20 / 447,21 / 449,20 | +1 | C ₁₉ H ₁₉ O ₂ N ₃ Cl ₂ Fe | Precursor |
| SJ053 | 445,20 / 447,21 / 449,20 | +1 | C ₁₉ H ₁₉ O ₂ N ₃ Cl ₂ Fe | Precursor |
| SJ055 | 405,29 / 407,29 | +1 | C ₂₁ H ₂₅ O ₂ N ₃ Fe | Precursor |
| SJ060 | 405,27 / 407,29 | +1 | C ₂₁ H ₂₅ O ₂ N ₃ Fe | Precursor |
| | 464,27 | +4 | C ₈₈ H ₁₀₀ O ₈ N ₁₆ Fe ₄ Sn | Komplex |
| SJ061 | 405,29 / 407,31 | +1 | C ₂₁ H ₂₅ O ₂ N ₃ Fe | Precursor |
| SJ062 | 437,27 / 439,28 | +1 | C ₂₁ H ₂₅ O ₄ N ₃ Fe | Precursor |
| SJ063 | 465,32 / 466,34 | +1 | C ₂₃ H ₂₉ O ₄ N ₃ Fe | Precursor |
| SJ064 | 465,32 / 466,33 | +1 | C ₂₃ H ₂₉ O ₄ N ₃ Fe | Precursor |
| SJ065 | 445,21 / 447,20 / 449,21 | +1 | C ₁₉ H ₁₉ O ₂ N ₃ Cl ₂ Fe | Precursor |
| SJ066 | 445,21 / 447,19 | +1 | C ₁₉ H ₁₉ O ₂ N ₃ Cl ₂ Fe | Precursor |
| SJ076 | 437,27 | +1 | C ₂₁ H ₂₅ O ₄ N ₃ Fe | Precursor |
| | 496,25 | +4 | C ₈₈ H ₁₀₀ O ₁₆ N ₁₆ Fe ₄ Sn | Komplex |
| SJ078 | 405,28 / 407,30 | +1 | C ₂₁ H ₂₅ O ₂ N ₃ Fe | Precursor |

4.2.3 EI-MS

Die EI-MS wurde im Anschluss an die ESI-MS an der Leibniz Universität Hannover mit einem *VG Autospec Sektorfeld-Spektrometer* mit einer Elektronenenergie von 70 eV durchgeführt, um die Ergebnisse mit denen der ESI-MS zu vergleichen.

Mittels der Vergleiche galt es festzustellen, ob mit dieser Analysemethode noch mehr Aussagen über die Verbindungen gemacht werden können. Die Ergebnisse beider Verfahrenstechniken sind hier sehr ähnlich, was ein Resultat sowohl einer ähnlichen Methodik als auch Problematik der verwendeten Substanzen (vgl. Kapitel 4.2.2) ist. Daher wurden lediglich sechs unterschiedliche Verbindungen analysiert. Die Ergebnisse zeigen, dass bei der EI-MS der Grad der Fragmentierung höher ist als bei der ESI-MS, da kein Messsignal oberhalb eines Precursorpeaks liegt.

Tabelle 14: zugeordnete Signale der EI-MS

| Probe | Massenpeak (m/z) | Ladung (z) | Summenformel | Molekülpeak |
|--------------|-------------------------|-------------------|--|--------------------|
| SJ038 | 379 | +1 | C ₁₉ H ₂₁ O ₂ N ₃ Fe | Precursor |
| SJ057 | 467 | +1 | C ₂₃ H ₂₉ O ₄ N ₃ Fe | Precursor |
| SJ061 | 407 | +1 | C ₂₁ H ₂₅ O ₂ N ₃ Fe | Precursor |
| SJ093 | 467 | +1 | C ₂₃ H ₂₉ O ₄ N ₃ Fe | Precursor |
| SJ100 | 447 | +1 | C ₁₉ H ₁₉ O ₂ N ₃ Cl ₂ Fe | Precursor |
| SJ102 | 407 | +1 | C ₂₁ H ₂₅ O ₂ N ₃ Fe | Precursor |

4.2.4 μ -RFA und ICP-OES

Die μ -RFA und die ICP-OES wurden in dieser Arbeit genutzt, um bei den hergestellten Verbindungen das Verhältnis zwischen dem Zentralatom des jeweiligen Komplexes und den Zentralatomen der Precursor zu ermitteln. Aus diesem Verhältnis lassen sich Rückschlüsse auf die entsprechenden Zusammensetzungen ziehen, das für die Aufklärung der Struktur sehr hilfreich ist.

Zunächst wurden die Proben mittels μ -RFA an einem *Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektrometer Eagle* der Firma *EDAX* gemessen. Der Vorteil der Methode liegt darin, dass diese zerstörungsfrei ist und nur sehr geringe Mengen der Substanzen benötigt werden, wodurch sich die Verluste auf ein Minimum beschränken. Da mit der Methode die chemische Beschaffenheit der Oberfläche des Feststoffs ermittelt wird, gibt es enorme Schwankungen bei den Ergebnissen der einzelnen Proben. Eine Messung an verschiedenen Punkten ein und desselben Komplexes liefert teils immense Unterschiede in der Zusammensetzung, so dass selbst eine Mittelung von mehreren Messpunkten nur bedingt aussagekräftig ist (vgl. Tabelle 15). Dies kann auch aus der Möglichkeit resultieren, dass die Proben Mischphasen sowohl von mono- als auch multinuklearen Verbindungen beinhalten.

Die ICP-OES misst die elementaren Zusammensetzungen im Gegensatz zur μ -RFA nicht am Feststoff, welcher keine 100 %ige homogene Verteilung aufweist, sondern ermittelt diese aus den jeweiligen Lösungen der Feststoffe, wodurch eine homogene Verteilung gegeben ist und keine derart starken Schwankungen der Ergebnisse zu beobachten sind. Für einen standardmäßigen Analysevorgang werden Probenmengen in der Größenordnung von 100 mg in anorganischen Lösemitteln gelöst bzw. über einen Mikrowellenaufschluss in Lösung gebracht. Anschließend wird bis auf wenige ppm verdünnt. Da die Herstellung eines in dieser Arbeit hergestellten multinuklearen Komplexes viel Zeit in Anspruch nimmt, die Kosten der Edukte nicht unerheblich sind und die ICP-OES eine Methode ist, bei der die Probe zerstört wird, liegen die Einwaagen hier lediglich bei 1 - 4 mg. Dadurch fallen Wägefehler bei der Einwaage und Ablesefehler stärker ins Gewicht, was zur Folge hat, dass die erzielten Ergebnisse Richtwerte für die jeweiligen Zusammensetzungen liefern, dadurch allerdings keine exakten Aussagen zu treffen sind. Gemessen wurde mit einer *Varian 725-ES-Einheit*.

Für beide Methoden, μ -RFA und ICP-OES, gilt wiederum, dass bereits kleinste Verunreinigungen der verwendeten Gefäße, der Lösemittel oder der Proben selbst detektiert werden, das auf Grund der geringen verwendeten Mengen besonders stark ins Gewicht fällt und das das Vorhandensein von Zinn bzw. Antimon in den Verbindungen erklärt, für die das entsprechende Element nicht verwendet wurde. Liegen zudem noch „Verunreinigungen“ der Probe mit dem Precursor selbst vor (Eduktüberschuss), so wird der Eisen-Anteil im Vergleich zu den übrigen Metallatom-Anteilen in den Messungen deutlich angehoben, wodurch keine exakte Aussage über das tatsächlich vorhandene Metall-Metall-Verhältnis getroffen werden kann. Allerdings sind vergleichsweise hohe Werte für Zinn bzw. Antimon ein Anzeichen dafür, dass hier keine Verunreinigung ihrerseits sondern bedingt durch den Syntheseweg multinukleare Verbindungen mit ihnen als jeweiliges Zentralatom vorliegen (vgl. Kapitel 3.1). Die Verhältnisse von Eisen als Zentralatom der Precursor zu Zinn bzw. zu Antimon als Zentralatome der Komplexe sind sowohl von μ -RFA als auch von ICP-OES nachfolgend aufgeführt. In Tabelle 15 sind die Mittelwerte der μ -RFA-Messergebnisse dargestellt. Bei den Proben, die in den einzelnen Messungen extreme Abweichungen aufweisen, sind die Messdaten einzeln aufgeführt. Die Spektren befinden sich im Anhang.

Tabelle 15: μ -RFA-Ergebnisse; K steht für die $K\alpha$ -, L für die $L\alpha$ -Spektrallinie

| SJ001 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
|-------|-------|---------|-------|-------|----------|-------|----------|
| | S K | 704,17 | 42,78 | 53,83 | 0,31 | 1,81 | 0,7 |
| | ClK | 122,04 | 11,63 | 13,24 | 0,75 | 1,87 | 0,21 |
| | FeK | 3069,41 | 45,58 | 32,93 | 0,15 | 13,35 | 0,73 |
| SJ002 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | ClK | 76,85 | 3,92 | 6,04 | 0,97 | 2,89 | 0,07 |
| | FeK | 7228,63 | 96,08 | 93,96 | 0,1 | 11,07 | 1,54 |
| SJ003 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | ClK | 75,74 | 5,7 | 8,69 | 0,99 | 4,67 | 0,11 |
| | FeK | 4805,88 | 94,3 | 91,31 | 0,12 | 22,57 | 1,52 |
| SJ004 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 1224,46 | 56,44 | 67,7 | 0,23 | 3,79 | 0,91 |
| | ClK | 70,93 | 5,8 | 6,3 | 1,03 | 4,2 | 0,11 |
| | FeK | 3389,8 | 37,76 | 26 | 0,14 | 29,89 | 0,61 |
| SJ010 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 1402,65 | 54,36 | 66,42 | 0,22 | 4,64 | 0,88 |
| | ClK | 58,05 | 3,86 | 4,27 | 1,15 | 4,47 | 0,08 |
| | FeK | 4521,61 | 41,78 | 29,31 | 0,12 | 21,58 | 0,67 |
| SJ011 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 883,61 | 55,68 | 65,63 | 0,28 | 2,86 | 0,91 |
| | ClK | 98,22 | 11,23 | 11,98 | 0,85 | 3,05 | 0,2 |

| | | | | | | | |
|-------|-------|---------|-------|-------|----------|-------|----------|
| | FeK | 2111,41 | 33,09 | 22,39 | 0,18 | 32,1 | 0,53 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 110,75 | 9,28 | 14,99 | 0,78 | 1,19 | 0,17 |
| | CIK | 20,53 | 1,7 | 2,49 | 1,92 | 1,38 | 0,04 |
| | FeK | 4690,96 | 89,01 | 82,52 | 0,12 | 9,04 | 1,43 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 560,03 | 39,88 | 52,02 | 0,35 | 2,87 | 0,65 |
| | CIK | 65,02 | 6,85 | 8,09 | 1,06 | 3,23 | 0,13 |
| | FeK | 3148,07 | 53,26 | 39,89 | 0,15 | 24,06 | 0,86 |
| SJ012 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | CIK | 35,83 | 4,15 | 6,38 | 1,43 | 1,87 | 0,09 |
| | FeK | 3181,1 | 95,85 | 93,62 | 0,15 | 36,95 | 1,54 |
| SJ013 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 679,21 | 18,2 | 21,58 | 0,31 | 3,7 | 0,3 |
| | CIK | 1419,35 | 58,09 | 62,28 | 0,22 | 3,21 | 0,94 |
| | FeK | 2722,71 | 23,72 | 16,14 | 0,16 | 21,4 | 0,38 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 999,1 | 20,38 | 24,41 | 0,26 | 5,23 | 0,33 |
| | CIK | 1706,12 | 52,73 | 57,11 | 0,2 | 4,4 | 0,85 |
| | FeK | 4233 | 26,89 | 18,48 | 0,13 | 16,73 | 0,43 |
| SJ021 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 107,73 | 5,58 | 8,59 | 0,57 | 2,67 | 0,09 |
| | CIK | 382,26 | 20,34 | 28,32 | 0,3 | 2,97 | 0,33 |
| | SnL | 49,57 | 5,16 | 2,15 | 0,9 | 4,86 | 0,09 |
| | FeK | 5086,04 | 68,92 | 60,94 | 0,08 | 9,3 | 1,11 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 37,25 | 5,88 | 8,82 | 1,38 | 1,23 | 0,12 |
| | CIK | 160,33 | 27,03 | 36,68 | 0,65 | 1,59 | 0,47 |
| | SnL | 19,81 | 7,18 | 2,91 | 2,07 | 2,67 | 0,19 |
| | FeK | 1370,85 | 59,91 | 51,6 | 0,22 | 24,69 | 0,97 |
| SJ022 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 256,8 | 11,72 | 19,89 | 0,37 | 6,66 | 0,19 |
| | CIK | 381,59 | 19,77 | 30,34 | 0,3 | 8,25 | 0,32 |
| | SbL | 339,33 | 32,16 | 14,37 | 0,32 | 11,3 | 0,53 |
| | FeK | 2420,24 | 36,35 | 35,41 | 0,12 | 20,21 | 0,58 |
| SJ028 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 190,97 | 14,94 | 21,15 | 0,6 | 1,6 | 0,26 |
| | CIK | 239,97 | 22,03 | 28,19 | 0,53 | 1,95 | 0,37 |
| | SnL | 7,39 | 1,3 | 0,5 | 4,19 | 3,5 | 0,06 |
| | FeK | 3091,89 | 61,72 | 50,16 | 0,15 | 27,29 | 0,99 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 132,77 | 5,5 | 10,21 | 0,74 | 6,44 | 0,1 |
| | CIK | 342,15 | 14,63 | 24,57 | 0,45 | 7,88 | 0,24 |
| | SnL | 397,74 | 35,35 | 17,74 | 0,42 | 10,63 | 0,59 |
| | FeK | 3299,46 | 44,53 | 47,49 | 0,14 | 10,91 | 0,72 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 194,03 | 6,89 | 11,97 | 0,6 | 6,19 | 0,12 |
| | CIK | 513,53 | 19,53 | 30,69 | 0,37 | 7,84 | 0,32 |
| | SnL | 373,1 | 30,44 | 14,29 | 0,43 | 10,93 | 0,51 |

| | | | | | | | |
|-------|-------|---------|-------|-------|----------|-------|----------|
| | FeK | 3768,51 | 43,14 | 43,04 | 0,13 | 10,47 | 0,69 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 437,31 | 16,84 | 25 | 0,39 | 4,84 | 0,28 |
| | CIK | 443,69 | 20,6 | 27,65 | 0,39 | 5,67 | 0,34 |
| | SnL | 144,33 | 13,27 | 5,32 | 0,72 | 8,37 | 0,23 |
| | FeK | 4508,42 | 49,29 | 42,02 | 0,12 | 12,62 | 0,79 |
| SJ035 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 849,24 | 44,19 | 59,35 | 0,28 | 4,59 | 0,72 |
| | CIK | 105,49 | 8,6 | 10,44 | 0,83 | 5,01 | 0,16 |
| | SnL | 109,6 | 15,18 | 5,51 | 0,82 | 6,46 | 0,27 |
| | FeK | 2218,31 | 32,03 | 24,7 | 0,18 | 22,78 | 0,52 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 1040,53 | 39,63 | 53,77 | 0,25 | 5,42 | 0,64 |
| | CIK | 104,58 | 5,85 | 7,18 | 0,84 | 5,79 | 0,11 |
| | SnL | 92,45 | 8,31 | 3,05 | 0,91 | 7,17 | 0,15 |
| | FeK | 4734,26 | 46,21 | 36,01 | 0,12 | 19,31 | 0,74 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 967,67 | 42,12 | 58,57 | 0,26 | 5,9 | 0,68 |
| | CIK | 98,42 | 6,49 | 8,16 | 0,88 | 7,1 | 0,12 |
| | SnL | 164,84 | 18,34 | 6,89 | 0,67 | 9,86 | 0,32 |
| | FeK | 2698,07 | 33,05 | 26,38 | 0,16 | 22,28 | 0,53 |
| SJ037 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 89,03 | 5,1 | 8,55 | 0,91 | 5,08 | 0,09 |
| | CIK | 117,17 | 6,45 | 9,78 | 0,8 | 6,55 | 0,12 |
| | SbL | 87,27 | 6,68 | 2,95 | 0,98 | 10,88 | 0,13 |
| | FeK | 5749,69 | 81,77 | 78,72 | 0,11 | 11,2 | 1,31 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 52,31 | 6,13 | 9,94 | 1,19 | 2,97 | 0,12 |
| | CIK | 184,63 | 23,01 | 33,73 | 0,61 | 4,27 | 0,4 |
| | SbL | 83,59 | 19,07 | 8,14 | 0,97 | 7,99 | 0,36 |
| | FeK | 1462,44 | 51,79 | 48,19 | 0,22 | 27,49 | 0,84 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 44,91 | 3,18 | 5,46 | 1,3 | 3,17 | 0,07 |
| | CIK | 129,24 | 8,7 | 13,48 | 0,74 | 4,59 | 0,15 |
| | SbL | 106,01 | 10,54 | 4,76 | 0,87 | 10,14 | 0,19 |
| | FeK | 4197,17 | 77,58 | 76,31 | 0,13 | 16,89 | 1,25 |
| SJ038 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 1163,48 | 43,74 | 55,52 | 0,17 | 5,95 | 0,71 |
| | CIK | 272,37 | 16,57 | 19,03 | 0,36 | 6,37 | 0,27 |
| | SbL | 95,14 | 8,82 | 2,95 | 0,65 | 9,61 | 0,15 |
| | FeK | 2993,71 | 30,86 | 22,49 | 0,11 | 28,16 | 0,5 |
| SJ048 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 753,75 | 49,31 | 59,14 | 0,3 | 3,2 | 0,8 |
| | CIK | 144,31 | 16,4 | 17,78 | 0,7 | 3,31 | 0,29 |
| | SnL | 7,47 | 1,47 | 0,48 | 4,31 | 4,03 | 0,07 |
| | FeK | 1955,41 | 32,83 | 22,6 | 0,19 | 30,4 | 0,53 |
| SJ051 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 696,95 | 58,15 | 70,34 | 0,31 | 3,15 | 0,95 |
| | CIK | 57,42 | 8,74 | 9,56 | 1,14 | 3,43 | 0,17 |

| | | | | | | | |
|-------|-------|---------|-------|-------|----------|-------|----------|
| | SbL | 36,14 | 7,69 | 2,45 | 1,55 | 5,37 | 0,17 |
| | FeK | 1146,15 | 25,42 | 17,66 | 0,25 | 32,05 | 0,41 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 987,73 | 63,78 | 74,61 | 0,26 | 4,05 | 1,04 |
| | CIK | 69,89 | 8,77 | 9,28 | 1,03 | 4,06 | 0,17 |
| | SbL | 36,73 | 6,41 | 1,97 | 1,54 | 5,69 | 0,14 |
| | FeK | 1227,53 | 21,04 | 14,13 | 0,24 | 36,19 | 0,34 |
| SJ052 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | CIK | 2448,61 | 78,23 | 86,28 | 0,17 | 4,09 | 1,26 |
| | SbL | 37,18 | 4,02 | 1,29 | 1,51 | 5,09 | 0,09 |
| | FeK | 1816,15 | 17,76 | 12,43 | 0,19 | 25,69 | 0,29 |
| SJ053 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 918,18 | 25,61 | 30,22 | 0,27 | 4,59 | 0,42 |
| | CIK | 1186,19 | 54,75 | 58,42 | 0,24 | 4,59 | 0,89 |
| | SbL | 51,12 | 5,29 | 1,64 | 1,27 | 6,13 | 0,11 |
| | FeK | 1537,71 | 14,35 | 9,72 | 0,21 | 26,91 | 0,23 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 883,37 | 24,95 | 29,87 | 0,28 | 4,27 | 0,41 |
| | CIK | 1148,03 | 52,11 | 56,41 | 0,24 | 4,13 | 0,84 |
| | SbL | 54,89 | 5,47 | 1,72 | 1,2 | 4,96 | 0,11 |
| | FeK | 1887,87 | 17,47 | 12 | 0,19 | 20,03 | 0,28 |
| SJ055 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 1099,27 | 42,78 | 57,38 | 0,25 | 5,29 | 0,69 |
| | CIK | 77,47 | 4,54 | 5,51 | 1 | 5,91 | 0,09 |
| | SbL | 104,9 | 8,3 | 2,93 | 0,86 | 8,88 | 0,15 |
| | FeK | 4444,9 | 44,38 | 34,18 | 0,12 | 21,41 | 0,71 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 975,17 | 61,67 | 74 | 0,26 | 4,46 | 1 |
| | CIK | 64,31 | 7,65 | 8,3 | 1,09 | 4,73 | 0,15 |
| | SbL | 55,7 | 9,22 | 2,91 | 1,23 | 7,22 | 0,19 |
| | FeK | 1257,69 | 21,46 | 14,78 | 0,24 | 27,23 | 0,35 |
| SJ056 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | CIK | 967,05 | 42,62 | 56,92 | 0,26 | 5,07 | 0,69 |
| | SbL | 120,41 | 12,14 | 4,72 | 0,8 | 8,99 | 0,22 |
| | FeK | 3424,29 | 45,24 | 38,36 | 0,14 | 34,37 | 0,73 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | CIK | 1280,07 | 52,05 | 67,69 | 0,23 | 5,79 | 0,84 |
| | SbL | 156,33 | 16,29 | 6,17 | 0,69 | 10,03 | 0,28 |
| | FeK | 2488,58 | 31,66 | 26,14 | 0,17 | 34,35 | 0,51 |
| SJ057 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 870,04 | 56,47 | 69,96 | 0,28 | 3,66 | 0,92 |
| | CIK | 37,53 | 4,26 | 4,78 | 1,46 | 3,82 | 0,09 |
| | SbL | 45,61 | 6,92 | 2,26 | 1,35 | 5,47 | 0,14 |
| | FeK | 1938,11 | 32,34 | 23 | 0,19 | 19,64 | 0,52 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 761,01 | 57,23 | 70,91 | 0,3 | 4,25 | 0,93 |
| | CIK | 45,86 | 6,13 | 6,86 | 1,32 | 4,4 | 0,13 |
| | SbL | 54,04 | 9,95 | 3,25 | 1,23 | 5,94 | 0,2 |
| | FeK | 1327,01 | 26,69 | 18,98 | 0,23 | 29,01 | 0,43 |

| | | | | | | | | |
|-------|---------|---------|---------|-------|----------|----------|----------|----------|
| SJ060 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error | |
| | S K | 5,96 | 0,32 | 0,53 | 4,73 | 3,28 | 0,02 | |
| | CIK | 317,64 | 16,03 | 24,17 | 0,45 | 4,54 | 0,27 | |
| | SnL | 97,19 | 9,38 | 4,23 | 0,87 | 7,63 | 0,17 | |
| | FeK | 5200,36 | 74,26 | 71,07 | 0,11 | 9,92 | 1,19 | |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error | |
| | S K | 2,37 | 0,16 | 0,27 | 9,15 | 2,35 | 0,02 | |
| | CIK | 171,63 | 10,69 | 16,39 | 0,63 | 2,87 | 0,18 | |
| | SnL | 61,37 | 6,67 | 3,06 | 1,13 | 5,07 | 0,13 | |
| | FeK | 4792,58 | 82,48 | 80,28 | 0,12 | 13,04 | 1,33 | |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error | |
| | S K | 6,75 | 0,26 | 0,42 | 4,84 | 4,64 | 0,01 | |
| | CIK | 546,99 | 20,28 | 29,61 | 0,35 | 5,57 | 0,33 | |
| | SnL | 100,71 | 7,5 | 3,27 | 0,88 | 8,66 | 0,14 | |
| | FeK | 6933,06 | 71,96 | 66,69 | 0,1 | 18,86 | 1,16 | |
| | SJ061 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| S K | | 1403,91 | 59,75 | 71,53 | 0,22 | 6,28 | 0,97 | |
| CIK | | 87,85 | 6,91 | 7,48 | 0,94 | 6,82 | 0,13 | |
| SnL | | 42,22 | 5,32 | 1,72 | 1,49 | 8,47 | 0,12 | |
| FeK | | 2559,59 | 28,03 | 19,27 | 0,16 | 29,61 | 0,45 | |
| Elem: | | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error | |
| S K | | 1566,53 | 62,98 | 73,95 | 0,21 | 6,97 | 1,02 | |
| CIK | | 91,63 | 7,06 | 7,5 | 0,92 | 7,27 | 0,13 | |
| SnL | | 37,39 | 4,61 | 1,46 | 1,6 | 8,27 | 0,1 | |
| FeK | | 2449,35 | 25,34 | 17,08 | 0,17 | 30,67 | 0,41 | |
| SJ062 | | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | | S K | 699,56 | 55,49 | 67,76 | 0,31 | 2,55 | 0,91 |
| | | CIK | 39,8 | 5,53 | 6,11 | 1,38 | 2,88 | 0,12 |
| | | SnL | 14,87 | 3,24 | 1,07 | 2,63 | 4,05 | 0,1 |
| | | FeK | 1812,69 | 35,74 | 25,06 | 0,19 | 26,5 | 0,58 |
| | | SJ063 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG |
| | CIK | | 1269,99 | 45,37 | 59,8 | 0,23 | 6,4 | 0,73 |
| | SnL | | 125,06 | 12,44 | 4,9 | 0,78 | 8,66 | 0,22 |
| FeK | 3938,2 | | 42,2 | 35,31 | 0,13 | 24,95 | 0,68 | |
| Elem: | Net | | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error | |
| CIK | 1274,73 | | 51,2 | 65,86 | 0,23 | 5,91 | 0,83 | |
| SnL | 110,27 | | 13,18 | 5,06 | 0,83 | 8,43 | 0,24 | |
| FeK | 2914,14 | | 35,61 | 29,08 | 0,15 | 24,15 | 0,57 | |
| SJ064 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error | |
| | S K | 1195,23 | 58,94 | 71,2 | 0,24 | 4,94 | 0,96 | |
| | CIK | 50,98 | 4,55 | 4,97 | 1,25 | 5,01 | 0,09 | |
| | SnL | 29,45 | 4,09 | 1,34 | 1,79 | 6,03 | 0,1 | |
| | FeK | 2622,23 | 32,42 | 22,49 | 0,16 | 27,58 | 0,52 | |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error | |
| | S K | 384,35 | 64,7 | 74,54 | 0,42 | 1,99 | 1,07 | |
| | CIK | 25,63 | 8,52 | 8,88 | 1,75 | 2,21 | 0,2 | |
| | SnL | 6,07 | 3,25 | 1,01 | 4,7 | 3,05 | 0,16 | |
| | FeK | 543,85 | 23,53 | 15,57 | 0,37 | 24,91 | 0,39 | |
| | SJ065 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |

| | | | | | | | |
|-------|-------|---------|-------|-------|----------|-------|----------|
| | S K | 14,8 | 0,31 | 0,38 | 2,67 | 4,35 | 0,01 |
| | CIK | 2705,91 | 76,21 | 83,81 | 0,16 | 3,99 | 1,23 |
| | SnL | 14,39 | 1,58 | 0,52 | 2,67 | 3,85 | 0,05 |
| | FeK | 2621,21 | 21,9 | 15,29 | 0,16 | 16,85 | 0,35 |
| SJ066 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 1016,93 | 22,3 | 27,2 | 0,26 | 4,01 | 0,36 |
| | CIK | 1481,72 | 49,55 | 54,65 | 0,21 | 3,91 | 0,8 |
| | SnL | 49,53 | 4,22 | 1,39 | 1,26 | 4,53 | 0,09 |
| | FeK | 3453,18 | 23,93 | 16,75 | 0,14 | 17,27 | 0,39 |
| SJ076 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | CIK | 1324,19 | 50,3 | 62,32 | 0,23 | 3,85 | 0,81 |
| | SnL | 31,09 | 3,41 | 1,26 | 1,69 | 5,23 | 0,08 |
| | FeK | 4303,45 | 46,29 | 36,42 | 0,12 | 17,79 | 0,74 |
| SJ077 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | CIK | 385,73 | 22,46 | 31,99 | 0,42 | 3,39 | 0,37 |
| | SbL | 42,8 | 4,32 | 1,79 | 1,43 | 6,8 | 0,09 |
| | FeK | 4569,65 | 73,22 | 66,21 | 0,12 | 17,39 | 1,18 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | CIK | 712,74 | 53,55 | 66,85 | 0,31 | 3,4 | 0,87 |
| | SbL | 44,29 | 8,53 | 3,1 | 1,39 | 6,28 | 0,18 |
| | FeK | 1699,3 | 37,92 | 30,05 | 0,2 | 30,49 | 0,61 |
| SJ078 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | CIK | 1073,5 | 55,99 | 67,81 | 0,25 | 3,16 | 0,91 |
| | SbL | 29,02 | 3,96 | 1,39 | 1,77 | 5,27 | 0,09 |
| | FeK | 2663,87 | 40,06 | 30,8 | 0,16 | 26,63 | 0,65 |
| SJ082 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 4,74 | 0,21 | 0,29 | 5,35 | 2,45 | 0,01 |
| | CIK | 1009 | 50,17 | 61,6 | 0,26 | 2,45 | 0,81 |
| | SnL | 9,75 | 1,39 | 0,51 | 3,35 | 3,14 | 0,05 |
| | FeK | 3491,67 | 48,23 | 37,6 | 0,14 | 16,41 | 0,78 |
| SJ083 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 71,07 | 3,05 | 4,07 | 1,01 | 2,97 | 0,06 |
| | CIK | 1044,67 | 52,64 | 63,56 | 0,25 | 3,36 | 0,85 |
| | SnL | 26,93 | 3,95 | 1,43 | 1,86 | 5,37 | 0,1 |
| | FeK | 2943,68 | 40,36 | 30,94 | 0,15 | 19,51 | 0,65 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 104,45 | 4,2 | 5,81 | 0,83 | 3,55 | 0,08 |
| | CIK | 996,48 | 46,32 | 57,96 | 0,26 | 4,03 | 0,75 |
| | SnL | 57,98 | 7,31 | 2,73 | 1,17 | 5,6 | 0,15 |
| | FeK | 3339,9 | 42,17 | 33,5 | 0,14 | 18,07 | 0,68 |
| SJ084 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | CIK | 494,66 | 24,01 | 34,16 | 0,37 | 4,73 | 0,4 |
| | SnL | 57,28 | 5,83 | 2,48 | 1,22 | 7,9 | 0,12 |
| | FeK | 5194,2 | 70,15 | 63,36 | 0,11 | 20,26 | 1,13 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | CIK | 487,27 | 42,78 | 55,93 | 0,37 | 3,46 | 0,7 |
| | SnL | 33,19 | 7,78 | 3,04 | 1,63 | 5,45 | 0,18 |
| | FeK | 1947,93 | 49,43 | 41,03 | 0,19 | 27,13 | 0,8 |
| SJ085 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |

| | | | | | | | |
|-------|-------|---------|-------|-------|----------|-------|----------|
| | CIK | 460,05 | 48,49 | 62,39 | 0,38 | 3,21 | 0,8 |
| | SbL | 39,3 | 10,07 | 3,77 | 1,49 | 6,18 | 0,22 |
| | FeK | 1319,83 | 41,44 | 33,84 | 0,23 | 29,48 | 0,67 |
| SJ093 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 669,57 | 39,91 | 57,79 | 0,32 | 3,79 | 0,65 |
| | CIK | 43,02 | 3,72 | 4,87 | 1,37 | 4,37 | 0,08 |
| | SbL | 172,11 | 21,18 | 8,08 | 0,65 | 6,68 | 0,37 |
| | FeK | 2067,49 | 35,19 | 29,26 | 0,18 | 12,2 | 0,57 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 612,65 | 39,53 | 57,38 | 0,33 | 3,17 | 0,65 |
| | CIK | 41,94 | 3,91 | 5,14 | 1,37 | 3,63 | 0,08 |
| | SbL | 160,81 | 21,42 | 8,19 | 0,66 | 5,35 | 0,37 |
| | FeK | 1902,55 | 35,14 | 29,29 | 0,19 | 14,49 | 0,57 |
| SJ094 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 303,55 | 21,56 | 28,38 | 0,47 | 2,7 | 0,36 |
| | CIK | 364,06 | 35,64 | 42,44 | 0,43 | 2,98 | 0,59 |
| | SbL | 41,43 | 7,74 | 2,68 | 1,41 | 4,88 | 0,17 |
| | FeK | 1665,39 | 35,06 | 26,5 | 0,2 | 23,16 | 0,57 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 258,61 | 21,3 | 27,79 | 0,51 | 2,35 | 0,36 |
| | CIK | 326,92 | 37,36 | 44,1 | 0,45 | 2,4 | 0,62 |
| | SbL | 31,95 | 7,08 | 2,43 | 1,63 | 4,38 | 0,16 |
| | FeK | 1396,69 | 34,26 | 25,67 | 0,22 | 31,28 | 0,55 |
| SJ095 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 612,29 | 52,49 | 66,31 | 0,33 | 2,09 | 0,86 |
| | CIK | 62,68 | 9,2 | 10,52 | 1,07 | 2,41 | 0,18 |
| | SbL | 55,93 | 11,75 | 3,91 | 1,18 | 4,76 | 0,23 |
| | FeK | 1129,51 | 26,55 | 19,26 | 0,25 | 24,11 | 0,43 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 846,85 | 45,06 | 59,62 | 0,28 | 3,89 | 0,73 |
| | CIK | 98,39 | 8,23 | 9,85 | 0,86 | 4,27 | 0,15 |
| | SbL | 101,17 | 12,06 | 4,2 | 0,86 | 6,82 | 0,22 |
| | FeK | 2401,55 | 34,64 | 26,32 | 0,17 | 25,95 | 0,56 |
| SJ096 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | CIK | 2677,73 | 64,62 | 75,23 | 0,16 | 4,61 | 1,04 |
| | SbL | 49,51 | 3,45 | 1,17 | 1,28 | 5,54 | 0,07 |
| | FeK | 4517,05 | 31,93 | 23,6 | 0,12 | 15,53 | 0,51 |
| SJ098 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | CIK | 538,39 | 34,27 | 46,21 | 0,36 | 5,97 | 0,56 |
| | K K | 22,91 | 1,49 | 1,83 | 2,28 | 9,07 | 0,04 |
| | SbL | 49,75 | 6,51 | 2,56 | 1,36 | 9,6 | 0,14 |
| | FeK | 3157,21 | 57,73 | 49,41 | 0,15 | 35,39 | 0,93 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | CIK | 432,94 | 46,51 | 59,62 | 0,4 | 4,35 | 0,77 |
| | K K | 12,87 | 1,65 | 1,92 | 3,22 | 6,43 | 0,06 |
| | SbL | 32,85 | 8,44 | 3,15 | 1,72 | 7,59 | 0,2 |
| | FeK | 1360,19 | 43,4 | 35,32 | 0,23 | 38,32 | 0,7 |
| SJ099 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 857,04 | 47,72 | 62,76 | 0,28 | 4,49 | 0,78 |

| | | | | | | | |
|-------|-------|---------|-------|-------|----------|-------|----------|
| | CIK | 49,89 | 4,43 | 5,27 | 1,26 | 4,78 | 0,09 |
| | SnL | 73,51 | 10,43 | 3,71 | 1,03 | 5,85 | 0,2 |
| | FeK | 2566,62 | 37,41 | 28,25 | 0,16 | 11,65 | 0,6 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 1002,06 | 41,95 | 57,37 | 0,26 | 4,75 | 0,68 |
| | CIK | 68,97 | 4,32 | 5,35 | 1,06 | 5,47 | 0,08 |
| | SnL | 117,12 | 11,8 | 4,36 | 0,8 | 7,62 | 0,21 |
| | FeK | 3804,21 | 41,93 | 32,92 | 0,13 | 25,37 | 0,67 |
| SJ100 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 706,39 | 22,65 | 28,12 | 0,31 | 3,57 | 0,37 |
| | CIK | 948,52 | 45,24 | 50,8 | 0,27 | 3,21 | 0,74 |
| | SnL | 41,15 | 4,8 | 1,61 | 1,36 | 3,06 | 0,1 |
| | FeK | 2768,85 | 27,31 | 19,47 | 0,16 | 13,97 | 0,44 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 822,79 | 23,6 | 28,97 | 0,29 | 4,79 | 0,38 |
| | CIK | 1095,42 | 48,41 | 53,73 | 0,25 | 4,44 | 0,79 |
| | SnL | 58,01 | 6,47 | 2,14 | 1,15 | 4,59 | 0,13 |
| | FeK | 2344,72 | 21,52 | 15,17 | 0,17 | 14,44 | 0,35 |
| SJ101 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | CIK | 95,39 | 8,37 | 13,3 | 0,89 | 5,92 | 0,15 |
| | SbL | 81,21 | 10,53 | 4,87 | 1,01 | 9,66 | 0,2 |
| | FeK | 3220,17 | 81,1 | 81,82 | 0,14 | 17,23 | 1,31 |
| SJ102 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 1061,67 | 47,21 | 63,5 | 0,25 | 5,39 | 0,77 |
| | CIK | 96,28 | 6,86 | 8,35 | 0,88 | 6,01 | 0,13 |
| | SnL | 148,81 | 17,88 | 6,5 | 0,7 | 7,85 | 0,31 |
| | FeK | 2234,32 | 28,05 | 21,66 | 0,17 | 27,99 | 0,45 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 687,31 | 50,69 | 65,11 | 0,31 | 2,94 | 0,83 |
| | CIK | 59,69 | 7,36 | 8,55 | 1,11 | 3,31 | 0,14 |
| | SnL | 57,87 | 11,79 | 4,09 | 1,15 | 4,31 | 0,23 |
| | FeK | 1516,04 | 30,17 | 22,25 | 0,21 | 19,87 | 0,49 |
| SJ103 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 1032,07 | 43,65 | 58,53 | 0,26 | 5,13 | 0,71 |
| | CIK | 57,2 | 3,68 | 4,46 | 1,18 | 5,67 | 0,07 |
| | SnL | 85,67 | 8,66 | 3,14 | 0,96 | 7,53 | 0,16 |
| | FeK | 4072,16 | 44,01 | 33,88 | 0,13 | 15,37 | 0,71 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 1091,93 | 46,96 | 61,97 | 0,25 | 5,11 | 0,76 |
| | CIK | 56,75 | 3,85 | 4,6 | 1,19 | 5,71 | 0,08 |
| | SnL | 89,19 | 9,58 | 3,42 | 0,94 | 7,59 | 0,18 |
| | FeK | 3558,98 | 39,61 | 30,02 | 0,14 | 16,85 | 0,64 |
| SJ105 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | CIK | 122,89 | 16,49 | 24,08 | 0,76 | 3,92 | 0,29 |
| | SnL | 11,88 | 2,97 | 1,29 | 3,43 | 6,51 | 0,11 |
| | FeK | 2224,79 | 80,54 | 74,63 | 0,18 | 43,51 | 1,3 |
| SJ106 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 645,68 | 25,25 | 39,72 | 0,32 | 6,03 | 0,41 |
| | CIK | 211,3 | 10,6 | 15,08 | 0,58 | 7,2 | 0,18 |

| | | | | | | | |
|------------|-------|---------|-------|---------|----------|-------|----------|
| | SnL | 287,43 | 26,62 | 11,31 | 0,5 | 9,68 | 0,45 |
| | FeK | 3174,02 | 37,53 | 33,89 | 0,15 | 12,29 | 0,6 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 605,88 | 30,32 | 45,67 | 0,33 | 4,69 | 0,5 |
| | ClK | 193,77 | 13,34 | 18,17 | 0,6 | 5,34 | 0,23 |
| | SnL | 210,73 | 27,42 | 11,15 | 0,58 | 7,19 | 0,47 |
| | FeK | 1869,16 | 28,92 | 25,01 | 0,19 | 21,91 | 0,47 |
| SJ107 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | ClK | 80,11 | 8,01 | 12,25 | 0,96 | 4,27 | 0,15 |
| | SnL | 18,75 | 3,07 | 1,4 | 2,34 | 5,07 | 0,09 |
| | FeK | 3316,63 | 88,92 | 86,34 | 0,14 | 20,27 | 1,43 |
| SJ108 | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 753,8 | 22,65 | 40,58 | 0,3 | 9,01 | 0,37 |
| | ClK | 120,81 | 4,41 | 7,15 | 0,81 | 10,67 | 0,08 |
| | SnL | 619,84 | 41,76 | 20,21 | 0,34 | 13,63 | 0,68 |
| | FeK | 3164,69 | 31,17 | 32,06 | 0,15 | 18,71 | 0,5 |
| | Elem: | Net | Wt% | At% | I-Error% | BG | Wt-Error |
| | S K | 816,31 | 28,21 | 46,53 | 0,29 | 7 | 0,46 |
| | ClK | 100,37 | 4,48 | 6,69 | 0,88 | 8,23 | 0,08 |
| | SnL | 426,66 | 33,84 | 15,08 | 0,41 | 10,8 | 0,56 |
| | FeK | 3117,54 | 33,48 | 31,71 | 0,15 | 16,35 | 0,54 |
| Mess- | kV | 40 | | Live Tm | 150 | | |
| parameter: | uA | 200 | | Reso | 151,4 | | |

Tabelle 16: ICP-OES-Messergebnisse

| Probe | mg/l Fe | mg/l Sb | mg/l Sn | mmol/l Fe | mmol/l Sb | mmol/l Sn | Fe : Sb (1) | Fe : Sn (1) |
|-------|----------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|-------------|-------------|
| SJ001 | 21,9440 | 0,5425 | 0,0760 | 0,3929 | 0,0045 | 0,0006 | 88,18 | 613,71 |
| SJ004 | 3,8816 | 0,1995 | 0,0000 | 0,0695 | 0,0016 | 0,0000 | 42,41 | 0,00 |
| SJ010 | 17,4108 | 0,2350 | 0,0800 | 0,3117 | 0,0019 | 0,0007 | 161,51 | 462,59 |
| SJ011 | 31,5848 | 0,2353 | 0,0670 | 0,5655 | 0,0019 | 0,0006 | 292,58 | 1002,00 |
| SJ013 | 46,4472 | 0,1775 | 0,2060 | 0,8316 | 0,0015 | 0,0017 | 570,44 | 479,24 |
| SJ021 | 70,3544 | 0,1155 | 13,4860 | 1,2597 | 0,0009 | 0,1136 | 1327,87 | 11,09 |
| SJ022 | 142,5192 | 82,3750 | 0,4130 | 2,5518 | 0,6766 | 0,0035 | 3,77 | 733,48 |
| SJ028 | 43,4180 | 0,3180 | 3,8480 | 0,7774 | 0,0026 | 0,0324 | 297,64 | 23,98 |
| SJ035 | 27,7024 | 0,1305 | 7,3050 | 0,4960 | 0,0011 | 0,0615 | 462,76 | 8,06 |
| SJ037 | 56,2608 | 8,7370 | 0,2980 | 1,0074 | 0,0718 | 0,0025 | 14,04 | 401,29 |
| SJ038 | 57,2648 | 61,5520 | 0,3300 | 1,0253 | 0,5056 | 0,0028 | 2,03 | 368,84 |
| SJ048 | 36,7396 | 0,1540 | 1,3410 | 0,6578 | 0,0013 | 0,0113 | 520,07 | 58,23 |
| SJ051 | 38,3164 | 5,0100 | 0,1540 | 0,6861 | 0,0411 | 0,0013 | 16,67 | 528,84 |
| SJ052 | 42,4128 | 5,0625 | 0,2260 | 0,7594 | 0,0416 | 0,0019 | 18,26 | 398,89 |
| SJ053 | 29,8552 | 5,4140 | 0,1220 | 0,5346 | 0,0445 | 0,0010 | 12,02 | 520,14 |
| SJ055 | 74,9632 | 11,1595 | 0,3340 | 1,3422 | 0,0917 | 0,0028 | 14,64 | 477,05 |
| SJ057 | 73,9504 | 15,1895 | 0,3940 | 1,3241 | 0,1248 | 0,0033 | 10,61 | 398,94 |
| SJ060 | 100,9400 | 0,2127 | 10,9000 | 1,8073 | 0,0017 | 0,0918 | 1034,69 | 19,68 |
| SJ061 | 76,8332 | 0,1227 | 5,2220 | 1,3757 | 0,0010 | 0,0440 | 1365,43 | 31,27 |

| | | | | | | | | |
|-------|----------|---------|---------|--------|--------|--------|---------|--------|
| SJ062 | 32,3768 | 0,1535 | 1,5200 | 0,5797 | 0,0013 | 0,0128 | 459,80 | 45,27 |
| SJ063 | 55,1320 | 0,1080 | 12,0340 | 0,9871 | 0,0009 | 0,1014 | 1112,82 | 9,74 |
| SJ064 | 68,4064 | 0,0905 | 3,8410 | 1,2248 | 0,0007 | 0,0324 | 1647,76 | 37,85 |
| SJ065 | 44,5848 | 0,1380 | 2,8680 | 0,7983 | 0,0011 | 0,0242 | 704,29 | 33,04 |
| SJ066 | 9,5860 | 0,0700 | 1,1710 | 0,1716 | 0,0006 | 0,0099 | 298,53 | 17,40 |
| SJ076 | 71,7980 | 0,0767 | 2,4280 | 1,2856 | 0,0006 | 0,0205 | 2041,51 | 62,85 |
| SJ077 | 60,8332 | 5,0950 | 0,2440 | 1,0892 | 0,0418 | 0,0021 | 26,03 | 529,93 |
| SJ078 | 29,6220 | 2,2845 | 0,1180 | 0,5304 | 0,0188 | 0,0010 | 28,27 | 533,58 |
| SJ082 | 91,5152 | 0,2280 | 4,6680 | 1,6386 | 0,0019 | 0,0393 | 874,99 | 41,67 |
| SJ083 | 102,0688 | 0,1320 | 6,3390 | 1,8276 | 0,0011 | 0,0534 | 1685,64 | 34,22 |
| SJ084 | 24,9512 | 0,1213 | 1,7630 | 0,4468 | 0,0010 | 0,0149 | 448,29 | 30,08 |
| SJ085 | 41,8580 | 4,7790 | 0,2140 | 0,7495 | 0,0393 | 0,0018 | 19,09 | 415,75 |
| SJ093 | 62,1740 | 39,0740 | 0,2640 | 1,1132 | 0,3209 | 0,0022 | 3,47 | 500,57 |
| SJ094 | 91,1496 | 11,2730 | 0,4520 | 1,6320 | 0,0926 | 0,0038 | 17,63 | 428,63 |
| SJ095 | 33,1152 | 7,5295 | 0,0710 | 0,5929 | 0,0618 | 0,0006 | 9,59 | 991,36 |
| SJ096 | 91,3536 | 7,1100 | 0,4480 | 1,6357 | 0,0584 | 0,0038 | 28,01 | 433,42 |
| SJ098 | 24,2372 | 2,0130 | 0,1160 | 0,4340 | 0,0165 | 0,0010 | 26,25 | 444,11 |
| SJ099 | 41,2644 | 0,2787 | 6,2910 | 0,7388 | 0,0023 | 0,0530 | 322,80 | 13,94 |
| SJ100 | 81,9240 | 0,0700 | 22,5470 | 1,4669 | 0,0006 | 0,1899 | 2551,28 | 7,72 |
| SJ101 | 53,8752 | 3,5205 | 0,2640 | 0,9646 | 0,0289 | 0,0022 | 33,36 | 433,76 |
| SJ102 | 30,2572 | 0,6305 | 5,3740 | 0,5418 | 0,0052 | 0,0453 | 104,61 | 11,97 |
| SJ103 | 34,7260 | 0,2415 | 5,8040 | 0,6218 | 0,0020 | 0,0489 | 313,46 | 12,72 |
| SJ105 | 1,6064 | 0,1250 | 0,0380 | 0,0288 | 0,0010 | 0,0003 | 28,01 | 89,85 |
| SJ106 | 27,7396 | 0,1265 | 15,6570 | 0,4967 | 0,0010 | 0,1319 | 478,03 | 3,77 |
| SJ107 | 46,6784 | 0,1007 | 0,6220 | 0,8358 | 0,0008 | 0,0052 | 1010,83 | 159,51 |
| SJ108 | 26,8220 | 0,0870 | 26,6450 | 0,4803 | 0,0007 | 0,2245 | 672,07 | 2,14 |

4.2.5 XRD-Pulverdiffraktometrie

Zur Bestimmung von Strukturen ist die XRD eine ausgezeichnete Methode.

Im Falle von Einkristallen ist eine verhältnismäßig leichte Analyse und daraus resultierende Strukturaufklärung von unbekanntem Substanzen möglich.

Liegen dagegen amorphe Proben vor, das im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich der Fall ist, ist eine Untersuchung des molekularen Aufbaus ebenfalls gut möglich.

Allerdings sollte es bereits eine gute Vorstellung im Vorfeld geben, welche Geometrien und Symmetrien die jeweiligen Stoffe einnehmen, um einen möglichst exakten Aufbau aus den Messdaten zu ermitteln. Da dies nicht der Fall ist und der Aufbau sich dazu noch auf Grund seines asymmetrischen organischen Anteils als sehr komplex erweist, werden die Messergebnisse hier vor allem dafür verwendet, die Proben und deren Reflexe untereinander zu vergleichen und Ähnlichkeiten an entsprechender Stelle aufzuzeigen bzw. auszuschließen. Die entsprechenden Diffraktogramme sind im Anhang aufgeführt und auf die Gemeinsamkeiten wird zusammenfassend in Kapitel 5.2 eingegangen. Die Messungen wurden mit einem *Stadi P Transmissionspulverdiffraktometer* der Firma *Stoe* mit einer Cu-Röntgenröhre und einem Ge(111)-Monochromator (Wellenlänge 1,54059 Å, Cu-K_{alpha}1-Strahlung) sowie einem linearen positionsempfindlichen Detektor durchgeführt.

5. Ergebnisdiskussion

5.1 Messergebnisse zu den elektronischen und magnetischen Eigenschaften

Die ESR-Messungen weisen bei einigen Proben durch die Verschiebung des g -Faktors und der Signalflächen der Proben bei unterschiedlichen Temperaturen auf Spinübergänge hin. Zum Nachweis und zur genaueren Untersuchung dieser Übergänge dienen sowohl die magnetischen Messungen am SQUID als auch die Mößbauer-Spektroskopie. Fasst man die Ergebnisse dieser drei unterschiedlichen Messmethoden zusammen, erhält man eine Aussage zu jeder entsprechend untersuchten Probe bezüglich ihres Schaltverhaltens. Zur Übersicht dient Tabelle 17, in der die Verbindungen nach ihren Schalteigenschaften geordnet sind. Die Unterteilung unterscheidet zwischen Verbindungen, die einen prozentual großen Schalteffekt aufweisen (intensive Schalter, $> 50\%$), Verbindungen mit einem prozentual weniger ausgeprägten Schalteffekt (partielle Schalter, $< 50\%$) und Verbindungen, die keinen Schalteffekt aufweisen. Diese prozentuale Einteilung ergibt sich aus den Mößbauer-Daten.

Intensive Schalter zeichnen sich in diesem Zusammenhang dadurch aus, dass bei Raumtemperatur kein Low-Spin-Zustand, bzw. im Fall von SJ099 dieser lediglich bei 12,2 %, vorliegt, während bei einer Temperatur von 78 K fast ausschließlich ein Low-Spin-Zustand vorzufinden ist. Außerdem weisen einige der dazu gehörigen Proben, u.a. SJ099, nicht nur ein Abfallen der Geraden in den SQUID-Auswertungen auf, sondern zeigen einen Sprung mit anschließend veränderter Steigung (abrupter Spinübergang [6]), was in Verbindung mit den anderen Messmethoden auf einen Schaltvorgang intensiven Ausmaßes hinweist.

Partielle Schalter zeichnen sich in diesem Zusammenhang dadurch aus, dass in den SQUID-Auswertungen ein eindeutiges Abfallen der Geraden zu einer Kurve hin festgestellt werden kann (gradueller Spinübergang [6]). Zusätzlich liegt in den Mößbauer-Messungen sowohl bei Raum- als auch bei Tieftemperatur bei den entsprechenden Verbindungen mindestens ein High- und ein Low-Spin-Zustand vor, deren Verhältnis sich beim Abkühlen zu Gunsten des Low-Spin-Zustands verschiebt.

Die Proben, die weder bei der ESR- noch bei der Mößbauer-Spektroskopie oder den magnetischen Messungen nennenswerte Veränderungen ihres Verhaltens

bezüglich eines Schalteffekts bei Temperaturänderungen aufweisen, sind in Tabelle 17 entsprechend als „kein Schalter“ eingestuft.

Zudem gibt es noch einige wenige Proben, deren Untersuchung noch nicht gänzlich abgeschlossen ist, weswegen noch keine endgültige Klassifizierung vorliegt. Eine Tendenz bezüglich ihres Schaltverhaltens kann auf Grund der bereits bestehenden Messungen zwar getroffen werden, allerdings fehlen in allen Fällen aus zeitlichen und logistischen Gründen noch die entscheidenden Messungen der Mößbauer-Spektroskopie, deren Ergebnisse für eine endgültige Einstufung unerlässlich sind.

Tabelle 17: Schaltverhalten der untersuchten Substanzen (Temperaturbereich 300 - 78 K)

| Intensiv | Partiell | kein Schalter | keine Aussage (Tendenz) | |
|-----------------|-----------------|----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| SJ010 | SJ021 | SJ011 | SJ095 | SJ012 (kein Schalter) |
| SJ053 | SJ022 | SJ035 | SJ096 | SJ013 (Schalter) |
| SJ055 | SJ028 | SJ036 | SJ101 | SJ038 (Schalter) |
| SJ057 | SJ037 | SJ048 | SJ102 | SJ056 (kein Schalter) |
| SJ061 | SJ060 | SJ051 | SJ103 | SJ097 (keine Tendenz) |
| SJ064 | SJ077 | SJ052 | SJ105 | SJ106 (kein Schalter) |
| SJ066 | SJ084 | SJ062 | SJ107 | |
| SJ092 | SJ085 | SJ063 | SJ108 | |
| SJ093 | SJ098 | SJ065 | SJ200 | |
| SJ099 | | SJ076 | SJ201 | |
| SJ100 | | SJ078 | SJ202 | |
| | | SJ082 | SJ203 | |
| | | SJ083 | SJ204 | |
| | | SJ094 | SJ205 | |

Vergleicht man nun Tabelle 17 mit den Produkttabellen 7 und 8, so werden Muster ersichtlich, welche Precursor-Brückenligand-Kombination einen Schalteffekt begünstigt.

Die Wahl des Zentralatoms spielt in dieser Arbeit offensichtlich nur eine untergeordnete Rolle, da bei genauerer Betrachtung der Tendenzen kein nennenswerter Einfluss von der Wahl zwischen Zinn und Antimon ausgeht. Da sich beide Atome sowohl in Größe, molekularem Gewicht, Elektronegativität und Elektronenkonfiguration sehr ähneln, ist davon auszugehen, dass dies der Grund dafür ist, wengleich auch bedingt durch die unterschiedlichen Ladungen und ein unterschiedliches Koordinationsverhalten eine differente Anzahl an Liganden und somit auch ein ungleicher Gesamtspin für die entsprechenden multinuklearen Verbindungen zu erwarten ist.

Bei der Wahl der Precursor in Kombination mit den Brückenliganden zeigen sich folgende Tendenzen: Cyanid-verbrückte unsubstituierte Precursor neigen zu partiellem Schaltverhalten, ebenso wie die cyanid-verbrückten 3-Methyl-substituierten Precursor. Sind die 3-Methyl-substituierten Precursor allerdings rhodanid-verbrückt, neigen sie zu intensivem Schaltverhalten, sowie sämtliche rhodanid-verbrückten Verbindungen mit 3-Ethoxy- und 5-Chlor-substituierten Precursoren.

Auf Grund dieser Ähnlichkeiten und dem geringen Einfluss der Zentralatome auf das Schaltverhalten kann zunächst nicht ausgeschlossen werden, dass keine Verbrückung stattfindet, sondern lediglich die Precursor mit Cyanid bzw. Rhodanid mononuklearen Komplex bilden. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Strukturaufklärung aufgegriffen und miteinander verglichen und auch die in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse werden mit einbezogen, um zu zeigen, ob multinukleare Komplexe mit unterschiedlichem Schaltverhalten vorliegen.

5.2 Messergebnisse der Strukturaufklärung

Für eine endgültige und exakte Strukturaufklärung wäre eine Einkristall-Röntgendiffraktometrie erforderlich. Da es bisher nicht gelungen ist, aus den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Substanzen Einkristalle zu erhalten, ist in dieser Arbeit keine vollständige Aufklärung der Struktur möglich. Vielmehr wird Bezug auf den letzten Abschnitt des Kapitels 5.1 genommen, um mit Hilfe der Daten aus den unterschiedlichen Messmethoden festzustellen, ob tatsächlich eine Verbrückung zwischen Zentralatom und Precursor vorliegt und sich somit multinukleare Komplexe gebildet haben, oder ob sich der jeweilige Precursor lediglich mit den Brückenliganden zu mononuklearen Komplexen verbunden hat.

ESI-/EI-MS: Die ESI- und EI-MS zeigt, dass die Precursor in den Verbindungen bezüglich ihrer Zusammensetzungen so vorliegen, wie es zu erwarten ist. Die ESI-MS zeigt darüber hinaus bei diversen Proben eine Vielzahl von signifikanten Signalen in einem Bereich des Masse/Ladungs-Verhältnisses, die weit über denen der jeweiligen mononuklearen Verbindungen liegen.

IR: Die über IR-Spektroskopie ermittelten Schwingungsbanden der $C\equiv N$ -Valenzschwingung der Cyanide und Rhodanide liefern erste Hinweise auf mono- bzw. multinukleare Komplexe, je nachdem ob sich deren Schwingungswellenzahlen bei nur im Zentralatom unterscheidbaren Verbindungen ähneln bzw. gleichen oder nicht.

μ -RFA/ICP-OES: Die μ -RFA und ICP-OES zeigt Massenverhältnisse zwischen Eisen als Zentralatom des Precursors und Zinn bzw. Antimon als Zentralatom der multinuklearen Verbindung. Auf Grund der in Kapitel 4.2.4 beschriebenen Problematik bezüglich der Genauigkeit der Messwerte ist eine abschließende Aussage über die Zusammensetzung nicht möglich. Die Messwerte sind daher als Richtwerte anzusehen. Bei einigen Substanzen liegt ein derart geringer Zinn- bzw. Antimon-Anteil vor, so dass in diesen Fällen nicht von einer multinuklearen Verbindung mit Zinn oder Antimon als Zentralatom ausgegangen werden kann. Bei anderen Substanzen hingegen ist wegen des relativ hohen Anteils von jeweils einer der zwei Atomsorten aufgrund des Syntheseweges (vgl. Kapitel 3.1)

nicht von einer Verunreinigung ihrerseits, sondern von einer Verknüpfung mit den entsprechenden Precursoren über Cyanid oder Rhodanid auszugehen. Eine exakte Angabe der Zusammensetzung ist allerdings, wie oben bereits erwähnt, nicht möglich.

Die Ergebnisse von IR-Spektroskopie, μ -RFA und ICP-OES sind in Tabelle 18 derart zusammengefasst, dass die Verbindungen mit gleichem Precursor und gleichem Brückenliganden nebeneinander stehen, so dass die IR-Schwingungsbanden der C \equiv N-Valenzschwingung der Cyanide bzw. Rhodanide direkt vergleichbar sind. Die Angaben der μ -RFA und ICP-OES in Tabelle 18 beziehen sich auf die Atomverhältnisse von Zinn bzw. Antimon zu Eisen, wobei die Werte die Anzahl an Eisenatomen auf jeweils ein Zinn- oder Antimonatom im Mittel darstellen. Mehrere Angaben bei der μ -RFA resultieren aus den unterschiedlichen Messungen mit derart verschiedenen Ergebnissen, dass eine Mittelung die Aussagekraft der Ergebnisse noch weiter relativieren würde (siehe z.B. SJ028). Mögliche Ursachen für die z.T. stark abweichenden Werte sind in Kapitel 4.2.4 aufgeführt, ebenso wie die Gründe, weshalb die Daten sowohl aus der μ -RFA als auch aus der ICP-OES nur als Anhaltspunkte anzusehen sind.

Tabelle 18: Messdaten der IR-Spektroskopie, μ -RFA und ICP-OES

| Probe | IR-Bande (cm ⁻¹) | μ -RFA (Sn/Fe-Verhältnis) | μ -RFA (Sb/Fe-Verhältnis) | ICP (Sn/Fe-Verhältnis) | ICP (Sb/Fe-Verhältnis) | Precursor |
|-------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------|------------------------|-------------|
| SJ021 | 2134,0 | 28,3 / 17,7 | --- | 11,09 | --- | Sal-H/CN |
| SJ022 | 2196,0/2137,2 | --- | 2,5 | --- | 3,77 | Sal-H/CN |
| SJ028 | 2140,0 | 100,3 / 2,7 / 3,0 / 7,9 | --- | 23,98 | --- | Sal-H/CN |
| SJ037 | 2110,0/2049,9 | --- | 26,7 / 5,9 / 16,0 | --- | 14,04 | Sal-H/CN |
| SJ011 | 2042,5 | --- | --- | --- | --- | Sal-H/SCN |
| SJ035 | 2041,3 | 4,5 / 11,8 / 3,8 | --- | 8,06 | --- | Sal-H/SCN |
| SJ036 | 2041,5 | --- | --- | --- | --- | Sal-H/SCN |
| SJ038 | 2041,4 | --- | 7,6 | --- | 2,03 | Sal-H/SCN |
| SJ048 | 2041,6 | 47,1 | --- | 58,23 | --- | Sal-H/SCN |
| SJ012 | 2113,9 | --- | --- | --- | --- | Sal-3Me/CN |
| SJ060 | 2139,2 | 16,8 / 26,2 / 20,4 | --- | 19,68 | --- | Sal-3Me/CN |
| SJ078 | 2141,8 | --- | 22,2 | --- | 28,27 | Sal-3Me/CN |
| SJ098 | 2139,6/2118,0 | --- | 19,3 / 11,2 | --- | 26,25 | Sal-3Me/CN |
| SJ055 | 2075,6 | --- | 11,7 / 5,1 | --- | 14,64 | Sal-3Me/SCN |
| SJ061 | 2104,1/2069,5 | 11,2 / 11,7 | --- | 31,27 | --- | Sal-3Me/SCN |
| SJ094 | 2075,7 | --- | 9,9 / 10,6 | --- | 17,63 | Sal-3Me/SCN |
| SJ102 | 2076,3 | 3,3 / 5,4 | --- | 11,97 | --- | Sal-3Me/SCN |
| SJ076 | 2145,3 | 28,9 | --- | 62,85 | --- | Sal-3MeO/CN |

| | | | | | | |
|-------|---------------|-------------|------------|--------|-------|--------------|
| SJ077 | 2117,6 | --- | 37,0 / 9,7 | --- | 26,03 | Sal-3MeO/CN |
| SJ101 | 2117,6 | --- | 16,8 | --- | 33,36 | Sal-3MeO/CN |
| SJ051 | 2047,1 | --- | 7,2 / 7,2 | --- | 16,67 | Sal-3MeO/SCN |
| SJ062 | 2047,6 | 23,4 | --- | 45,27 | --- | Sal-3MeO/SCN |
| SJ095 | 2047,2 | --- | 4,9 / 6,3 | --- | 9,59 | Sal-3MeO/SCN |
| SJ103 | 2047,3 | 10,8 / 8,8 | --- | 12,72 | --- | Sal-3MeO/SCN |
| SJ082 | 2056,1/2137,7 | 73,7 | --- | 41,67 | --- | Sal-3Et/CN |
| SJ083 | 2067,0 | 21,6 / 12,3 | --- | 34,22 | --- | Sal-3Et/SCN |
| SJ056 | 2061,2 | --- | 8,1 / 4,2 | --- | --- | Sal-3EtO/CN |
| SJ063 | 2056,6 | 7,2 / 5,7 | --- | 9,74 | --- | Sal-3EtO/CN |
| SJ097 | 2076,0 | --- | --- | --- | --- | Sal-3EtO/CN |
| SJ010 | 2061,8 | --- | --- | --- | --- | Sal-3EtO/SCN |
| SJ057 | 2060,4 | --- | 10,2 / 5,8 | --- | 10,61 | Sal-3EtO/SCN |
| SJ064 | 2051,1 | 16,8 / 15,4 | --- | 37,85 | --- | Sal-3EtO/SCN |
| SJ093 | 2060,6 | --- | 3,6 / 3,6 | --- | 3,47 | Sal-3EtO/SCN |
| SJ099 | 2060,2 | 7,6 / 7,6 | --- | 13,94 | --- | Sal-3EtO/SCN |
| SJ084 | 2139,0 | 25,5 / 13,5 | --- | 30,08 | --- | Sal-5Me/CN |
| SJ085 | 2136,2 | --- | 9,0 | --- | 19,09 | Sal-5Me/CN |
| SJ003 | 2112,4 | --- | --- | --- | --- | Sal-5Et/CN |
| SJ107 | --- | 61,7 | --- | 159,51 | --- | Sal-5Et/CN |
| SJ001 | 2060,8 | --- | --- | --- | --- | Sal-5Et/SCN |
| SJ106 | 2061,0 | 3,0 / 2,2 | --- | 3,77 | --- | Sal-5Et/SCN |
| SJ052 | --- | --- | 9,6 | --- | 18,26 | Sal-5Cl/CN |
| SJ065 | 2072,1 | 29,4 | --- | 33,04 | --- | Sal-5Cl/CN |
| SJ096 | 2119,6 | --- | 20,2 | --- | 28,01 | Sal-5Cl/CN |
| SJ013 | 2102,3/2069,5 | --- | --- | --- | --- | Sal-5Cl/SCN |
| SJ053 | 2101,3/2069,2 | --- | 5,9 / 7,0 | --- | 12,02 | Sal-5Cl/SCN |
| SJ066 | 2101,8/2069,1 | 12,1 | --- | 17,4 | --- | Sal-5Cl/SCN |
| SJ092 | 2101,4/2068,3 | | --- | --- | --- | Sal-5Cl/SCN |
| SJ100 | 2101,4/2066,2 | 12,1 / 7,1 | | 7,72 | | Sal-5Cl/SCN |
| SJ002 | 2120,6 | --- | --- | --- | --- | Sal-5NO2/CN |
| SJ105 | 2195,8 | 57,9 | --- | 89,85 | 28,01 | Sal-5NO2/CN |
| SJ004 | 2043,2 | --- | --- | --- | --- | Sal-5NO2/SCN |
| SJ108 | 2044,6 | 1,6 / 2,1 | --- | 2,14 | --- | Sal-5NO2/SCN |

Bei Betrachtung der $C\equiv N$ -Valenzschwingungsbanden von Verbindungen mit gleichem Precursor und gleichen Brückenliganden werden Gemeinsamkeiten wie auch Unterschiede ersichtlich. Die durch die μ -RFA und ICP ermittelten Atomverhältnisse gehen teilweise weit auseinander. Auf die Gründe und Folgen wurde bereits im Rahmen dieser Arbeit (vgl. Kapitel 4.2.4) eingegangen.

XRD: Abschließend werden die Messergebnisse der Röntgen-Pulverdiffraktometrie von sich ähnelnden Verbindungen miteinander verglichen, um über die verschiedenen 2θ -Winkel Unterschiede und Gemeinsamkeiten aufzuzeigen. Durch Vergleich der in Tabelle 18 dargestellten Werte und den daraus gewonnenen Erkenntnissen mit den XRD-Pulverdiffraktogrammen, welche im Anhang abgebildet sind, lassen sich weiterführende Aussagen treffen, auf die im folgenden Text eingegangen wird:

CN-Brückenliganden: Zunächst werden die cyanidverbrückten Verbindungen zusammenfassend betrachtet: Ihre XRD-Messungen zeigen bei gleichen Precursoren stets voneinander abweichende Diffraktogramme. Zwar stimmen diverse 2θ -Winkel auf Grund der Verwendung gleicher Precursor überein, dennoch treten stets auch Reflexe mit ausgeprägter Intensität auf, bei denen es zu keiner Übereinstimmung untereinander kommt. Eine Ausnahme sind hier lediglich die **5-Chlor**-substituierten Precursor, deren Pulverdiffraktogramme sich derart ähneln, dass hier trotz voneinander abweichenden $C\equiv N$ -Valenzschwingungsbanden bei den entsprechenden Proben von ein und derselben Verbindung ausgegangen werden kann. Das bedeutet, dass hier mit hoher Wahrscheinlichkeit lediglich der mononukleare Komplex mit Eisen als Zentralatom vorliegt, der an der sechsten Koordinationsstelle mit Cyanid an Stelle von Chlor verbunden ist. Ein möglicher Grund für die fehlende Verbrückung zu einer multinuklearen Verbindung könnte die sterische Hinderung sein, verursacht durch die im Vergleich zu den übrigen Substituenten relativ großen Chloratome (vgl. **5**, Abb. 27: X=H, Y=Cl).

Dies trifft auf die anderen cyanidverbrückten Verbindungen nicht zu. Resultierend aus den Vergleichen und unter Einbeziehung der übrigen Strukturmessdaten aus Kapitel 4.2 sowie den Curie-Konstanten aus den magnetischen Messungen wird ersichtlich, dass wahrscheinlich multinukleare Komplexe mit Zinn bzw. Antimon als Zentralatome verbrückt über Cyanide mit mononuklearen Komplexen mit Eisen als Zentralatomen (Precursor) vorliegen. Lediglich die exakten Strukturen sind noch zu klären, wobei hier vorrangig die Verbindungen stehen, bei denen thermisch induzierte Spinübergänge vorliegen, also die Proben SJ021, SJ022, SJ028, SJ037, SJ060, SJ077, SJ084, SJ085 und SJ098. Alle diese Substanzen weisen thermisch induzierte Spinübergänge auf und bestehen sowohl aus **unsubstituierten, 3-Methyl-** oder **5-Methyl-**substituierten Precursoren.

SCN-Brückenliganden: Im weiteren Verlauf wird auf die SCN-Brückenliganden eingegangen: Die Substanzen mit dem [2,3/H/Sal-H/Fe]-Precursor werden der Einfachheit halber als Sal-H-Verbindungen bezeichnet. Die übrigen Substanzen mit anderen Precursoren werden analog betitelt.

Bei den **Sal-H**, **Sal-3MeO**- und **Sal-3EtO**-Verbindungen gleichen sich sowohl deren Diffraktogramme als auch deren Schwingungswellenzahlen dermaßen, dass hier lediglich von mononuklearen Komplexen mit Eisen und Thiocyanat auszugehen ist. Diese Aussage hat insbesondere für die **Sal-3EtO**-Proben viel Gewicht, da hier sämtliche Messungen intensive Spinübergänge zeigen, was zur Folge hat, dass es sich lediglich um dieselbe Substanz handelt. Ähnlich verhält es sich bei den **Sal-5Cl**-Verbindungen, die ebenfalls intensive Spinübergänge aufweisen. Allerdings kann hier aufgrund noch ausstehender Messungen keine endgültige Aussage getroffen werden. Sowohl die Schwingungswellenzahlen als auch die Diffraktogramme der Proben SJ013, SJ066 und SJ100 sind nahezu identisch, mit einer Ausnahme: So tritt bei SJ013 bei einem 2θ -Winkel von $6,4^\circ$ ein eindeutiger Reflex auf, der bei den anderen zwei Substanzen fehlt. Ursache könnte eine salzartige Verunreinigung sein. Da diese Abweichung aber lediglich bei dieser Probe auftritt und signifikant in Erscheinung tritt, ist eher von einem differenten molekularen Aufbau zu den Verbindungen SJ066 und SJ100 auszugehen. Bei den Proben SJ066 und SJ100 scheint es sich aufgrund der Messdaten um identische Substanzen zu handeln, das zu erwarten ist, da es sich in beiden Fällen um einen multinuklearen Zinn(IV)-Komplex, so dieser denn vorliegt, handelt, welcher mit unterschiedlichen Ausgangskemikalien (Zinn(II)- bzw. Zinn(IV)-chlorid) synthetisiert wurde. Die Mößbauerdaten von SJ066 und SJ100 (Zinn-Verbindungen) gleichen sich, genau wie die entsprechenden Daten von SJ053 und SJ092 (Antimon-Verbindungen), das wegen des jeweils gleichen Precursors (Sal-5Cl) nicht überraschend ist, aber die Zinn- bzw. Antimon-Verbindungen im Vergleich zueinander zeigen ein differentes Verhalten in der Mößbauer-Spektroskopie. Um eine endgültige Aussage treffen zu können, müsste ein Vergleich mit den Daten von SJ053 und SJ092 erfolgen. Da von diesen Verbindungen allerdings aus logistischen Gründen noch keine Pulverdiffraktogramme vorliegen, ist eine abschließende Aussage noch nicht möglich.

Die **Sal-3Me**- und **Sal-5Et**-Verbindungen wiederum zeigen derartige Unterschiede in ihren Messdaten, dass in diesen Fällen von multinuklearen

Komplexen auszugehen ist. Insbesondere für SJ055 und SJ061 ist dies eine gewichtige Aussage, da beide Substanzen intensive Spinübergänge zeigen. Da SJ094 und SJ102 überhaupt keine derartigen Übergänge aufweisen und deren übrige Messwerte sich ebenfalls weitestgehend voneinander unterscheiden, ist hier von vier gänzlich unterschiedlichen Substanzen auszugehen, deren Aufbau und Struktur noch zu klären ist.

Für die **Sal-3Et**-Verbindung (SJ083) liegen nicht genügend Vergleichsdaten vor, um eine endgültige Aussage bezüglich eines mono- oder multinuklearen Komplexes treffen zu können. Beim Vergleich der Messwerte mit denen der **Sal-3Me**- bzw. **Sal-5Et**-Verbindungen ist die Bildung eines multinuklearen Komplexes wahrscheinlich.

Ähnlich verhält es sich mit den **Sal-5NO₂**-Verbindungen, von denen ebenfalls nicht genügend Vergleichsdaten vorliegen. Da hier auch keine Analogien zu anderen Proben bestehen, kann an dieser Stelle keine abschließende Aussage über diesen Verbindungstyp getroffen werden. Da es sich aber um Substanzen handelt, die keinen Spinübergang aufzeigen, ist eine Strukturaufklärung in diesem Fall von geringerem Interesse als bei den Proben mit einem nachgewiesenen thermisch induzierten Spinübergang.

Ergebnis: Die Resultate der Messungen zeigen, dass Cyanide bessere Brückenliganden darstellen als Rhodanide, das eine Folge ihrer unterschiedlichen Bindungseigenschaften ist. Diese Eigenschaften finden sich bereits in der spektrochemischen Reihe wieder, in der Cyanid als eine stärkere Lewis-Base im Vergleich zu Thiocyanat bzw. Isothiocyanat aufgeführt wird. Dennoch sind Synthesen mit Rhodanid als Ligand sinnvoll, da gerade in diesen Fällen, beispielsweise hinsichtlich der Sal-3EtO- oder die Sal-5Cl-Verbindungen, sehr intensive thermisch induzierte Spinübergänge auftreten. Die in diesem Kapitel zusammengefassten Analysen zeigen, dass eine Vielzahl von multinuklearen Komplexen im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurde. Des Weiteren wurden diverse mononukleare Komplexe hergestellt, die zwar über einen geringen Gesamtspin verfügen, aber dennoch auf Grund ihrer elektronischen Zustandsänderungen bei unterschiedlichen Temperaturen von großem Interesse für weitere Forschungen sind.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit beruht auf der Herstellung von multinuklearen Komplexen. Diese wurden auf ihr Spincrossover-Verhalten hin untersucht, um festzustellen, ob sie als Molekulare Schalter fungieren können. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf den molekularen Modifikationen und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften der Moleküle als Ganzes. Folgende Variationen wurden durchgeführt:

- Zentralatome (Zinn/Antimon),
- Brückenliganden (Cyanid/Rhodanid),
- Substituenten der Precursor (Salicylaldehydderivate).

Zentralatome: Bezüglich der Zentralatome wird nach den Auswertungen folgende Erkenntnis ersichtlich: Sowohl Zinn als auch Antimon sind als Zentren von multinuklearen Verbindungen geeignet. Das Schaltverhalten der Komplexe ist dabei weitestgehend unabhängig von der Wahl des Elements und ist auf deren Ähnlichkeiten zurückzuführen: Beide Atome befinden sich in der fünften Periode des Periodensystems direkt nebeneinander und sind Hauptgruppenmetalle, so dass sowohl ihre Größe als auch ihr Molekulargewicht sich nur minimal unterscheiden. Entscheidender sind die verschiedenen Oxidationsstufen und Koordinationszahlen von Zinn und Antimon, da mit einer höheren Ladung eine größere Koordinationszahl wahrscheinlicher wird, weil lediglich die p- und s-Orbitale an den Bindungen beteiligt sind. Eine größere Koordinationszahl bedeutet mehr Liganden und damit auch einen höheren Gesamtspin, wodurch die Signalstärke beim Auslesen der Spinzustände erhöht wird.

Die Mößbauer-Spektren der Messungen an den Zinnkernen zeigen, dass die Komplexe um ihr Zentrum nahezu kugelsymmetrisch aufgebaut sind. Lediglich beim Abkühlen treten teilweise leichte Verzerrungen auf. Da der Aufbau der Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit nicht gänzlich geklärt werden konnte, ist dieser Aspekt für die weitere Forschung an diesen Komplexen sehr hilfreich, da er die Zahl der möglichen räumlichen Anordnungen eingrenzt. Von Antimon liegen diesbezüglich noch keine Messergebnisse vor, so dass hier noch Nachholbedarf besteht. Grund dafür ist das Fehlen einer für Antimon geeigneten Strahlungsquelle für die Mößbauer-Spektroskopie.

Brückenliganden: In dieser Arbeit verbrücken Cyanide besser als Rhodanide und sind damit besser zur Herstellung multinuklearer Verbindungen geeignet. Im Gegenzug beinhalten die Komplexe, die die größten Schalteffekte aufweisen, Rhodanide. Allerdings zeigen die Messdaten, dass es sich in diesen Fällen meist um mononukleare Verbindungen handelt und keine Verbrückung zu multinuklearen Komplexen stattgefunden hat. Da aber auch multinukleare Komplexsysteme mit Rhodanid vorliegen, ist eine Verwendung als Brückenligand möglich, wenn auch nicht in dem Ausmaß wie mit Cyanid. Zur weiteren Analyse ist es notwendig, die Salicylaldehydderivate der Precursor nicht mehr getrennt von den Brückenliganden, sondern in Kombination dazu zu betrachten.

Substituenten der Precursor: Die Precursor beinhalten organische Modifikationen der Liganden an den Salicylringen in der C₃- bzw. C₅-Position neben unsubstituierten Ringen. Die Variationen beinhalten funktionelle Gruppen mit erhöhtem Platzbedarf und elektronenziehenden Eigenschaften wie Nitro- oder Chlorsubstituenten sowie Gruppen mit geringem Platzbedarf und die Elektronendichte erhöhenden Eigenschaften. Dabei kann Folgendes festgestellt werden:

Sämtliche **Sal-5NO₂**- oder **Sal-3MeO**-substituierten Verbindungen zeigen keine Schalteffekte, wobei die Verwendung unterschiedlicher Brückenliganden keine Rolle spielt.

Anders verhält es sich bei den **Sal-5Cl**- und **Sal-3EtO**-substituierten Komplexen: Alle Cyanid-gebrückten zeigen keinen Schalteffekt, während die Rhodanid-gebrückten nahezu perfekte Schalter von fast reinem High-Spin- zu fast reinem Low-Spin-Zustand bei Temperaturerniedrigung (78 K) darstellen. Allerdings liegen in diesem Fall keine multinuklearen sondern lediglich mononukleare Verbindungen vor. Da diese Substituenten die Elektronendichte des Gesamtsystems erniedrigen, wird sie auch an den Brückenliganden erniedrigt, wodurch die ohnehin schwache Bindung des Schwefels zu Zinn bzw. Antimon [18, 21-22] noch weiter geschwächt wird und es zu keiner Verbrückung kommt. Die Cyanidbindungen hingegen sind sehr stabil, weshalb über die Cyanidbrücken multinukleare Komplexe gebildet werden. Dabei liegen High-Spin-Systeme vor, die auf Grund der Besetzung der antibindenden Orbitale größere Längenbindungen aufweisen als im Low-Spin-Zustand. Ein Spincrossover würde hier bedeuten, dass sämtliche d-Elektronen des Eisens in den t_{2g}-Orbitalen vorlägen, das eine Verkürzung der Bindungslängen zur

Folge hätte. Da aber die Substituenten einen erhöhten räumlichen Platzbedarf aufweisen, ist ein derartiger Übergang offenbar nicht möglich, weshalb die Cyanid-gebrückten Systeme mit Chlor- oder Ethoxy-substituierten Salicylaldehydderivaten keinen Spincrossover zeigen.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei den **Sal-3Et**- und **Sal-5Et**-Derivaten, die ebenfalls einen erhöhten Platzbedarf aufweisen. Dies spielt bei Rhodanid-gebrückten Verbindungen wegen der größeren Abstände der Precursor zueinander vermutlich eine untergeordnete Rolle, dennoch ist bei diesen Substituenten kein Schalteffekt zu beobachten. Die Ursache hierfür liegt vermutlich darin, dass die Ethyl-Gruppen die Elektronendichte des Gesamtsystems deutlich erhöhen. Dies führt zu einer geringeren Ligandenfeldaufspaltung, weshalb das System nur im High-Spin-Zustand vorzufinden ist und ein Übergang in den Low-Spin-Zustand unter den gegebenen Bedingungen nicht stattfindet.

Die **Sal-3Me**- und **Sal-5Me**-substituierten Verbindungen zeigen im Gegensatz dazu ein gänzlich anderes Verhalten. Der Platzbedarf ist hier geringer als bei den entsprechenden Ethyl-Verbindungen und die Erhöhung der Elektronendichte sowie die damit verbundene Verringerung der Ligandenfeldaufspaltung fallen geringer aus. Bei der Verwendung von Cyaniden als Brücken zeigen sich eindeutig Schalteffekte, wenn diese auch nur mäßig ausgeprägt sind. Bei Raumtemperatur liegen sowohl der High- als auch der Low-Spin-Zustand vor, deren Verhältnis bei Temperaturniedrigung sich zu Gunsten des Low-Spin-Zustands verschiebt. Eine Ausnahme bildet hier die Verbindung SJ078, die keinen Schalteffekt aufweist. Dieses Ergebnis passt nicht zu den Proben SJ060, SJ098, SJ084 und SJ085, was mehrere Ursachen, u.a. Solvateffekte, haben kann. Betrachtet man die Methyl-substituierten Komplexsysteme mit Rhodaniden als Brückenliganden, so zeigen die Verbindungen SJ061 und SJ055 ein deutlich ausgeprägtes Schaltverhalten. In beiden Fällen ist bei Raumtemperatur kein Low-Spin-Zustand vorzufinden. Beim Abkühlen mit flüssigem Stickstoff hingegen tritt der Low-Spin-Zustand in erheblichem Ausmaß (> 50 %) zum Vorschein. Beide Proben weisen daher einen intensiven Spincrossover auf.

Die Komplexverbindungen mit unsubstituierten Salicylaldehydderivaten (**Sal-H**) haben im Vergleich zu den anderen in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen den geringsten Platzbedarf und es liegen keine Einwirkungen auf das Ligandenfeld durch funktionelle Gruppen an den Salicylringen vor. Dadurch fällt der Einfluss der Brückenliganden stärker ins Gewicht. Dies zeigt sich im Spincrossover-

Verhalten: Rhodanid-gebrückte Systeme weisen keine Schalteffekte auf, während Cyanid-gebrückte Systeme einen partiellen Spincrossover zeigen. Es liegen dabei Ähnlichkeiten zu den Methyl-substituierten, cyanidhaltigen Komplexen vor. Auch bei ihnen existieren bei Raumtemperatur sowohl ein High- als auch ein Low-Spin-Zustand, deren Verhältnis sich ebenfalls beim Abkühlen zu Gunsten des Low-Spin-Zustands verschiebt.

Fazit: Im Rahmen dieser Arbeit wurden schaltbare mono- und multinukleare Eisen-Molekülkomplexe mit Hauptgruppenmetallbrücken gründlich untersucht. Die Ergebnisse zeigen, welche Variationen welche Auswirkungen verursachen. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse sind weitere Forschungsarbeiten geplant um das gewonnene Wissen zu nutzen und die Entwicklung von Molekularen Schaltern für eine potentielle technische Anwendung voran zu treiben. Durch Verwendung von anderen Zentralatomen als Zinn oder Antimon ist es vorstellbar, dass die gefundenen intensiven Schalter (vgl. Kapitel 5.1), bestehend aus mononuklearen Verbindungen von rhodanidverbrückten Chlor- und Ethoxy-substituierten Precursoren, chemisch zu multinuklearen Komplexen mit einem großen Gesamtspin erweitert werden können. Auch die Berücksichtigung sterischer Effekte der Liganden in Kombination mit den unterschiedlichen elektronenziehenden Eigenschaften von Substituenten kann unter Einbeziehung der vorliegenden Ergebnisse zu neuen Denkansätzen für weitere Synthesen auf diesem Themengebiet führen.

7. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: symmetrischer mononuklearer Komplex; Seite 8
- Abbildung 2: schematische Darstellung einer multinuklearen Koordinationsverbindung; Seite 9
- Abbildung 3: physikalisch und chemisch induzierte Spinübergänge; Seite 10
- Abbildung 4: schematische Darstellung der d-Orbitale; Seite 12
- Abbildung 5: Ligandenfeldaufspaltung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld; Seite 13
- Abbildung 6: Tanabe-Sugano-Diagramm für ein d^5 -Ion im oktaedrischen Ligandenfeld; Seite 16
- Abbildung 7: Skizze des 2T_2 - und des 6A_1 -Potentialtopfs von Eisen(III); Seite 17
- Abbildung 8: Potentialtöpfe von HS- und LS-Zuständen bei unterschiedlichen Ligandenfeldstärken; Seite 18
- Abbildung 9: PSE mit Mößbauer-aktiven Kernen; Seite 22
- Abbildung 10: Rückstoßbedingte Verschiebung der Energiebanden bei Absorption/Emission im UV/VIS-Bereich (oben) und γ -Wellen-Bereich (unten); Seite 24
- Abbildung 11: schematischer Aufbau eines Mößbauer-Spektrometers; Seite 26
- Abbildung 12: Schema einer Transmissions- und Reflexionsmessung mit Signal (unten); Seite 27
- Abbildung 13: Grund- und angeregter Zustand von Quelle und Absorber im Verhältnis zueinander (links); rechts: Isomerieverschiebung im Mößbauerspektrum; Seite 29
- Abbildung 14: Grund- und angeregter Zustand von Quelle und Absorber im Verhältnis zueinander mit δ und ΔE_Q (links); rechts: Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung im Mößbauerspektrum; Seite 31
- Abbildung 15: a) Magnetische Aufspaltung des angeregten und des Grundzustands von ${}^{57}\text{Fe}$; b) Magnetische Aufspaltung im Mößbauerspektrum; Seite 32
- Abbildung 16: Quellenschema von ${}^{57}\text{Fe}$ (rechts), ${}^{119}\text{Sn}$ (mitte) und ${}^{121}\text{Sb}$ (links); Seite 35
- Abbildung 17: Blockschaltbild eines DC-SQUIDS; Seite 42
- Abbildung 18: a) Verlauf des kritischen Stromflusses im SQUID-Ring, b): Spannungsverlauf im SQUID-Ring; Seite 43
- Abbildung 19: in Molekülen auftretende Schwingungsarten; Seite 45
- Abbildung 20: Ionenausbeute als Funktion der Primärelektronenenergie; Seite 46
- Abbildung 21: schematischer Aufbau eines EI-MS; Seite 47
- Abbildung 22: Schematische Darstellung des ESI Prozesses zur Bildung positiver Analytmoleküle; Seite 48
- Abbildung 23: schematischer Aufbau einer ICP-OES; Seite 51
- Abbildung 24: zwei auf eine Probe einfallende Röntgenstrahlen (schematisch); ABC: Gangunterschied; d: Braggabstand (Netzebenenabstand); Θ : halber Streuwinkel, der Winkel zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl ist 2Θ ; Seite 56
- Abbildung 25: Herstellung eines Salicylaldehydderivats (schematisch); Seite 58
- Abbildung 26: Herstellung eines Pentadentatliganden (schematisch); Seite 58
- Abbildung 27: Herstellung eines Eisenprecursors (schematisch); Seite 59
- Abbildung 28: Herstellung eines multinuklearen Komplexes (schematisch); Seite 61

8. Tabellenverzeichnis

- Tabelle 1: Übersicht über die unterschiedlichen Hyperfeinwechselwirkungen und deren Ursachen; Seite 33
- Tabelle 2: Übersicht über die Parameter in der Mößbauerspektroskopie und ihre Informationen für die Chemie; Seite 33
- Tabelle 3: Übersicht über Wechselwirkungsenergien; Seite 34
- Tabelle 4: Einteilung von Materie nach magnetischen Eigenschaften; Seite 37
- Tabelle 5: Anzahl der Freiheitsgrade (N gleich der Anzahl der Atome im Molekül); Seite 45
- Tabelle 6: Kristallsysteme; Seite 54
- Tabelle 7: Produktauflistung nach Substituenten geordnet; Seite 64
- Tabelle 8: Produktauflistung nach Bezeichnung geordnet; Seite 65
- Tabelle 9: Messdaten der 57-Fe-Mößbauer-Spektroskopie, relativ zu α -Fe; Seite 69
- Tabelle 10: Messdaten der 119-Sn-Mößbauer-Spektroskopie, relativ zu SnO₂; Seite 76
- Tabelle 11: Ergebnisse der SQUID-Auswertungen; Seite 82
- Tabelle 12: Cyanid- bzw. Rhodanid-Banden im IR; Seite 85
- Tabelle 13: zugeordnete Signale der ESI-MS; Seite 88
- Tabelle 14: zugeordnete Signale der EI-MS; Seite 89
- Tabelle 15: μ -RFA-Ergebnisse; K steht für die K α -, L für die L α -Spektrallinie; Seite 91
- Tabelle 16: ICP-OES-Messergebnisse; Seite 99
- Tabelle 17: Schaltverhalten der untersuchten Substanzen (Temperaturbereich 300 - 78 K); Seite 103
- Tabelle 18: Messdaten der IR-Spektroskopie, μ -RFA und ICP-OES; Seite 106

9. Literaturverzeichnis

- [1] Renz F, **2010**, *Journal of Physics*, Physical and chemical induced spin crossover, Conference Series, **217** (2010), 012022, International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2009), <http://iopscience.iop.org/1742-6596/217/1/012022>, doi:10.1088/1742-6596/217/1/012022
- [2] Stöcker H, **2000**, *Taschenbuch der Physik*. 4. Auflage, Verlag Harry Deutsch, Frankfurt am Main
- [3] Balzani V, **2000**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3348-3392
- [4] Gütlich P, Hauser A, **1989**, *Pure Appl. Chem.*, **61**, 849-854
- [5] Kahn O, **1993**, *Molecular Magnetism*, VCH, New York
- [6] Gütlich P, Hauser A and Spiering H, **1994**, *Angewandte Chemie - International Edition in English*, Thermal and optical switching of iron(II) complexes, **33**, 2024-2054
- [7] Gütlich P, **1970**, *Chemie in unserer Zeit*, **4/5**, 133-144
- [8] Gütlich P, Mößbauer Spectroscopy – Principales and Applications, Institut für anorganische Chemie und analytische Chemie, Universität Mainz
- [9] Gembický M, Boča R, Renz F, **2000**, *Inorg. Chem. Commun.*, A heptanuclear Fe(II)-Fe(III)₆ system with twelve unpaired electrons, **3**, 662-665
- [10] Hill D, **2005**, *Diplomarbeit*, Darst. und Untersuchung v. sym. und asym. Pentadentat-Eisen(III)-Precursoren zu neuart. multistab. sternf. 3-, 5-, 7-, 9- und 12-kernigen Koord.-Verb., AK Renz, Anorg. und Anal. Chemie, J.-G.-Universität Mainz
- [11] Klein M, **2010**, *Dissertation*, Molekularer Magnetismus und Multistabilitäten in sternförmigen cyanidgebrückten Eisen- und Übergangsmetall-Komplexverbindungen, Fachbereich Anorg. und Anal. Chemie, J.-G.-Universität Mainz
- [12] Larionova J, Gross M, Pilkington M, Andres H, Stoeckli-Evans H, Güdel S, Decurtins S, **2000**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **112**, 1667
- [13] Gütlich P, **2004**, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, ed P Gütlich and H Goodwin (Heidelberg: Springer), 231-60
- [14] Boillot M-L, Zarembowitch J and Sour A, **2004** *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, ed P Gütlich and H Goodwin (Heidelberg: Springer), 261-76
- [15] Bousseksou A, Varret F, Goiran M, Boukheddaden K and Tuchagues J P, **2004** *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, ed P Gütlich and H Goodwin (Heidelberg: Springer), 65-84

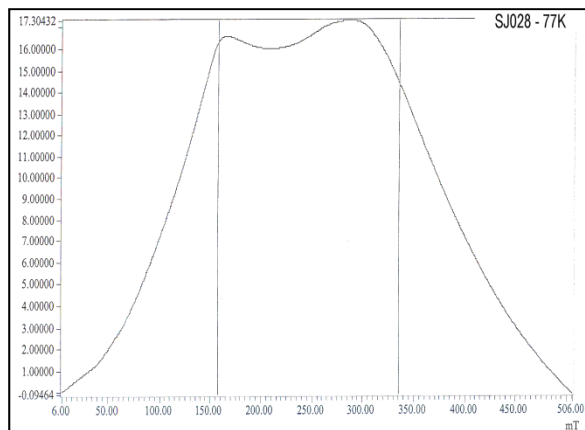
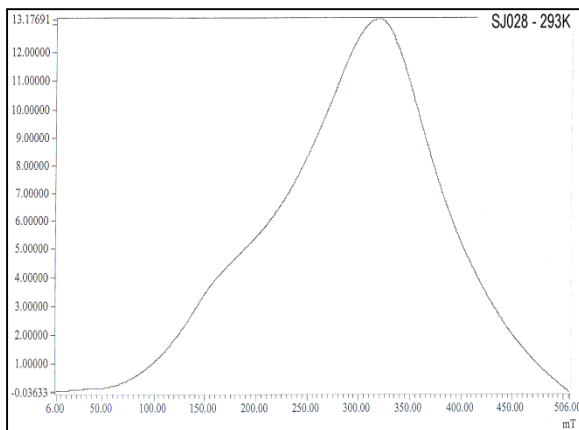
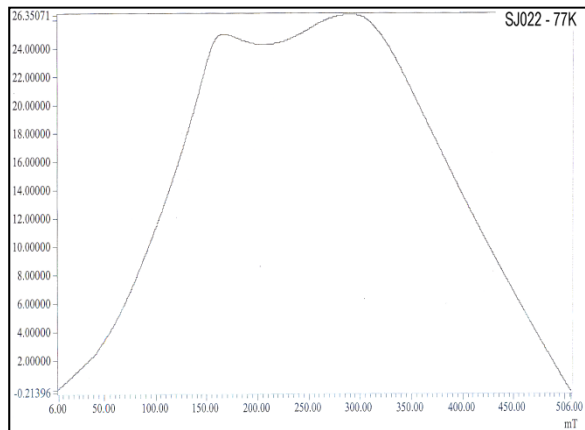
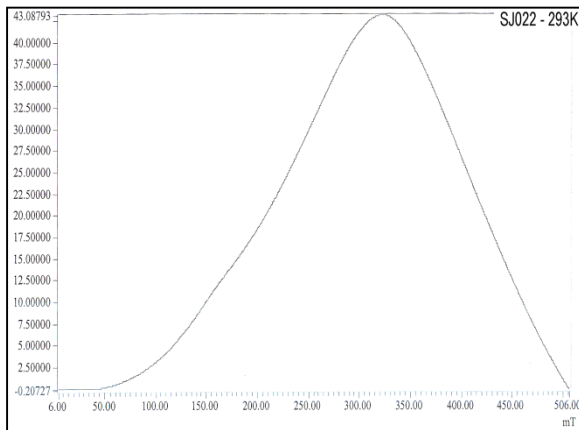
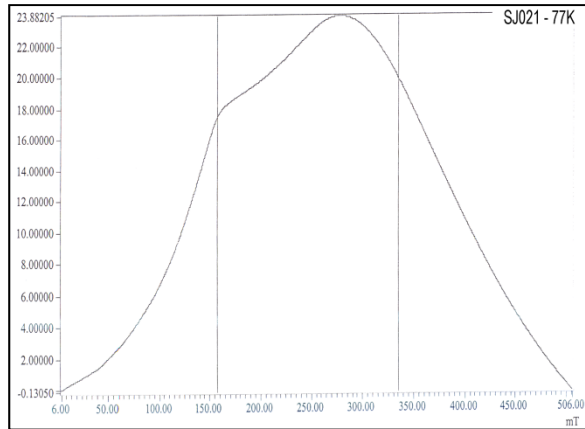
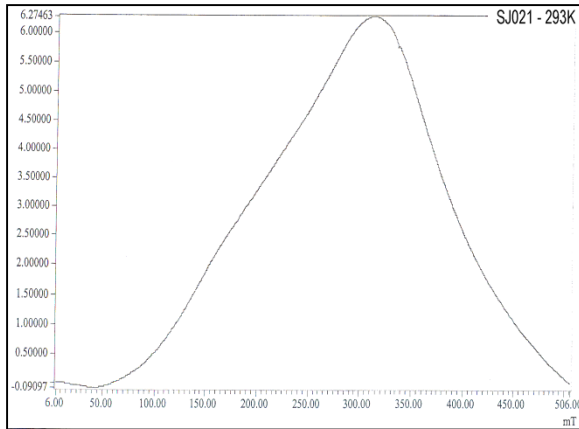
- [16] Gütlich P, Garcia Y and Goodwin H A, **2000**, *Chem. Soc. Rev.*, Spin crossover phenomena in Fe(II) complexes, **29**, 419-27
- [17] Gütlich P and Goodwin H A, **2004** *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, ed P Gütlich and H Goodwin (Heidelberg: Springer), 1-48, International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2009) IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series **217** (2010) 012022 doi:10.1088/1742-6596/217/1/012022 5
- [18] Shriver D F, Atkins P W, Langford C H, Kaim W, **1997**, *Anorganische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,
- [19] Latscha H P, Klein H A, **1994**, *Chemie - Basiswissen (Anorganische Chemie / Organische Chemie / Analytische Chemie) 3 Bände in einem Band*, Springer-Verlag
- [20] http://chemwiki.ucdavis.edu/Wikitexts/UCD_Chem_205%3A_Larsen/ChemWiki_Module_Topics/Tanabe-Sugano_Diagrams, **17/08/2011**, UC Davis Chemwiki,
- [21] Mortimer C E, Müller U, **2003**, *Das Basiswissen der Chemie*, Thieme-Verlag
- [22] Binnewies M, Jäckel M, Willner H, Rayner-Canham G, **2010**, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag,
- [23] Holleman, Wiberg, **1995**, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, 101. Auflage
- [24] Gade L, **1998**, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, 1. Auflage
- [25] Hefner J, **2006**, *Diplomarbeit*, Multinukleare molekularmagnetische Komplexe mit S-, O- und N-Donoren, AK Renz, Anorg. und Anal. Chemie, J.-G.-Universität Mainz
- [26] <http://www.physnet.uni-hamburg.de/ex/html/fprakt/af/esr/fp-esr.pdf>, **31/5/2011**, *Skript Elektronenspinresonanz ESR*, Universität Hamburg,
- [27] <http://www.ieap.uni-kiel.de/surface/ag-berndt/lehre/aprakt/teil-1/espin.pdf>, **31/5/2011**, *Physikalisches Praktikum für Anfänger - Teil 1 Gruppe 3 - Atomphysik, Elektronenspinresonanz Bestimmung des g-Faktors*, Universität Kiel,
- [28] Greenwood N N, Gibb T C, **1971**, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall
- [29] Gütlich P, Bill E, Trautwein A, **2011**, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag Berlin
- [30] Gütlich P, Link R, Trautwein A, **1978**, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag Berlin
- [31] <http://orgs.unca.edu/medc/>, **30/08/2011**, *Mössbauer Effect Data Center*

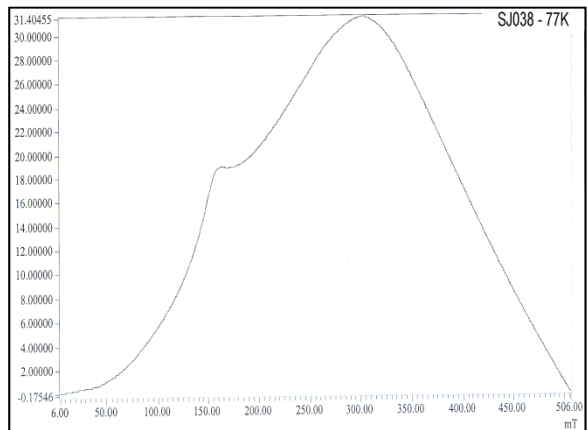
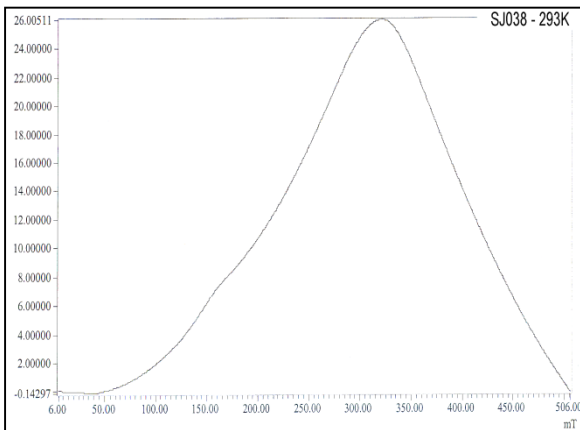
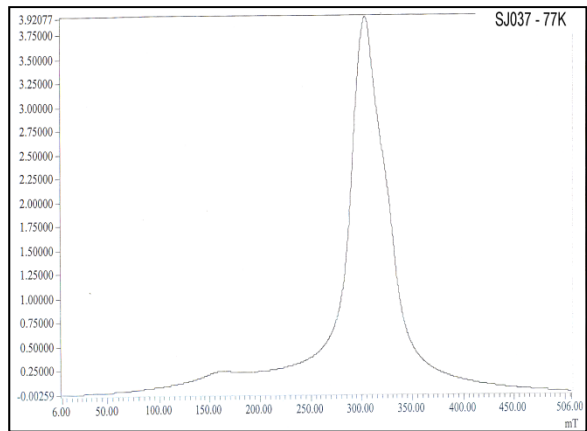
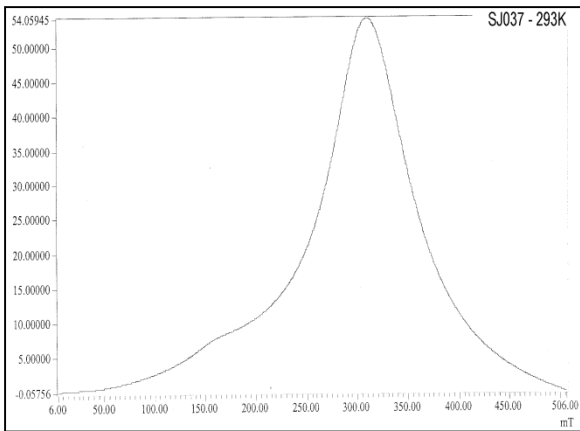
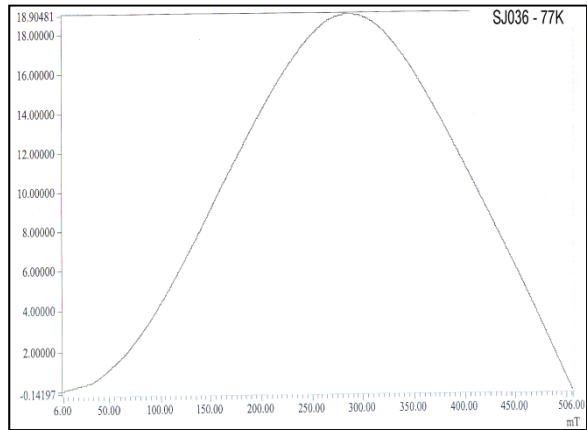
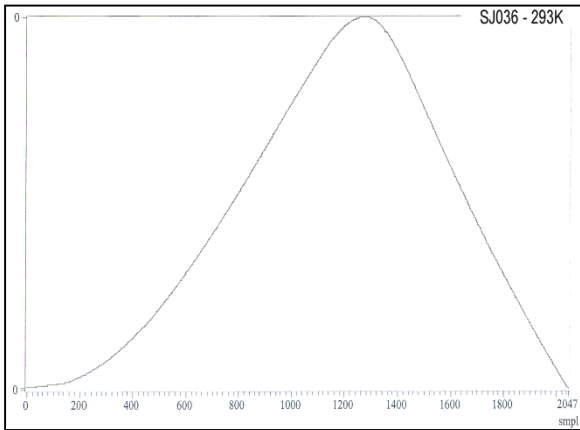
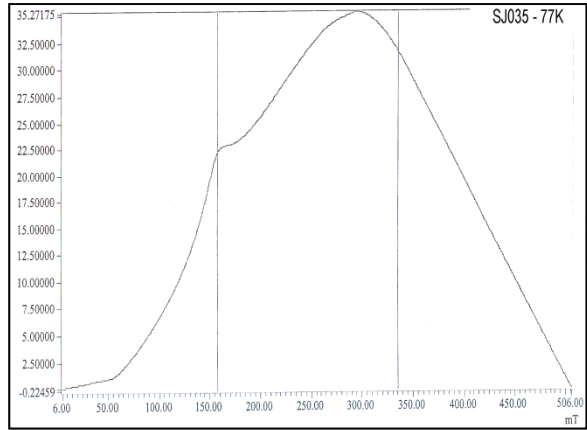
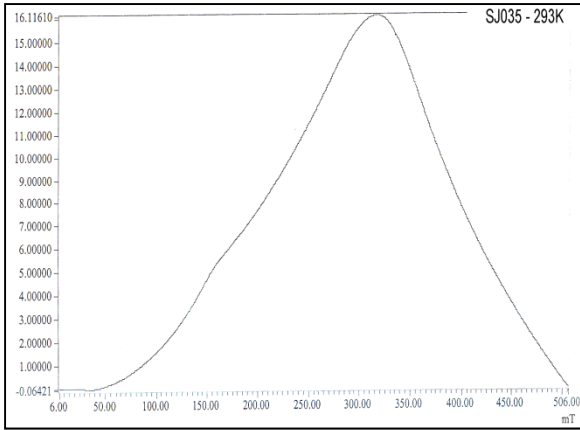
- [32] Barthelmeß H, *Dissertation*, **2002**, YBa₂Cu₃O₇ dc-SQUID-Magnetometer für biomagnetische Messungen in magnetischen Störfeldern, Fachbereich Physik Universität Hamburg
- [33] Seidel P, **2005**, *Vorlesung Josephson effekte*, Institut für Festkörperphysik der Friedrich Schiller-Universität Jena
- [34] <http://de.wikipedia.org/wiki/Supraleiter> , **09/08/2011**, *Keramische Hochtemperatursupraleiter*
- [35] Bousseksou A, Negre N, Goiran M, Salmon L, Tuchagues J P, Boillot M L, Boukheddaden K and Varret F, **2000**, *Eur.Phys. J. B.*, Dynamic triggering of a spin-transition by a pulsed magnetic field, **13**, 451-456
- [36] Gütllich P, Garcia Y and Spiering H, **2002**, *Magnetism: Molecules to Materials IV*, ed J S Miller and M Drillon, Weinheim: Wiley-VCH, 271-344
- [37] Verlay S, Mallah T, Ouahes P, Veillet M, Verdaguer M, **1999**, *Inorg. Chem.*, **38**, 229
- [38] Palacio F, Ressouche E, Schweizer J, **2001**, *University Press* (Zaragoza , Spanien), Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism: Structural and Macroscopic Techniques,
- [39] http://www.analytik.ethz.ch/praktika/phys_anal/IR/IR_skript.pdf, **16/08/2011**, *Infrarot-Spektroskopie mit modernen FT-IR Spektrometern*, Setz P, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich,
- [40] Hesse M, Meier H, Zeeh B, **2005**, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme-Verlag
- [41] Hoffmann T, **2004**, *Skript: Spurenanalytik organischer Verbindungen*, Anorg. und Anal. Chemie, J.-G.-Universität Mainz
- [42] <http://www.chemie.uni-hamburg.de/ac/AKs/broekaert/geraete/icpoes.html>, **07/06/2011**, *Optische Emissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Hochfrequenzplasma (ICP-OES)*, Universität Hamburg
- [43] http://www.balticuniv.uu.se/environmentalscience/ch12/fig12_21.gif, **16/08/2011**, *ICP-OES Skizze*, Uppsala University, Schweden
- [44] <http://www.fz-juelich.de/zch/DE/Leistungen/AnalytischeVerfahren/Quantifizierung/ICP-MS.html>, **07/06/2011**, <http://www2.fz-juelich.de/zch/aicpoes>, **16/08/2011**, *Zentralabteilung für chemische Analysen (ZCH)*, Jülich Forschungszentrum

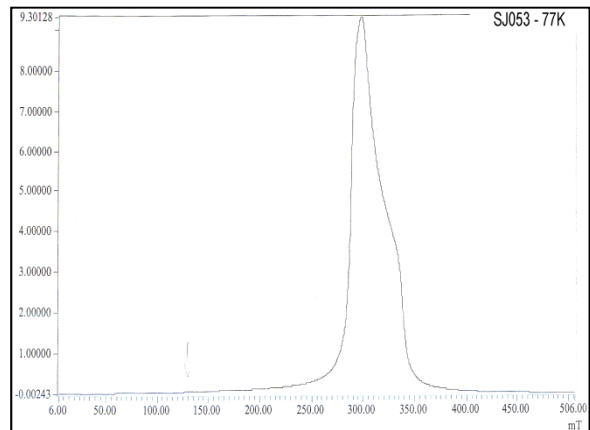
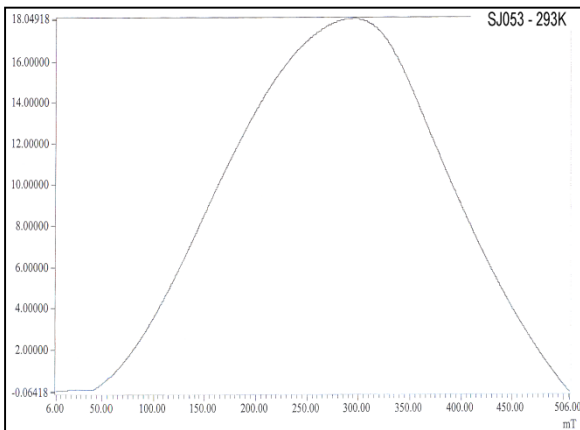
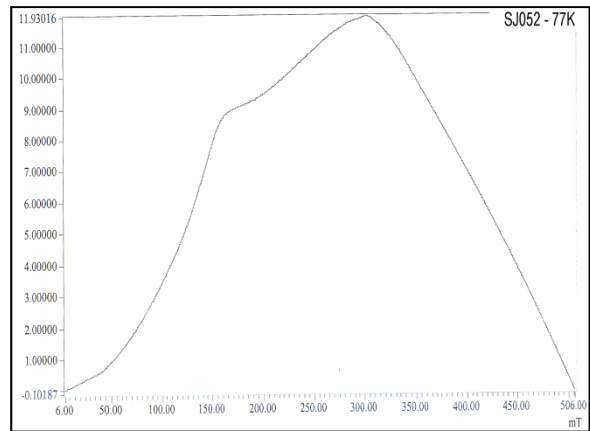
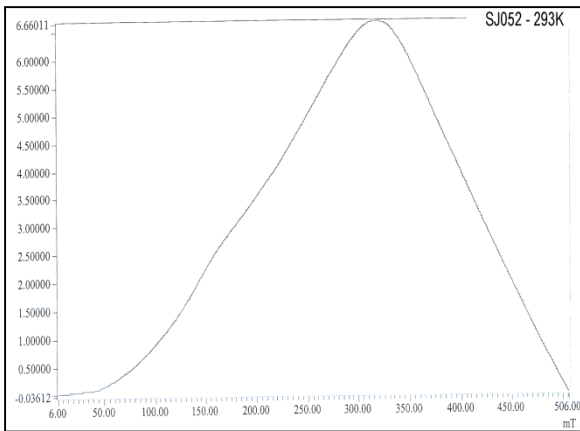
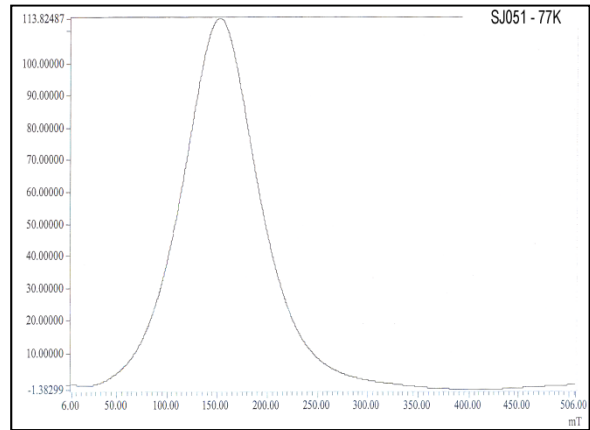
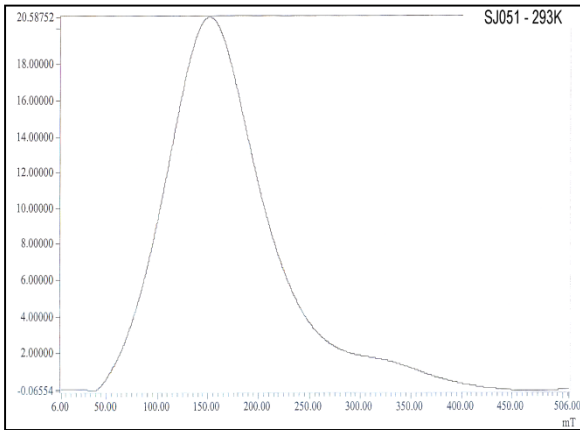
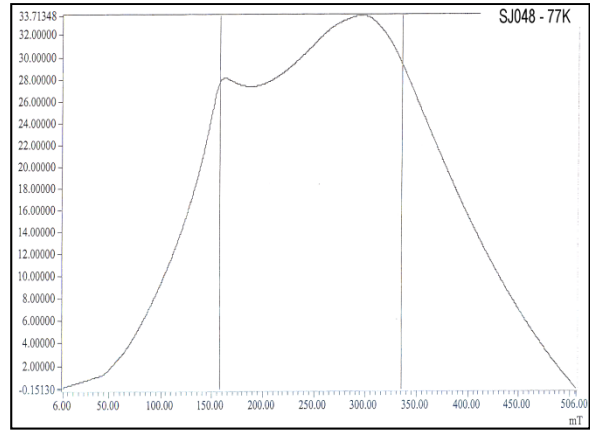
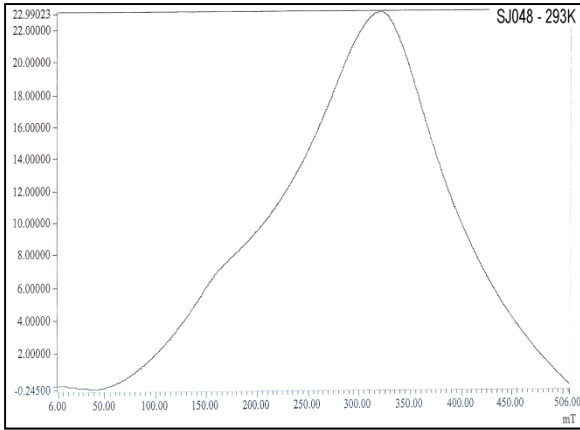
- [45] http://www.mikroanalytik.de/Download/FP_Quant_d.pdf, **07/06/2011**, Haschke M, Eggert F, *Röntgenanalytik Taunusstein*, Elam T, Scruggs B, EDAC Inc. Mahwah USA, *Standardfreie Quantifizierung für die Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie*
- [46] Agarwal B K, **1991**, *X-Ray Spectroscopy: An Introduction*, Springer-Verlag
- [47] *Skript zum PC-F-Praktikumsversuch, Pulverdiffraktometrie*, Physikalische Chemie, Phillips-Universität Marburg
- [48] Jung S, **2006**, *Diplomarbeit*, Darstellung und Untersuchung von asymmetrischen, schaltbaren Molekülkomplexen mit Zinn und Antimon als Zentralatom, AK Renz, Anorg. und Anal. Chemie, J.-G.-Universität Mainz
- [49] Nakamoto K, **1978**, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley & Sons, Inc.

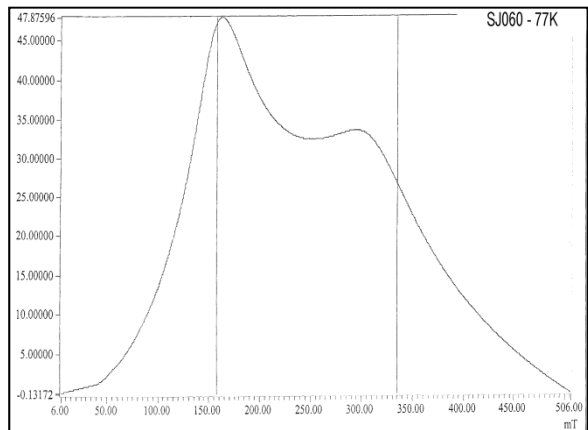
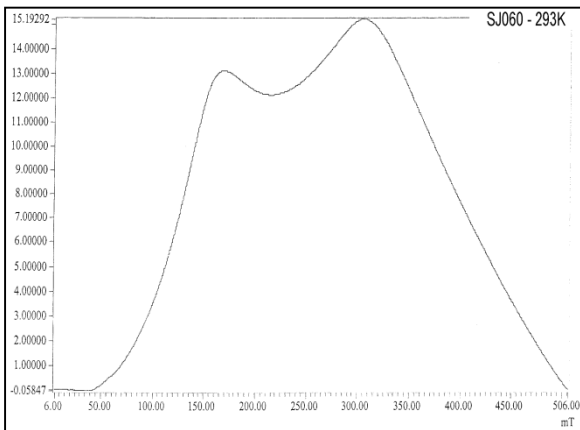
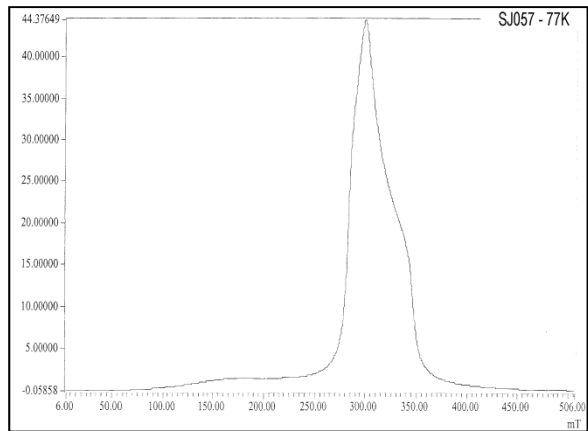
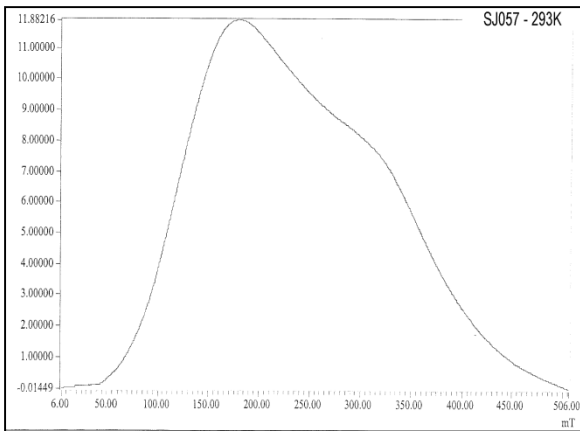
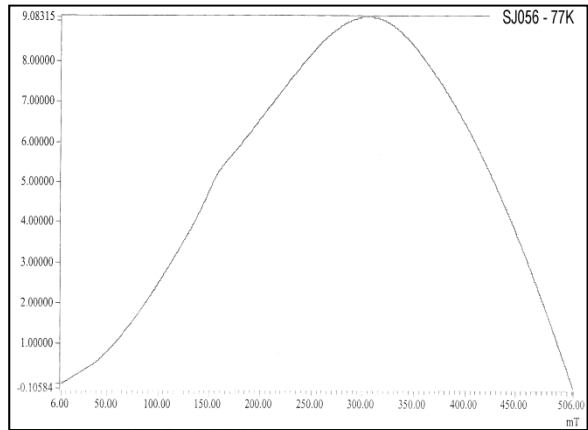
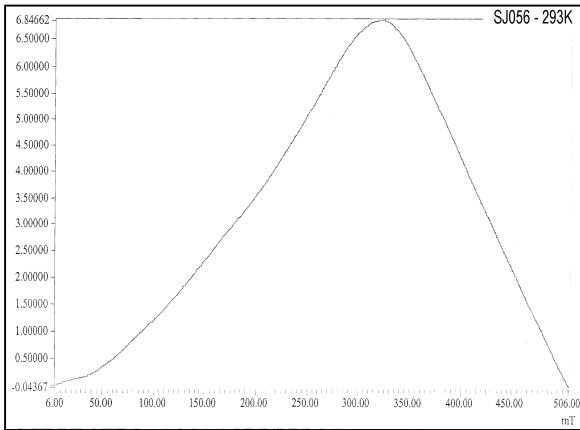
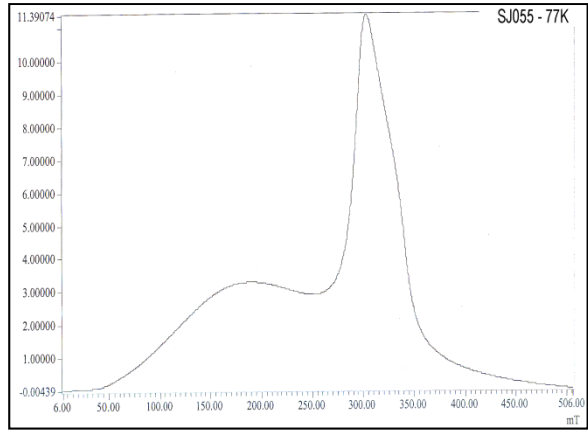
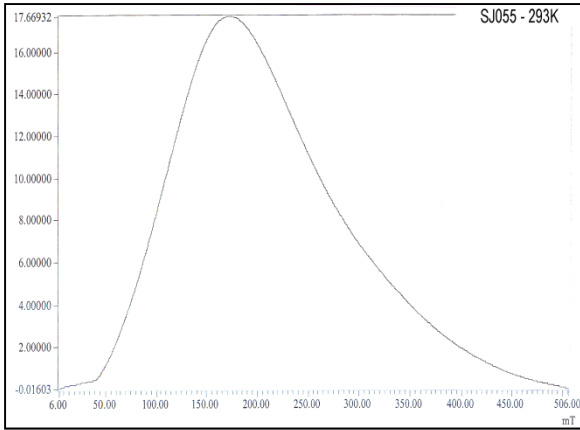
Anhang

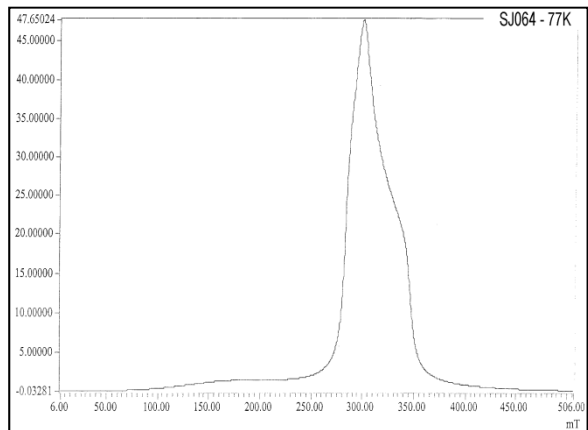
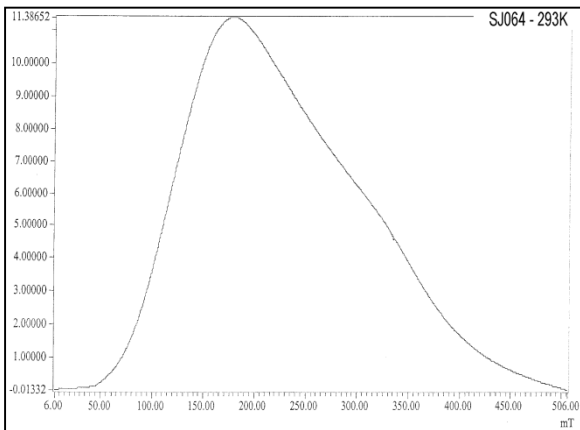
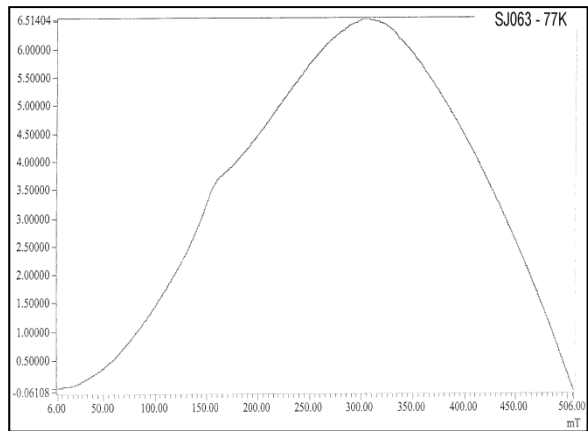
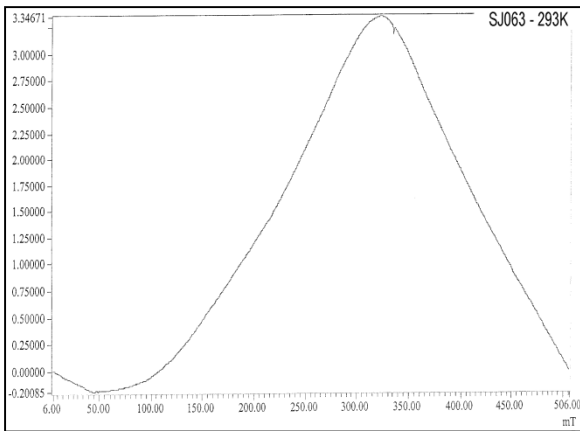
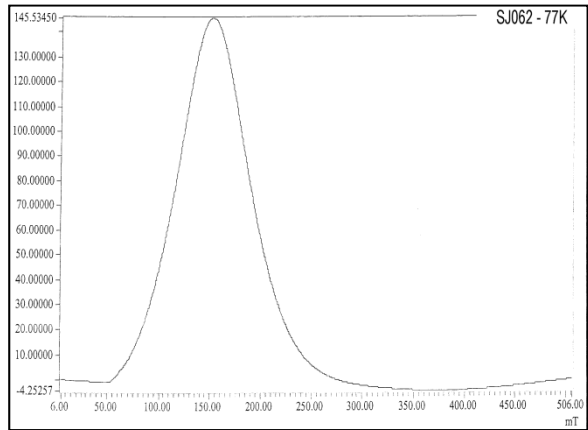
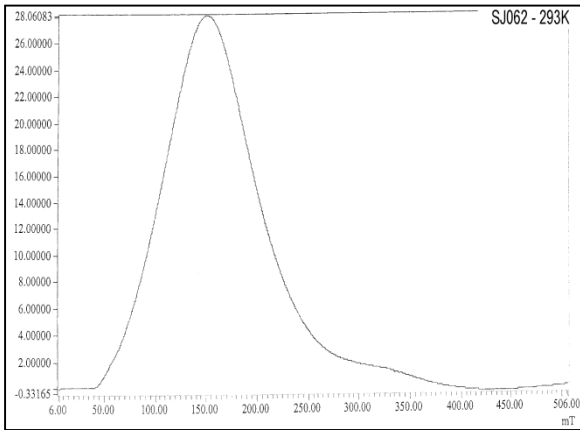
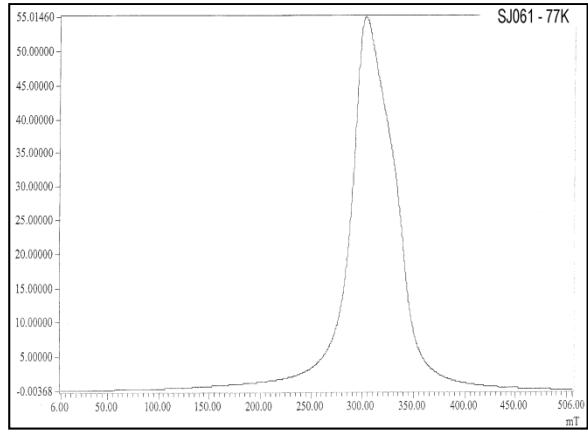
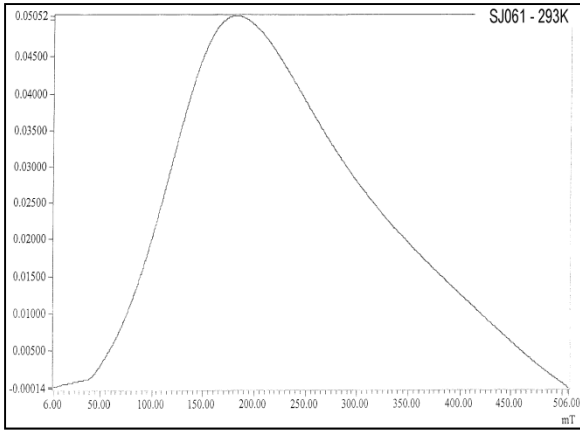
ESR-Spektren (Integrale)

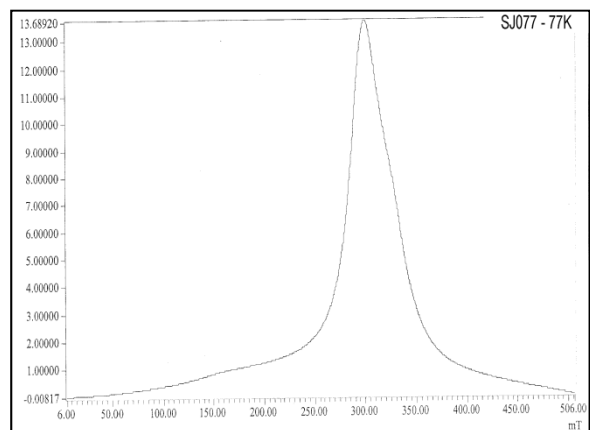
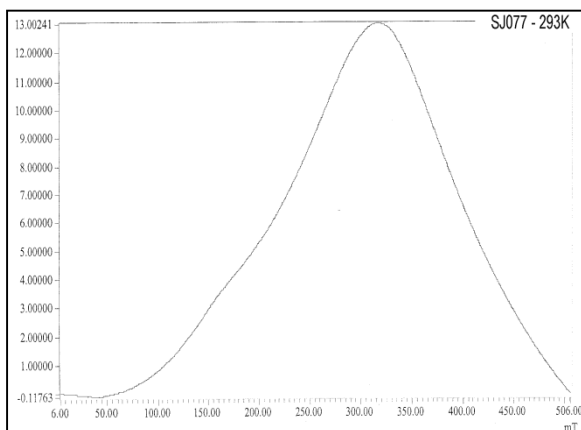
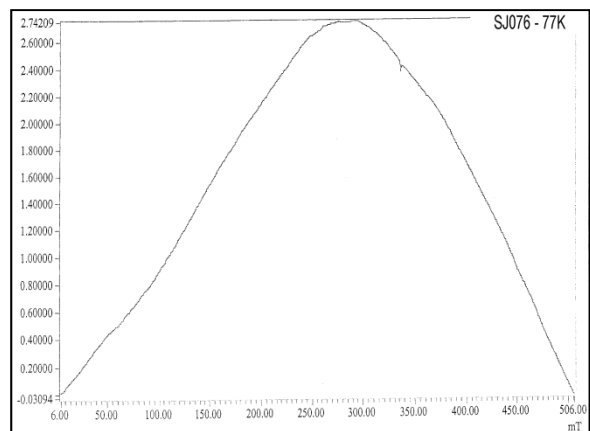
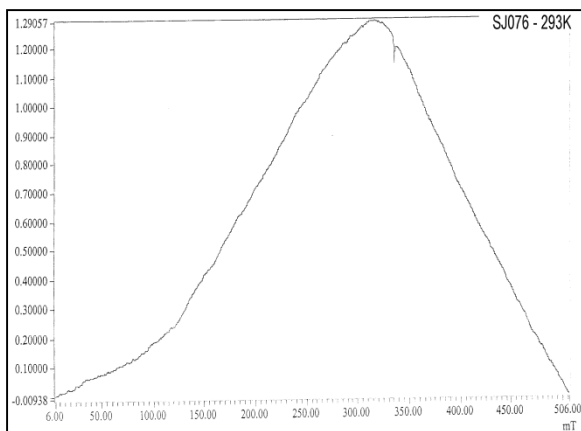
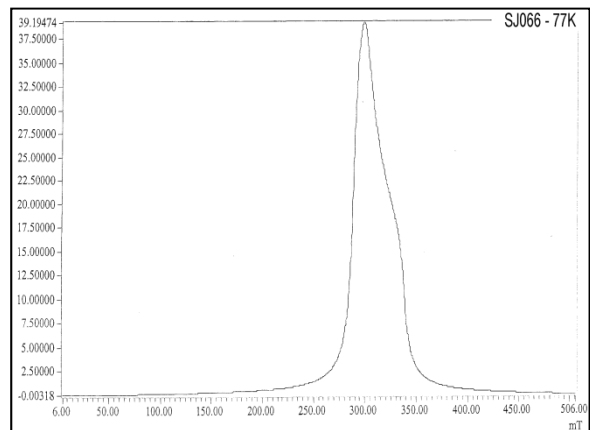
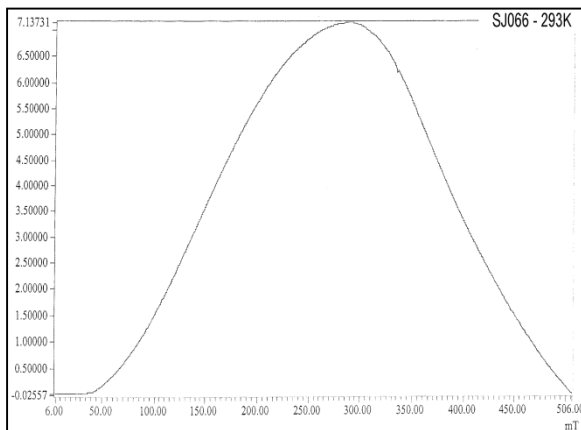
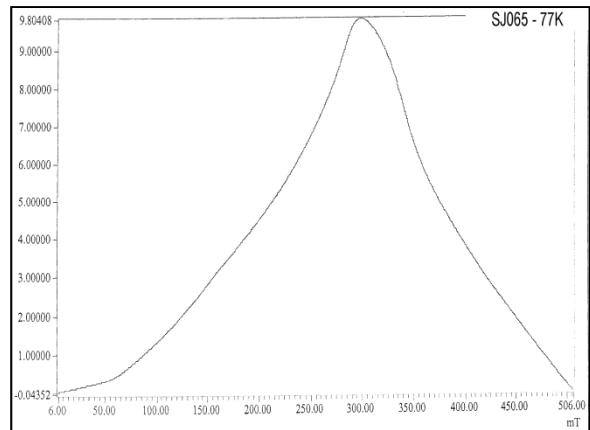
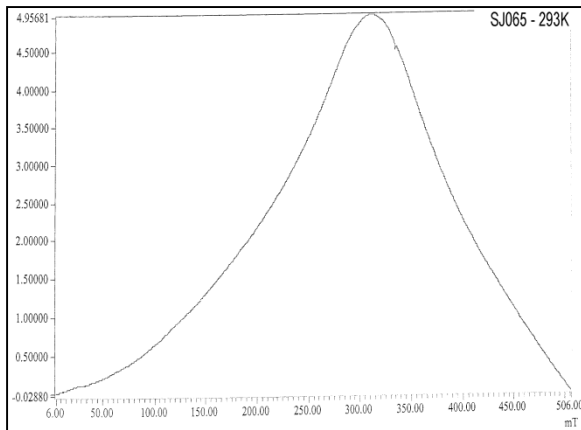


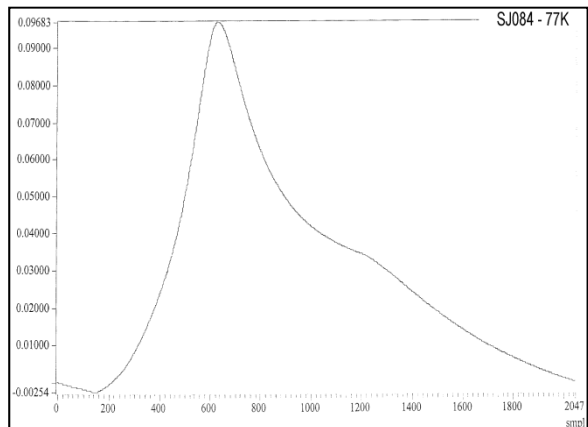
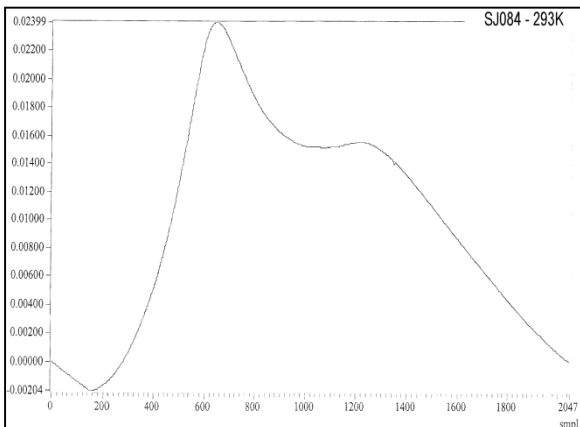
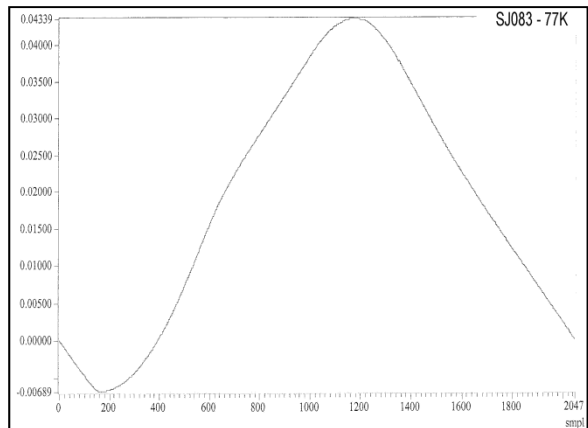
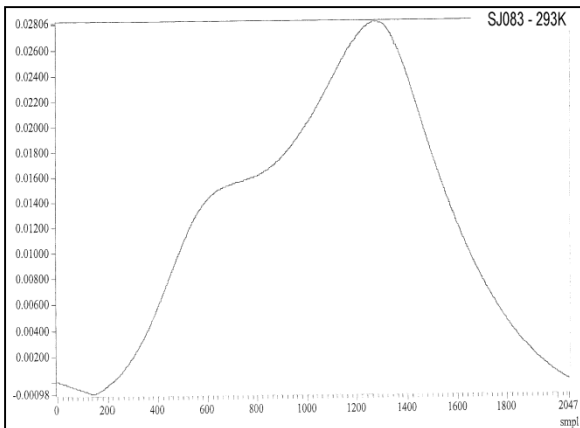
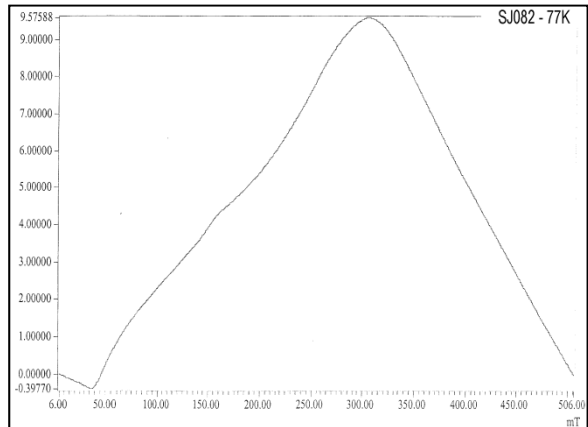
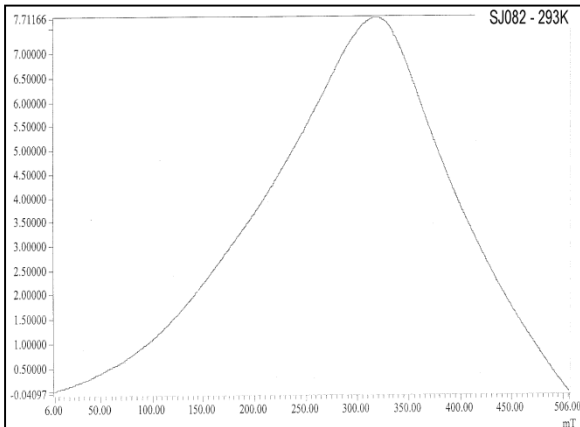
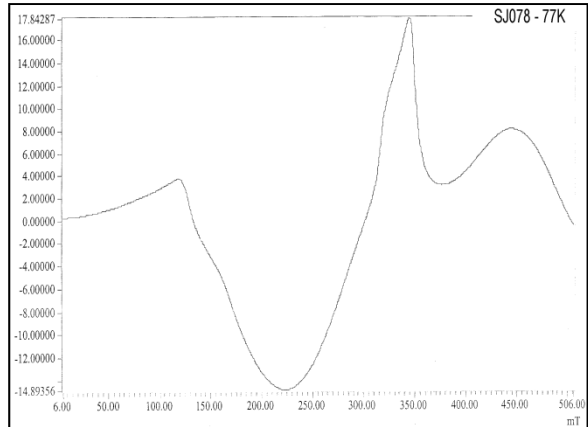
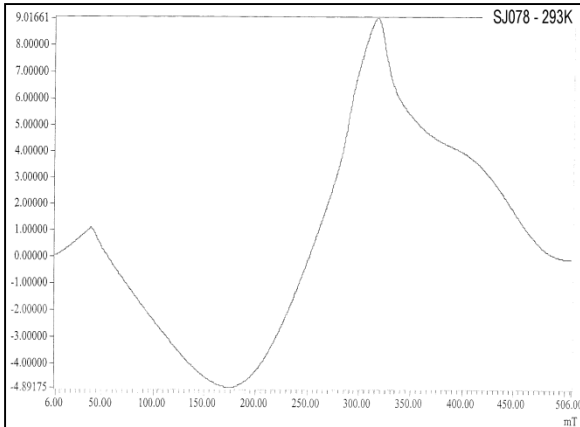


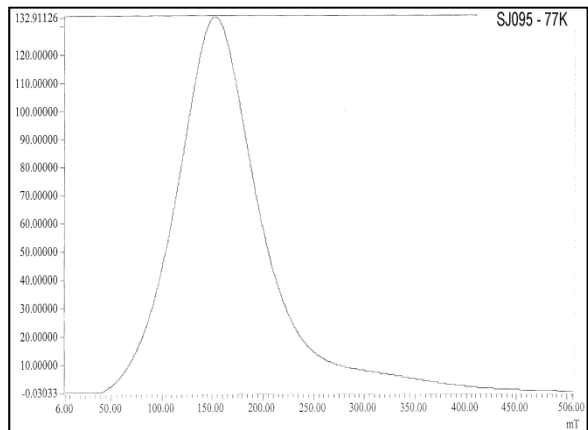
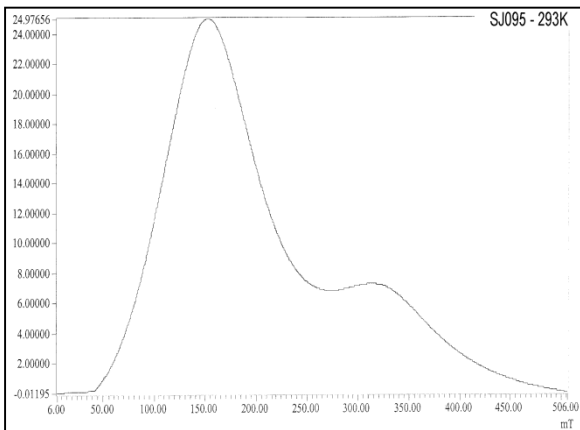
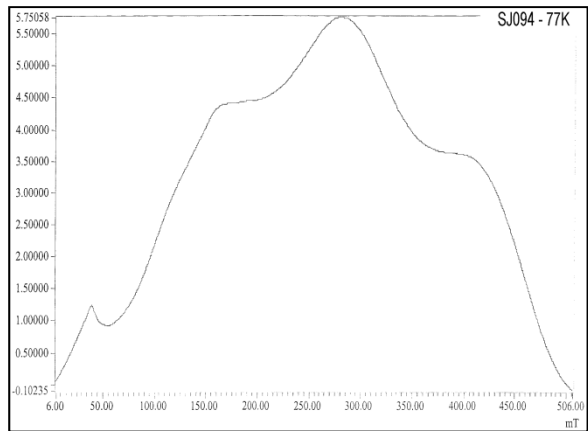
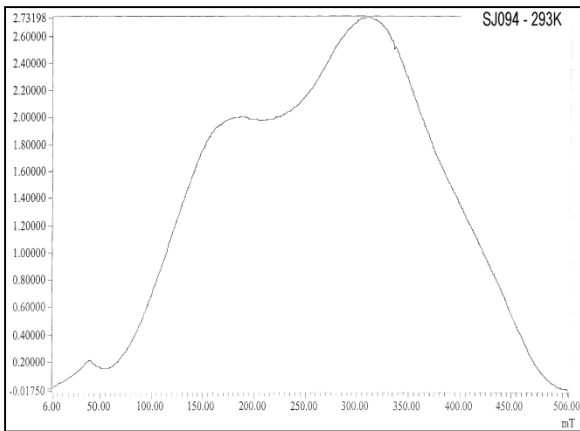
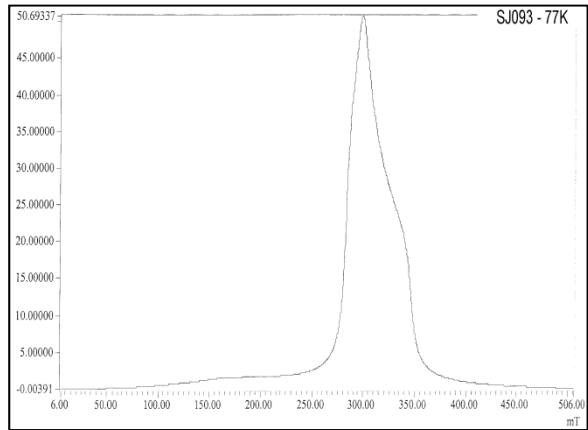
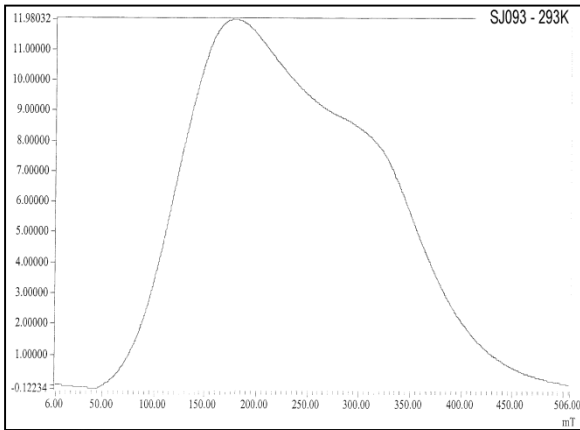
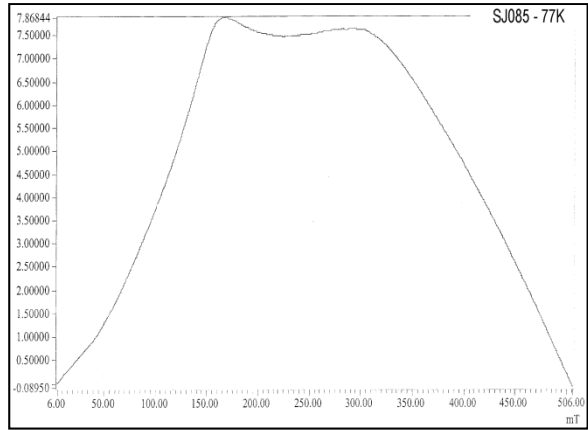
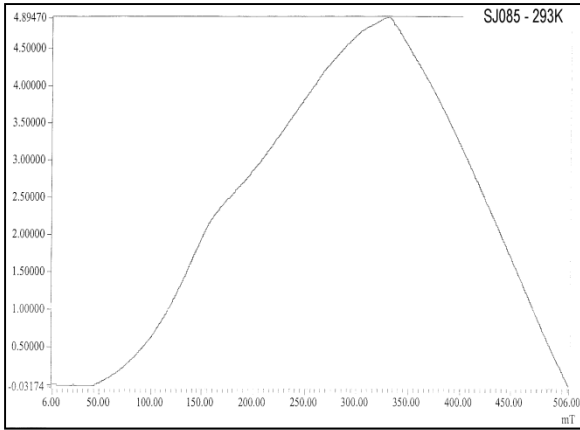


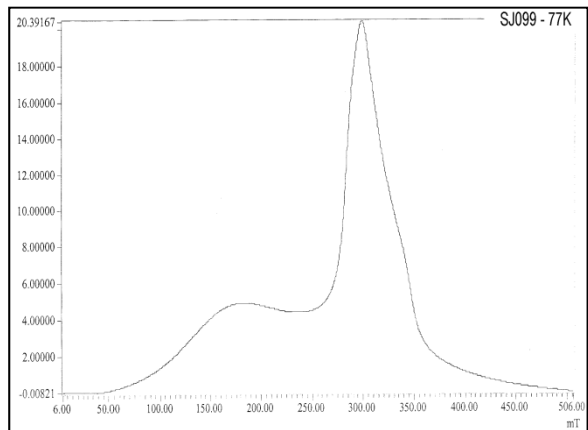
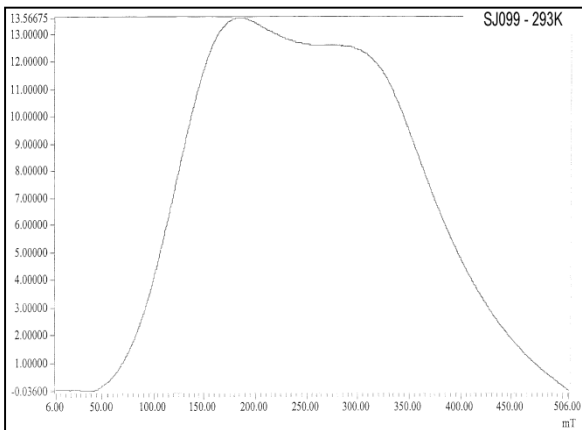
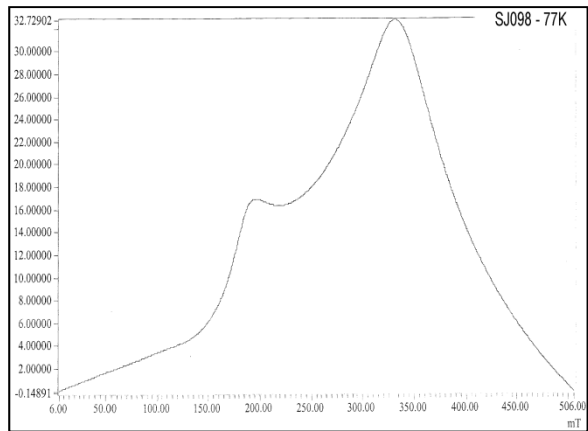
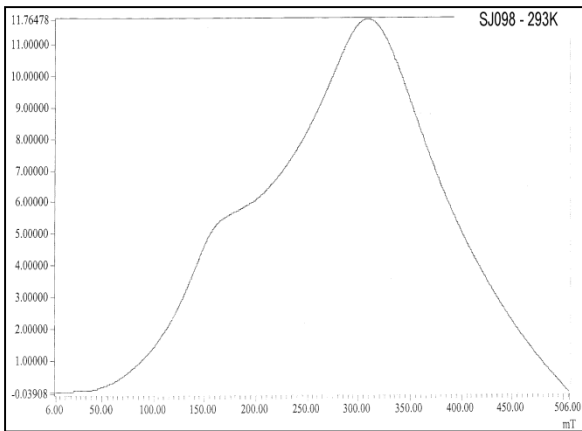
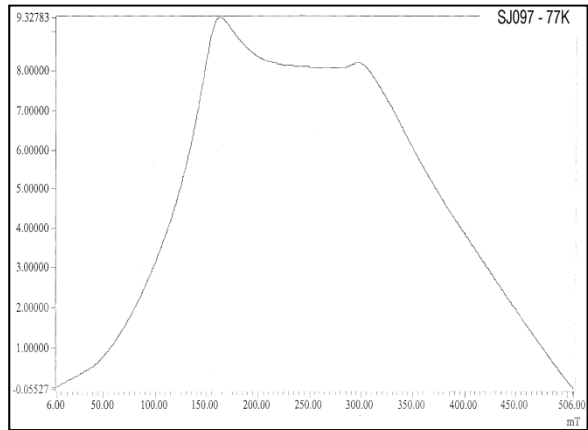
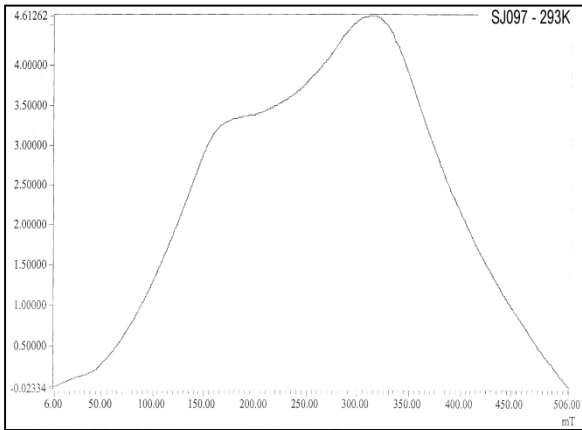
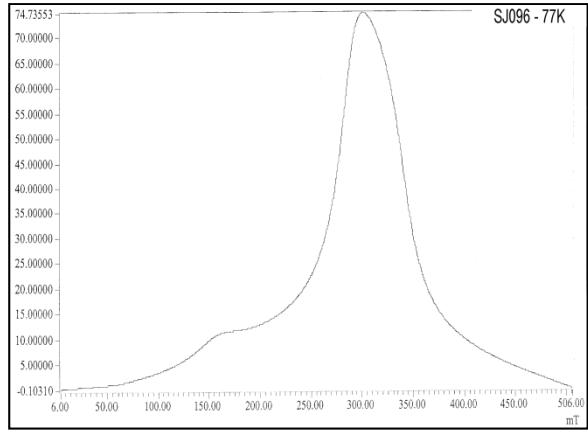
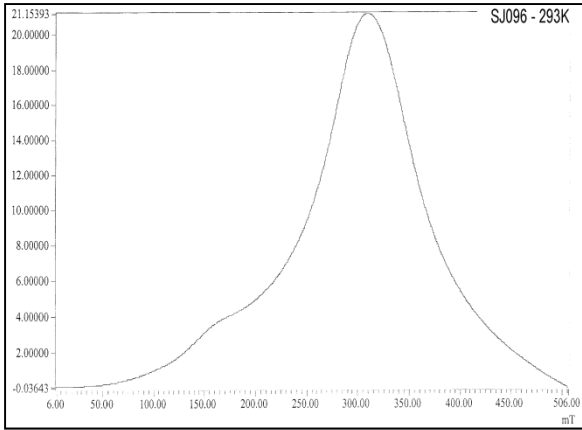


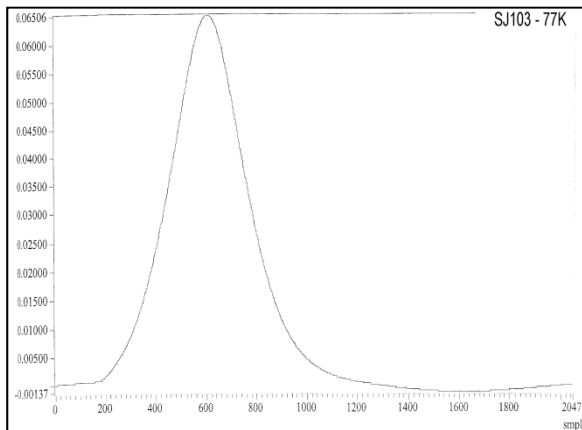
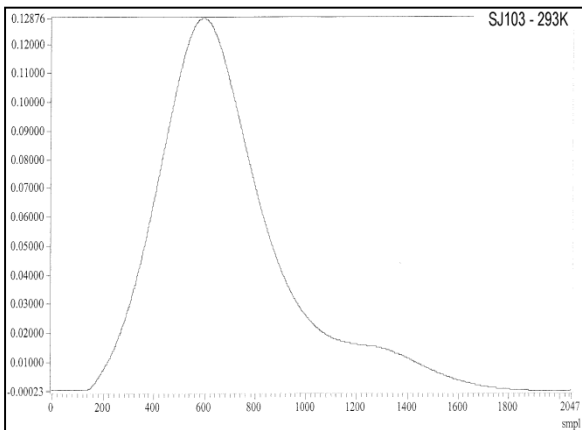
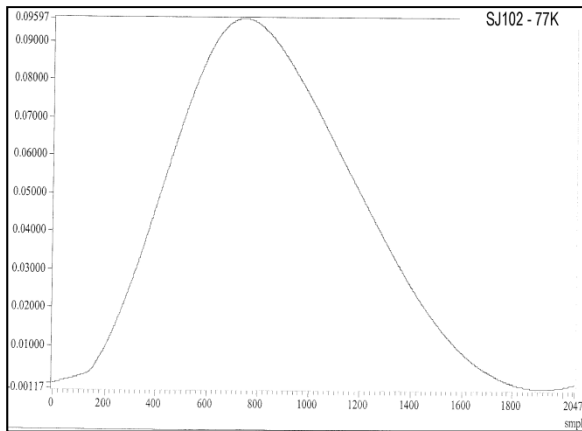
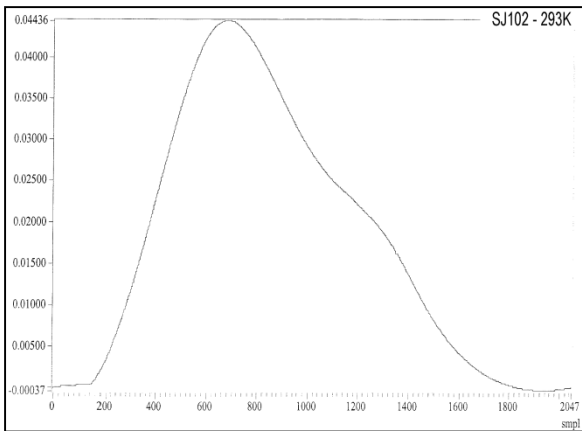
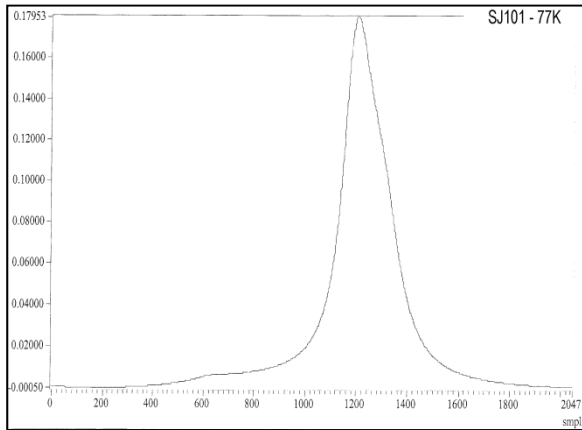
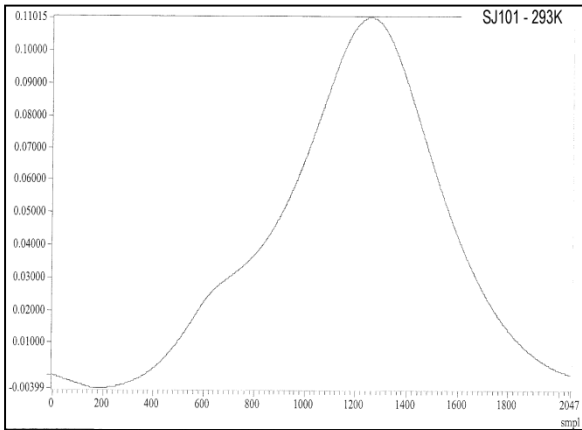
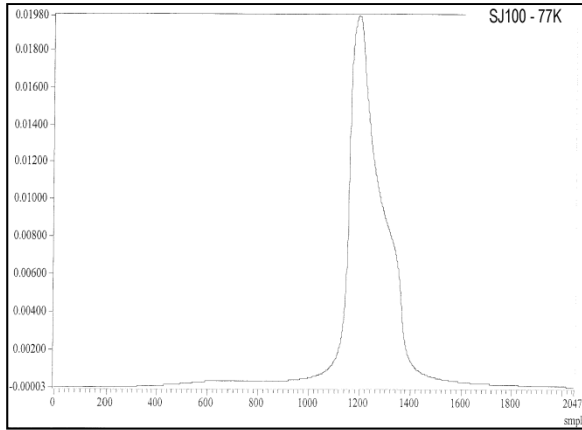
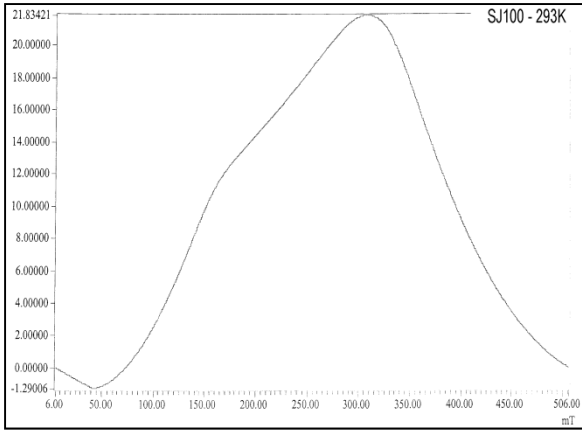






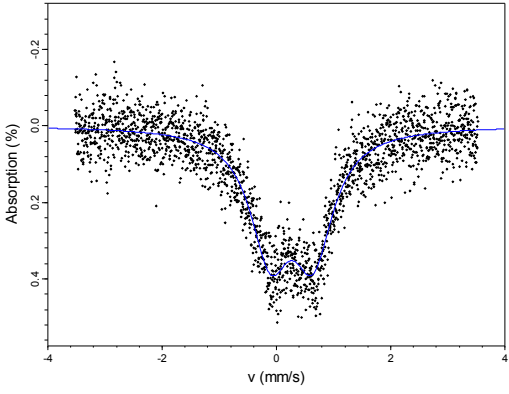




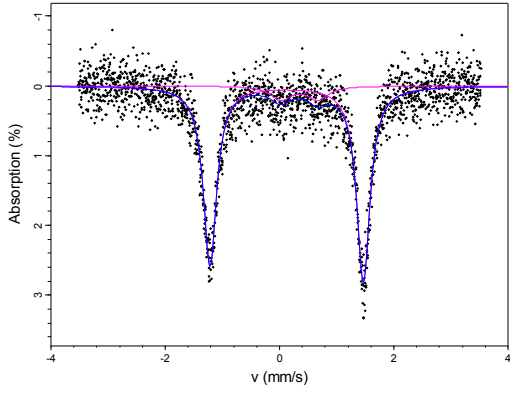


Mössbauer-Spektren von Eisenkernen

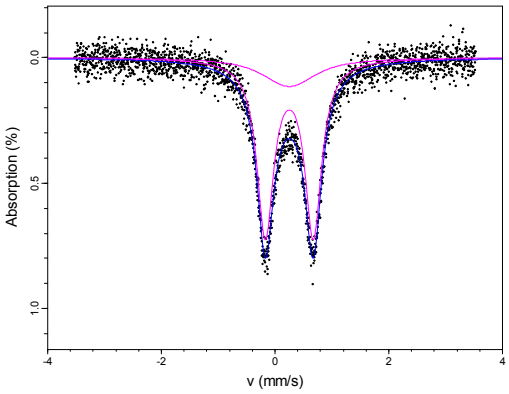
Lorentzian Site Analysis of Sj010 (295K)



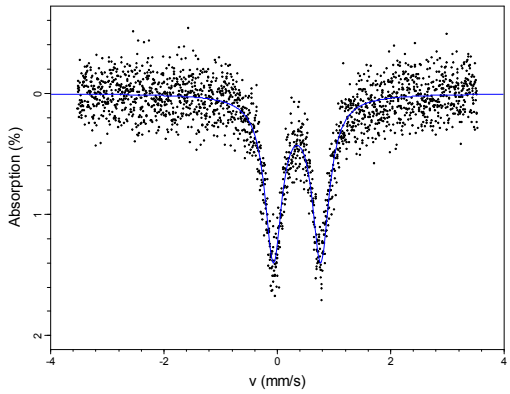
Lorentzian Site Analysis of Sj010 (78K)



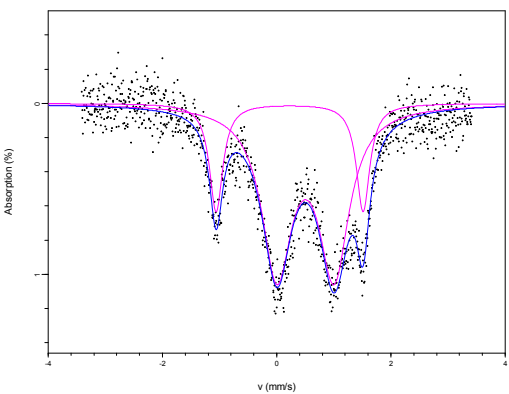
Lorentzian Site Analysis of Sj01103a (295K)



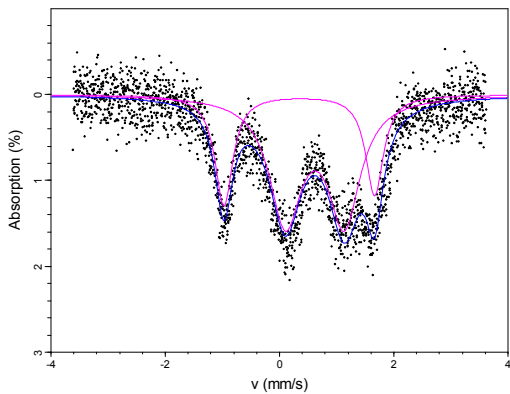
Lorentzian Site Analysis of Sj01103x (78K)



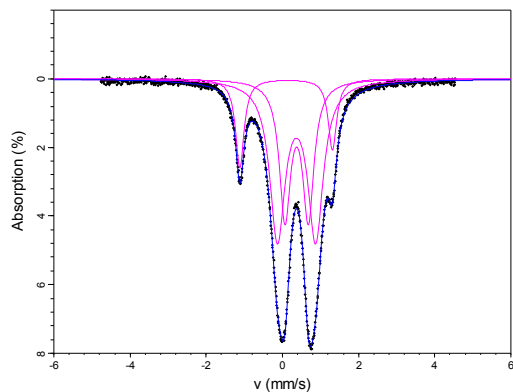
Lorentzian Site Analysis of Sj02130a (295K)



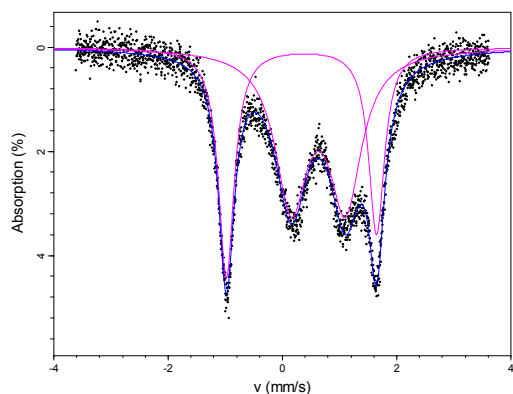
Lorentzian Site Analysis of Sj02103x (78K)



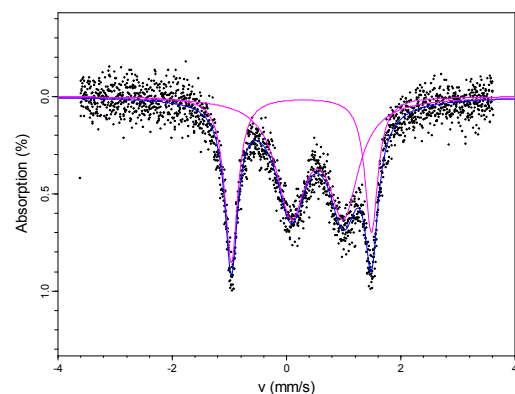
Lorentzian Site Analysis of Sj02230a (295K)



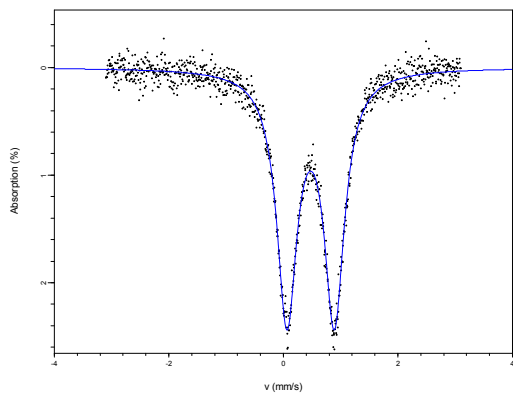
Lorentzian Site Analysis of Sj02803a (295K)



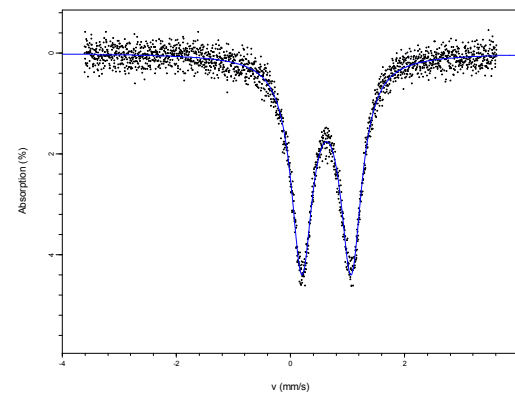
Lorentzian Site Analysis of Sj02803x (78K)



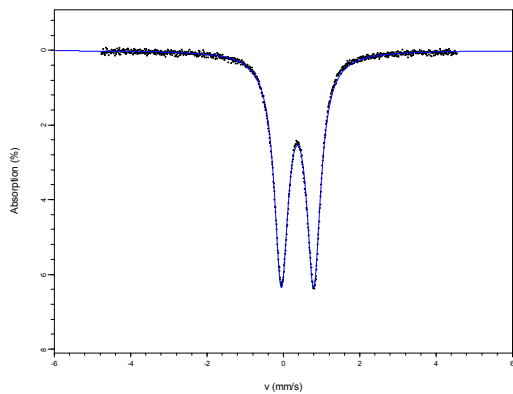
Lorentzian Site Analysis of Sj03520a (295K)



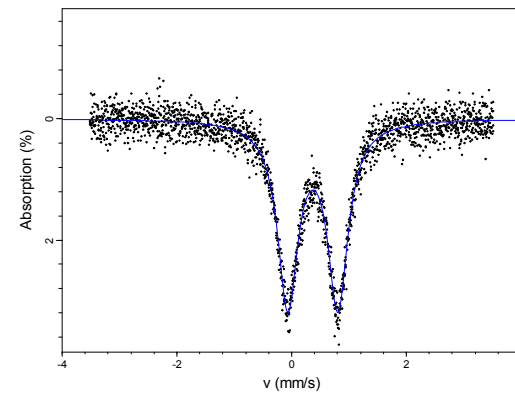
Lorentzian Site Analysis of Sj03503x (78K)



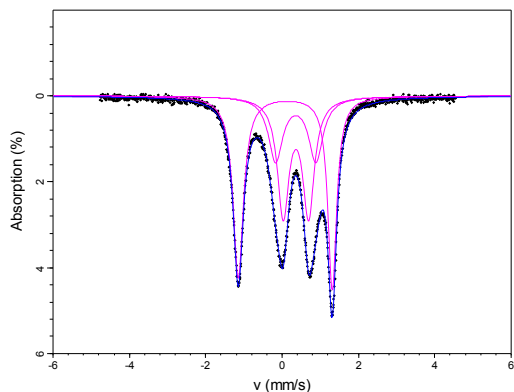
Lorentzian Site Analysis of Sj03630a (295K)



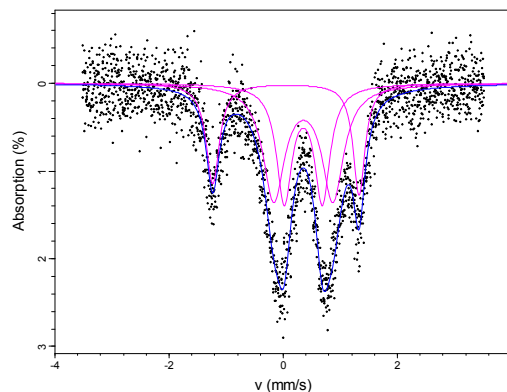
Lorentzian Site Analysis of Sj03603x (78K)



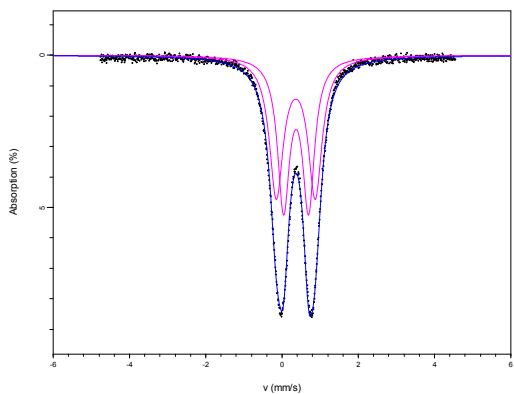
Lorentzian Site Analysis of Sj03730a (295K)



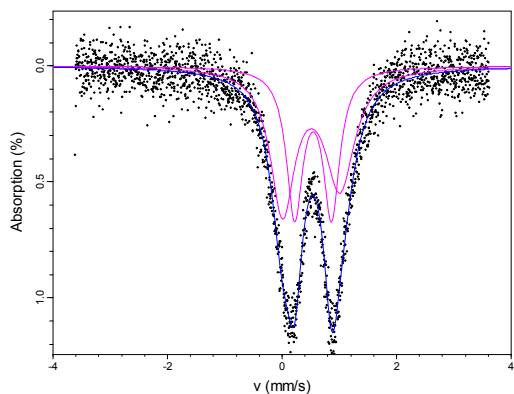
Lorentzian Site Analysis of Sj03703x (78K)



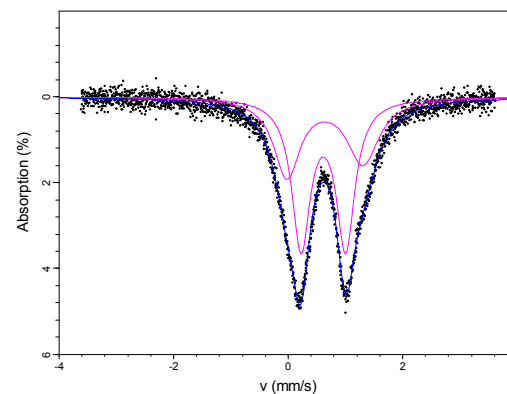
Lorentzian Site Analysis of Sj03830a (295K)



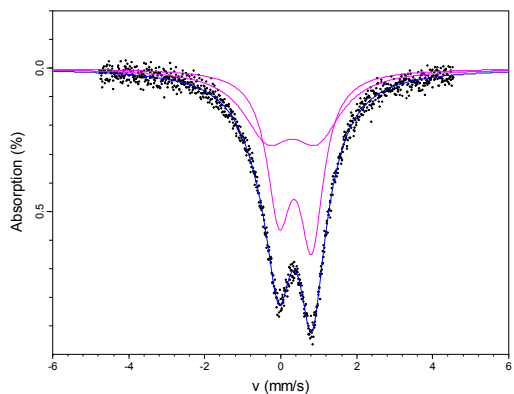
Lorentzian Site Analysis of Sj04803a (295K)



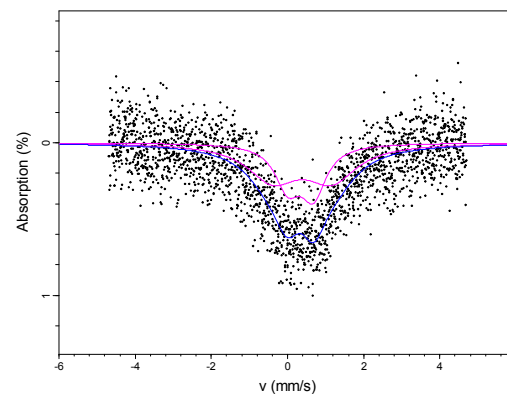
Lorentzian Site Analysis of Sj04803x (78K)



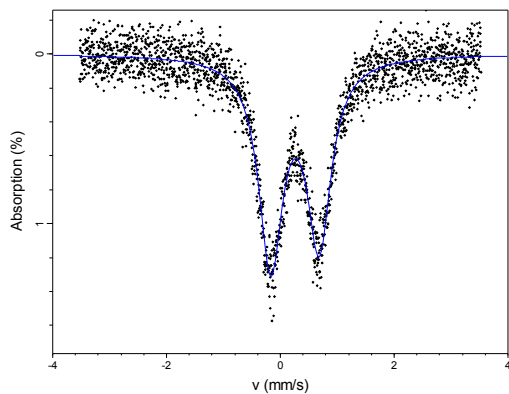
Lorentzian Site Analysis of Sj05130a (295K)



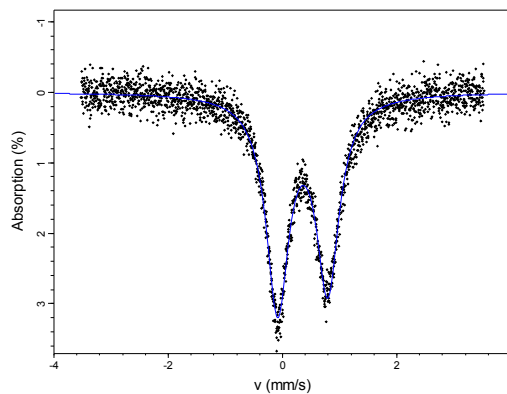
Lorentzian Site Analysis of Sj05104z (78K)



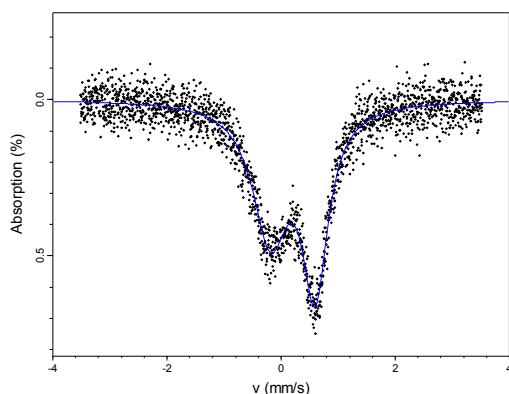
Lorentzian Site Analysis of Sj05203a (295K)



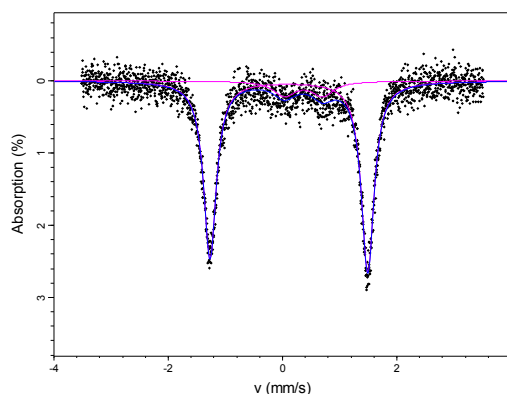
Lorentzian Site Analysis of Sj05203x (78K)



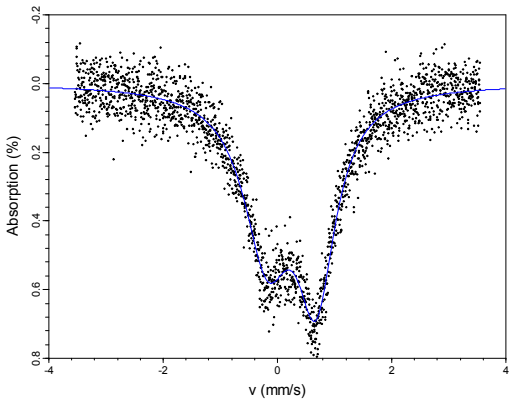
Lorentzian Site Analysis of Sj05303a (295K)



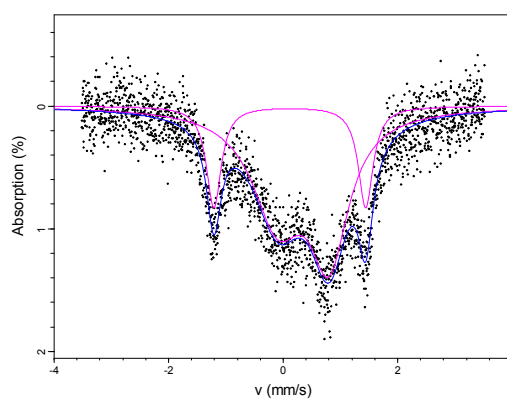
Lorentzian Site Analysis of Sj05303x (78K)



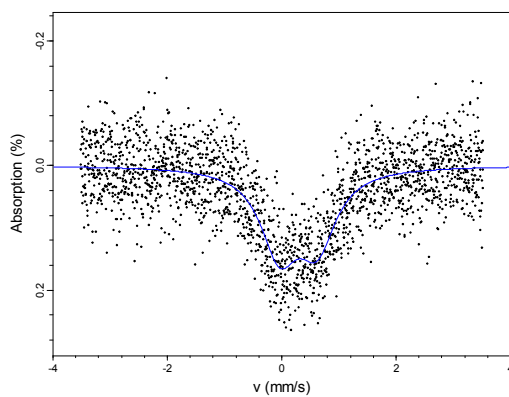
Lorentzian Site Analysis of Sj05503a (295K)



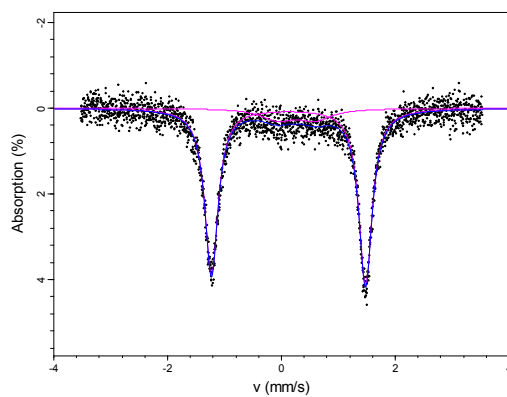
Lorentzian Site Analysis of Sj05503x (78K)



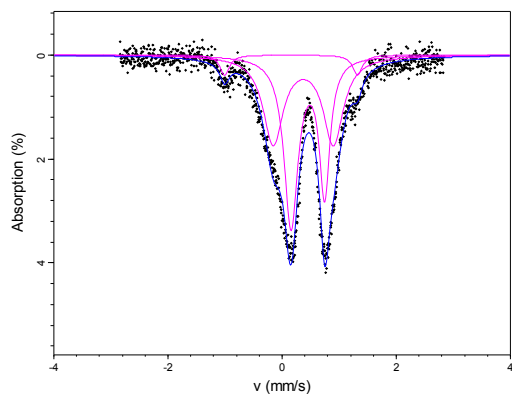
Lorentzian Site Analysis of Sj05703a (295K)



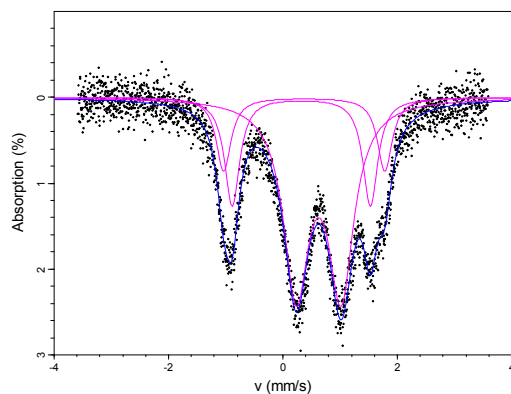
Lorentzian Site Analysis of Sj05703x (78K)



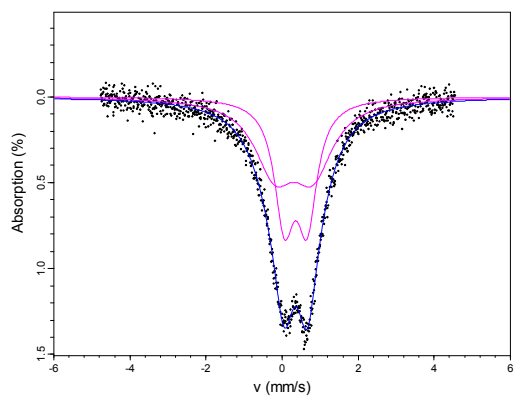
Lorentzian Site Analysis of Sj06018a (295K)



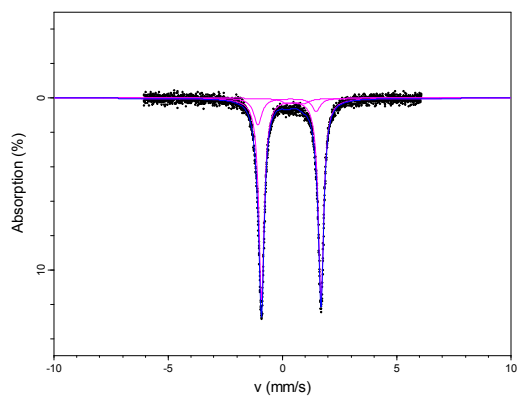
Lorentzian Site Analysis of Sj06003x (78K)



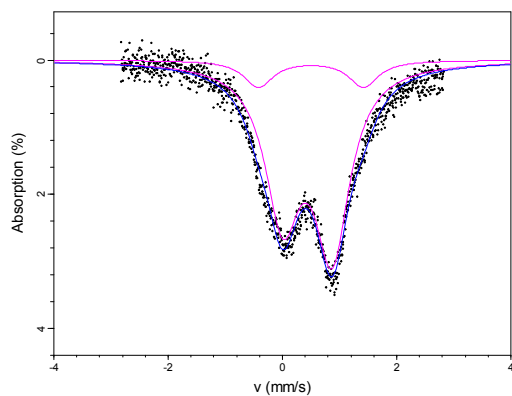
Lorentzian Site Analysis of Sj06130a (295K)



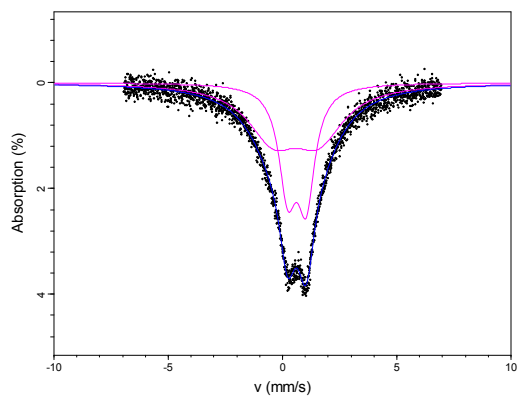
Lorentzian Site Analysis of Sj06105x (78K)



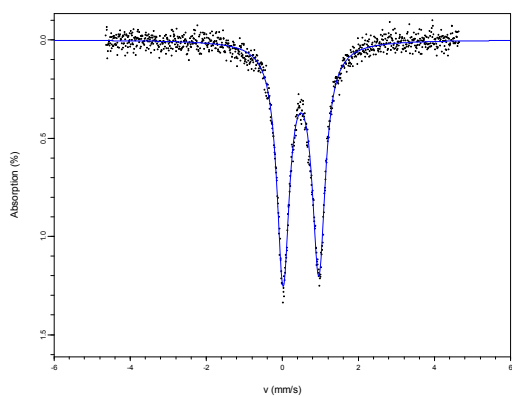
Lorentzian Site Analysis of Sj06218a (295K)



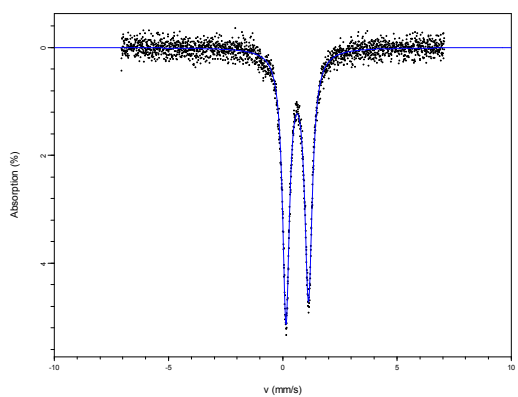
Lorentzian Site Analysis of Sj06206x (78K)



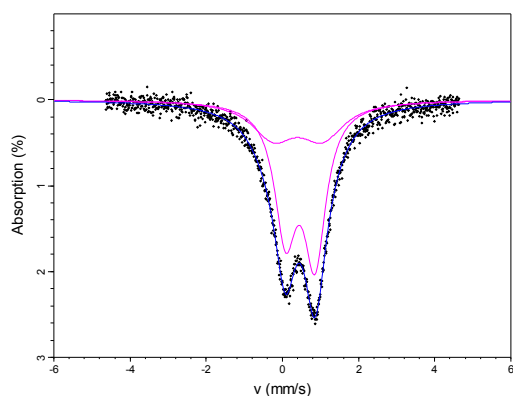
Lorentzian Site Analysis of Sj06335a (295K)



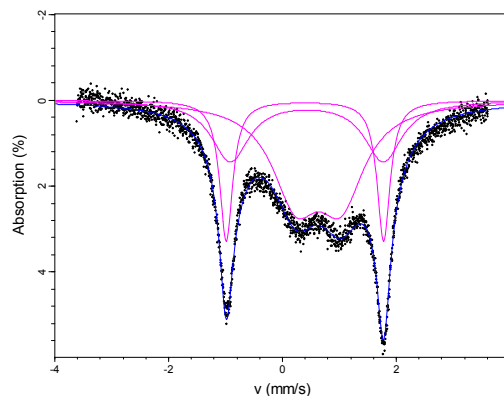
Lorentzian Site Analysis of Sj06306x (78K)



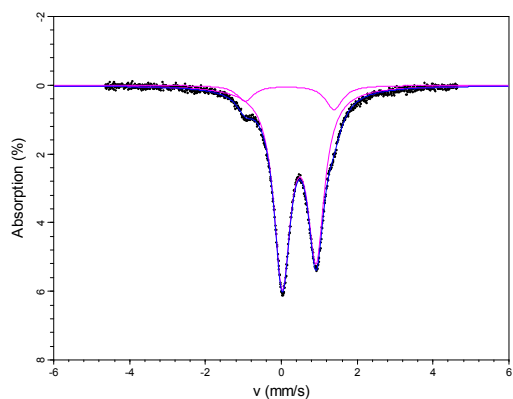
Lorentzian Site Analysis of Sj06435a (295K)



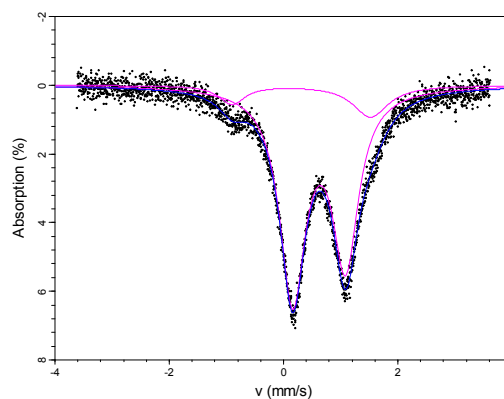
Lorentzian Site Analysis of Sj06403x (78K)



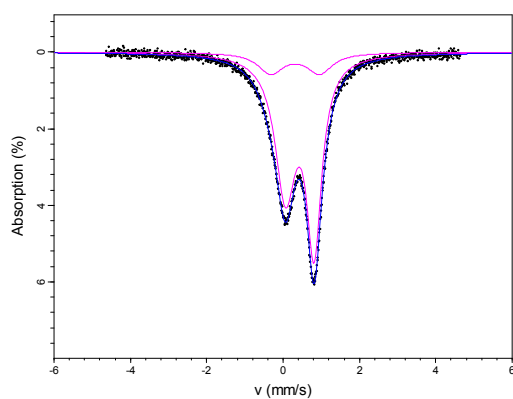
Lorentzian Site Analysis of Sj06535a (295K)



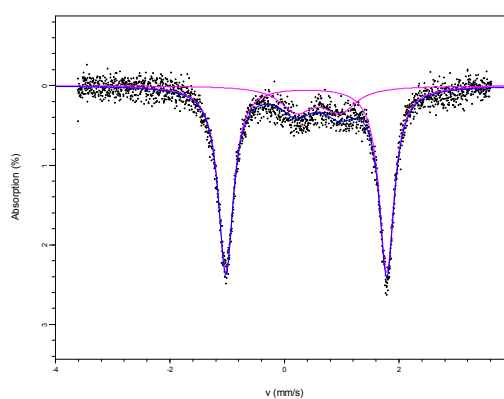
Lorentzian Site Analysis of Sj06503x (78K)



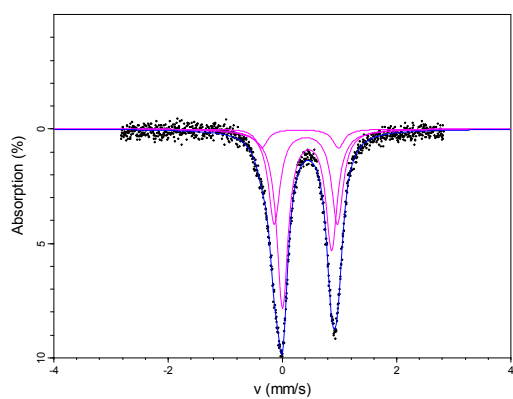
Lorentzian Site Analysis of Sj06635a (295K)



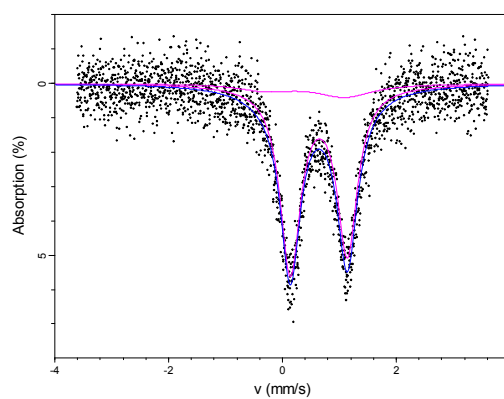
Lorentzian Site Analysis of Sj06603x (78K)



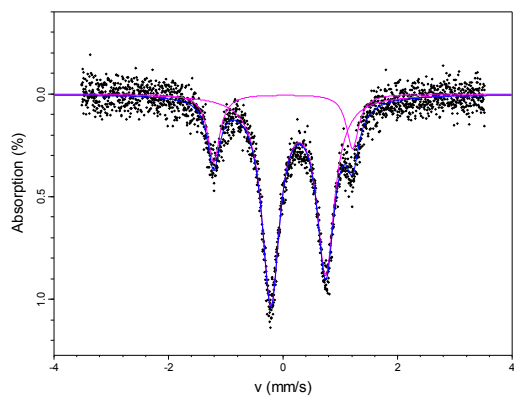
Lorentzian Site Analysis of Sj07618a (295K)



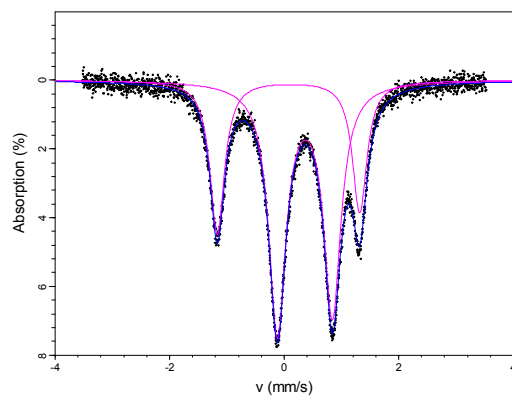
Lorentzian Site Analysis of Sj07603x (78K)



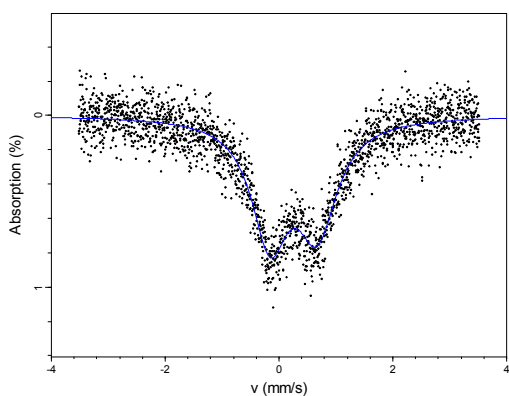
Lorentzian Site Analysis of Sj07703a (295K)



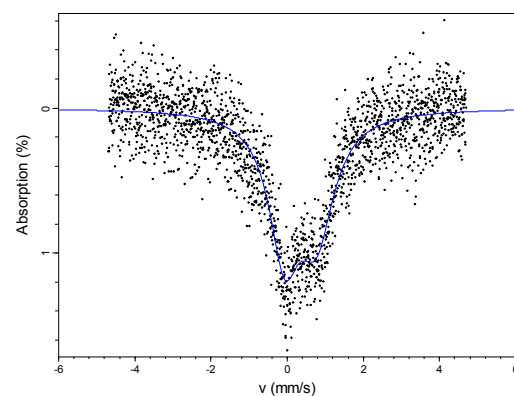
Lorentzian Site Analysis of Sj07703y (78K)



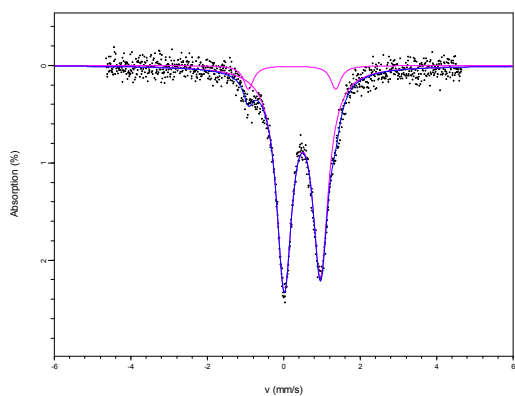
Lorentzian Site Analysis of Sj07803a (295K)



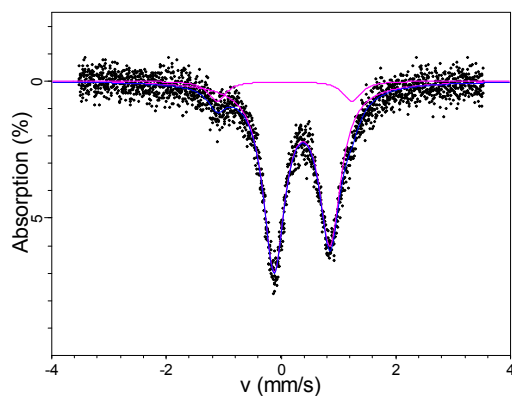
Lorentzian Site Analysis of Sj07804x (78K)



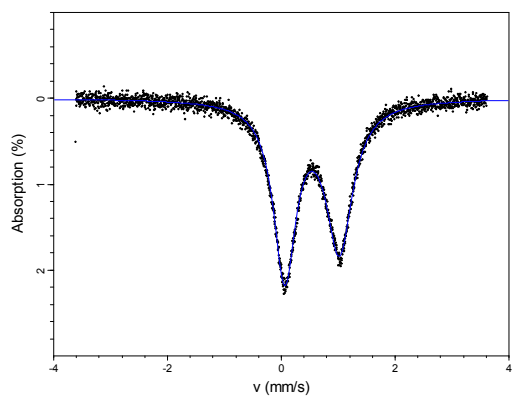
Lorentzian Site Analysis of Sj08235a (295K)



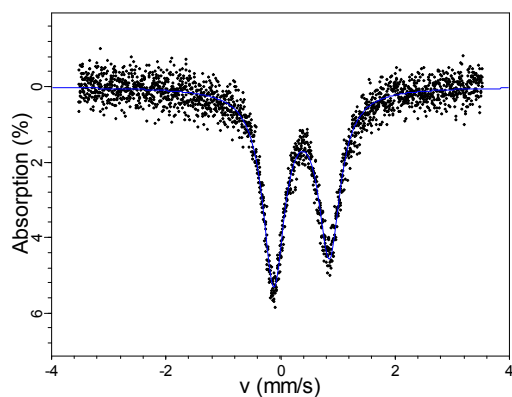
Lorentzian Site Analysis of Sj08203x (78K)



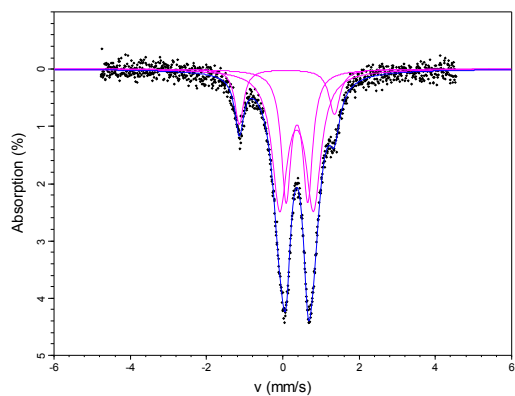
Lorentzian Site Analysis of Sj08303a (295K)



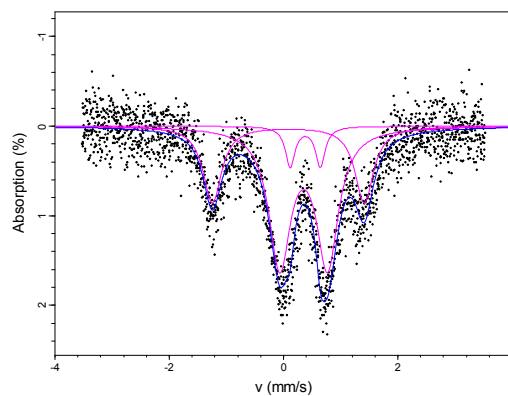
Lorentzian Site Analysis of Sj08303x (78K)



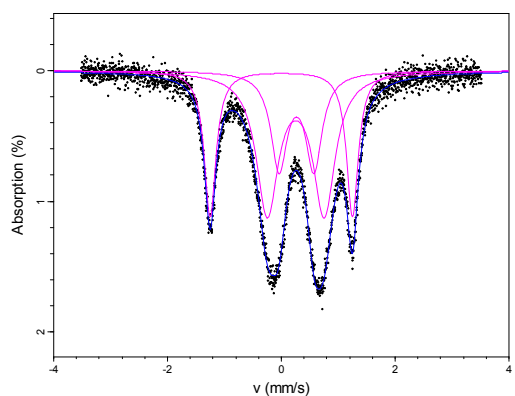
Lorentzian Site Analysis of Sj08430a (295K)



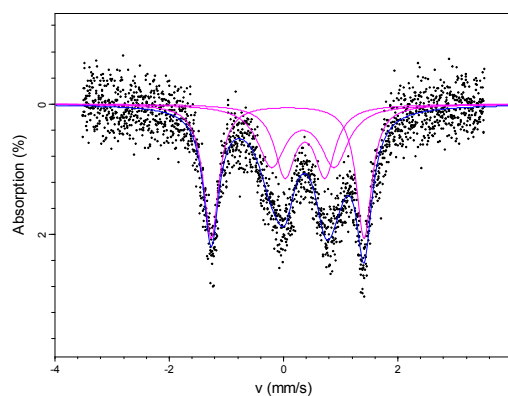
Lorentzian Site Analysis of Sj08403z (78K)



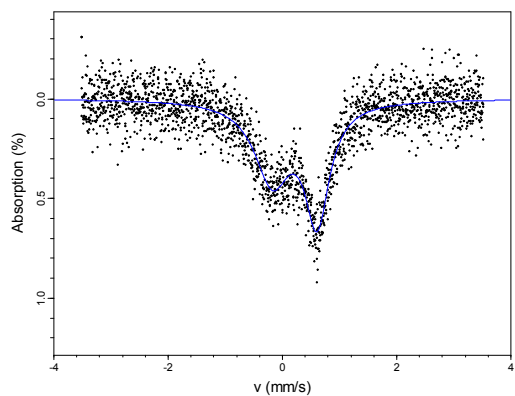
Lorentzian Site Analysis of Sj08503a (295K)



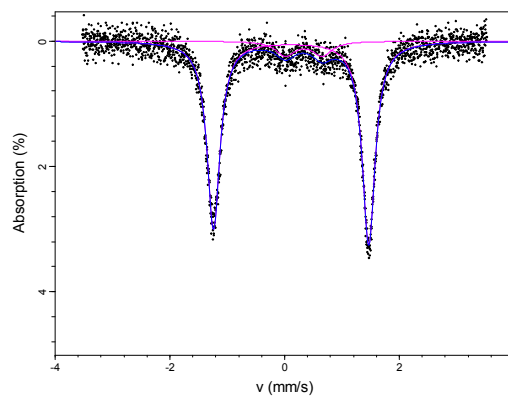
Lorentzian Site Analysis of Sj08503x (78K)



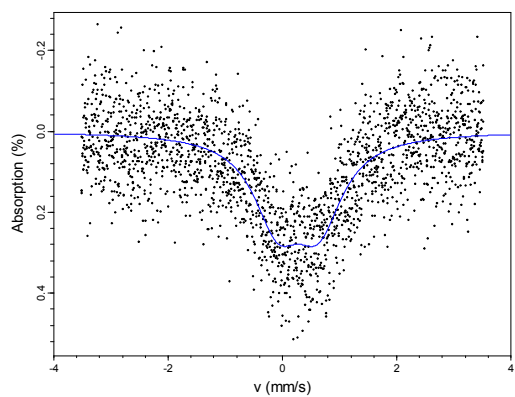
Lorentzian Site Analysis of Sj09203a (295K)



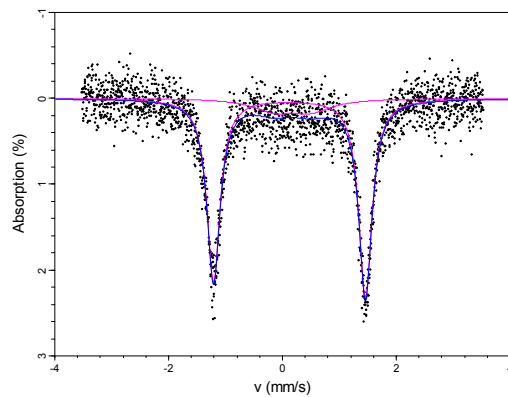
Lorentzian Site Analysis of Sj09203x (78K)



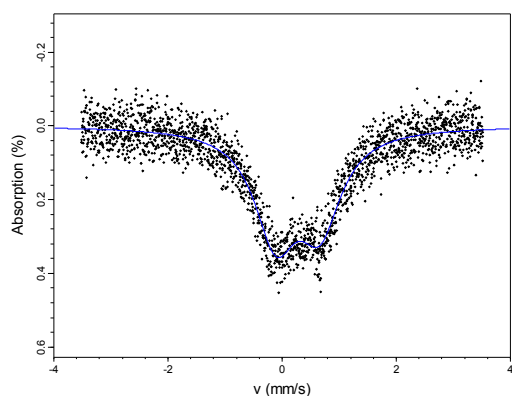
Lorentzian Site Analysis of Sj09303a (295K)



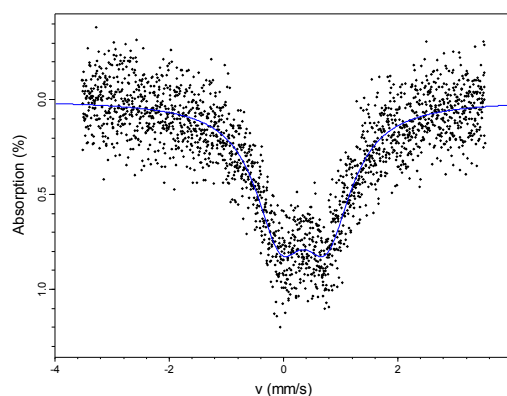
Lorentzian Site Analysis of Sj09303x (78K)



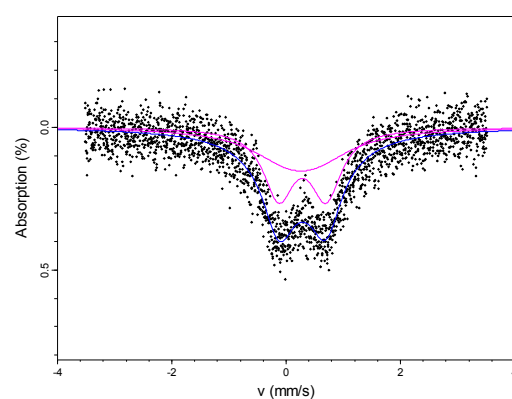
Lorentzian Site Analysis of Sj09403a (295K)



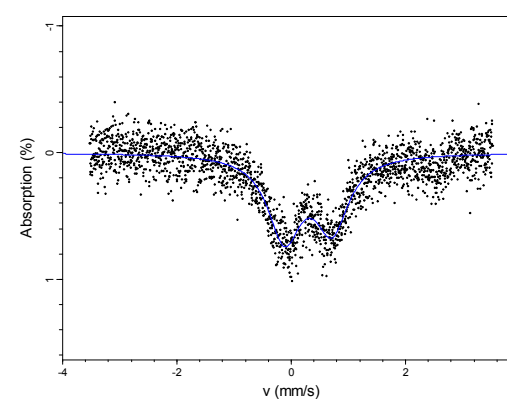
Lorentzian Site Analysis of Sj09403x (78K)



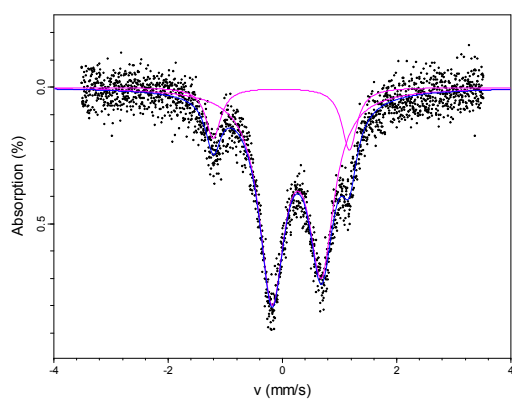
Lorentzian Site Analysis of Sj09503a (295K)



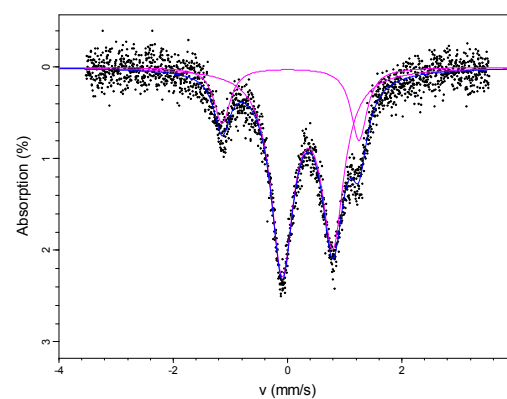
Lorentzian Site Analysis of Sj09503x (78K)



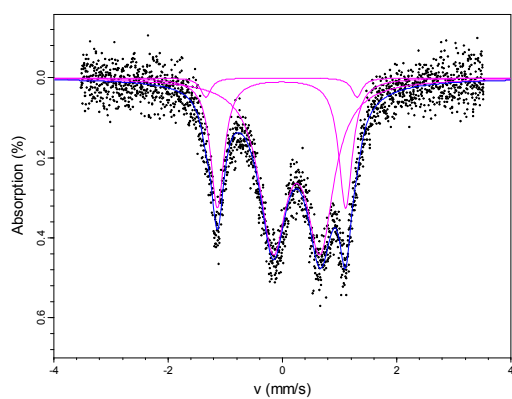
Lorentzian Site Analysis of Sj09603a (295K)



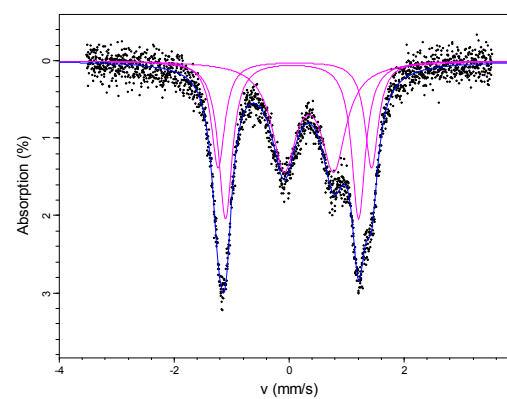
Lorentzian Site Analysis of Sj09603x (78K)



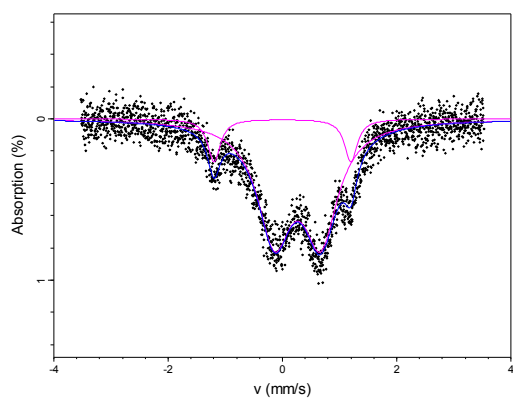
Lorentzian Site Analysis of Sj09803a (295K)



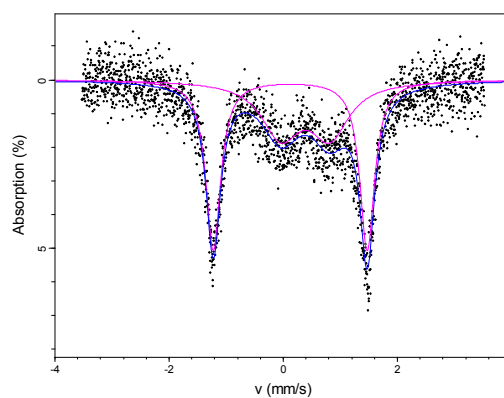
Lorentzian Site Analysis of Sj09803x (78K)



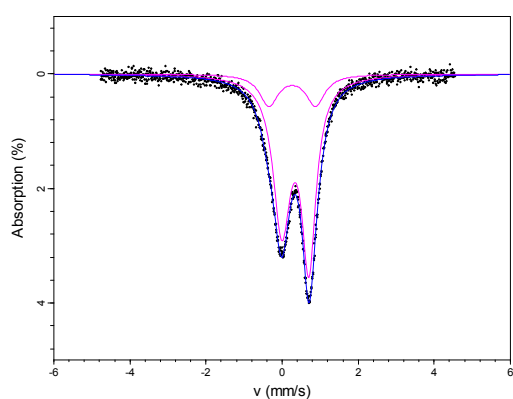
Lorentzian Site Analysis of Sj09903a (295K)



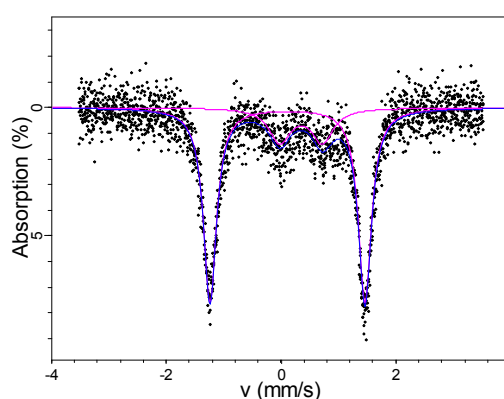
Lorentzian Site Analysis of Sj09903x (78K)



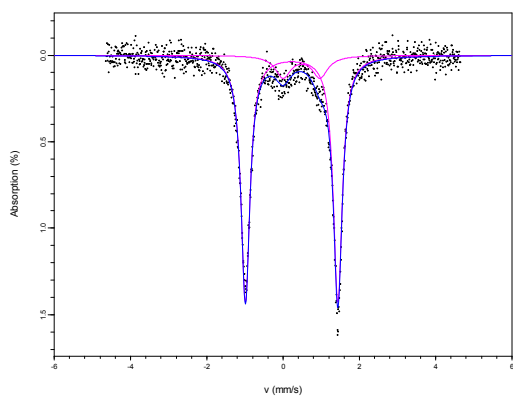
Lorentzian Site Analysis of Sj10030a (295K)



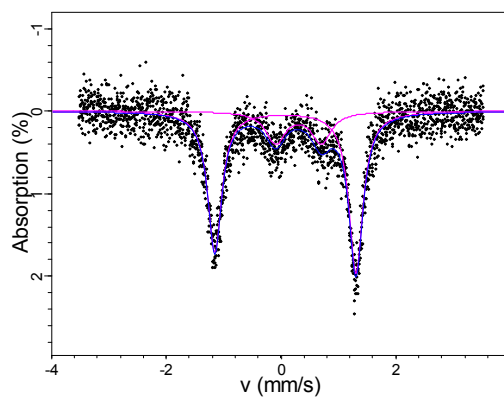
Lorentzian Site Analysis of Sj10003x



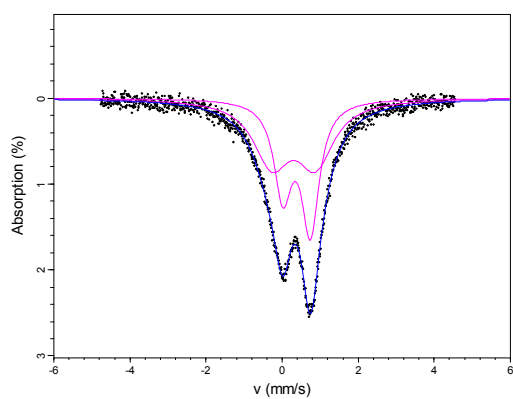
Lorentzian Site Analysis of Sj10135a (295K)



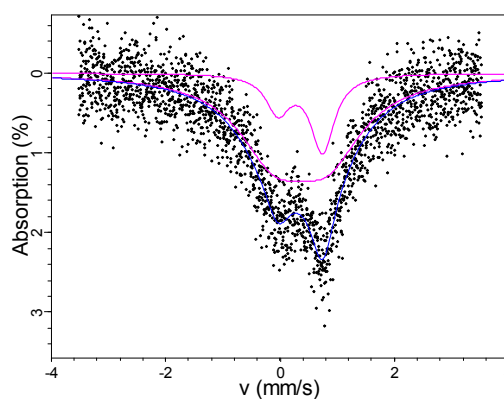
Lorentzian Site Analysis of Sj10103x



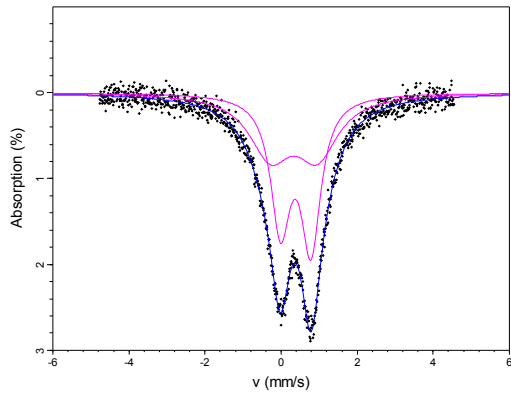
Lorentzian Site Analysis of Sj10230a (295K)



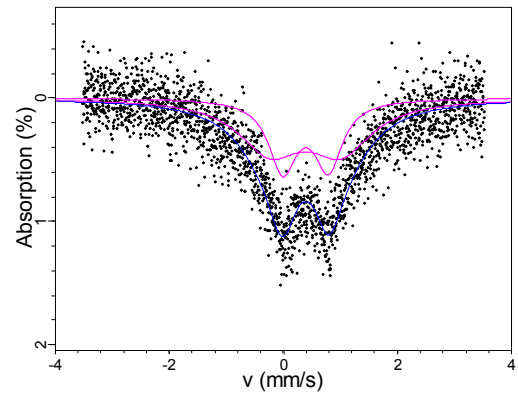
Lorentzian Site Analysis of Sj10203x



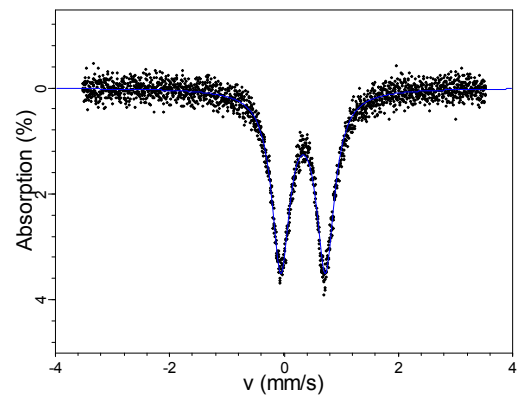
Lorentzian Site Analysis of Sj10330a (295K)



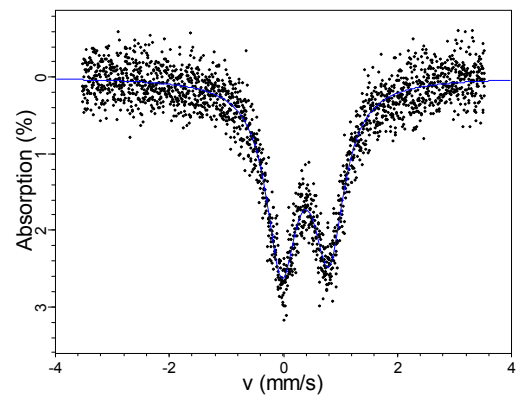
Lorentzian Site Analysis of Sj10303x



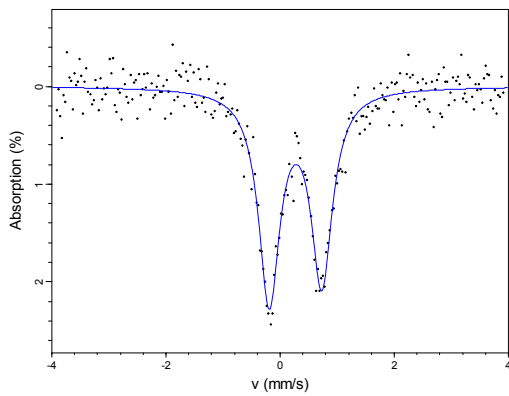
Lorentzian Site Analysis of Sj10703x



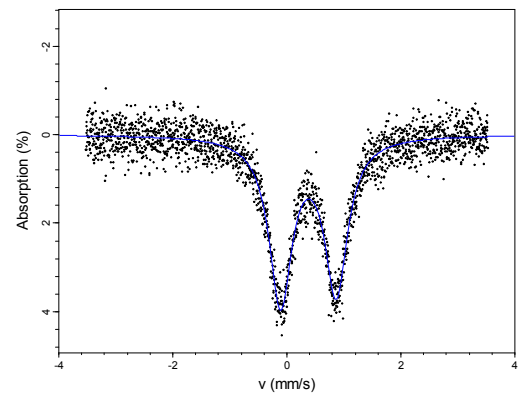
Lorentzian Site Analysis of Sj10803x



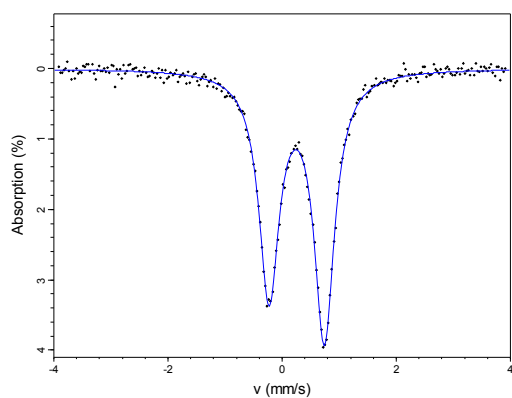
Lorentzian Site Analysis of sj20007a (295K)



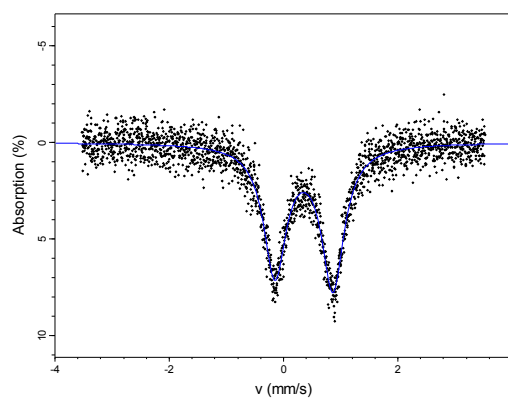
Lorentzian Site Analysis of Sj20003x (78K)



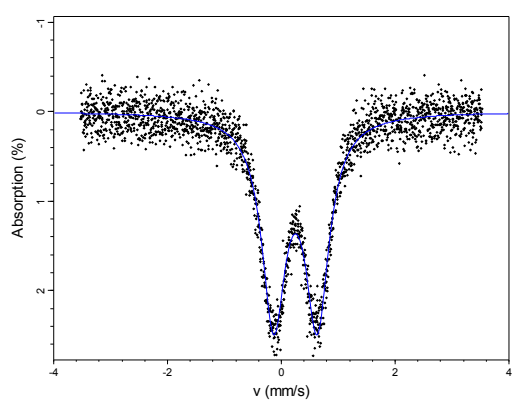
Lorentzian Site Analysis of sj20107a (295K)



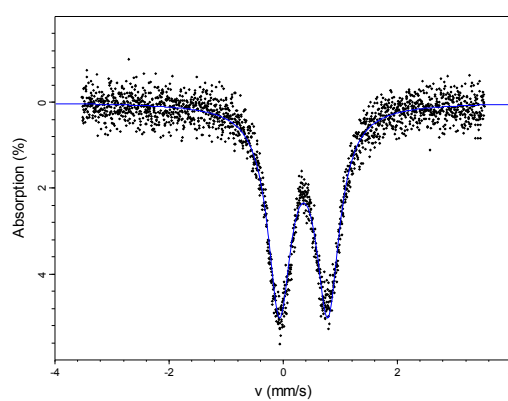
Lorentzian Site Analysis of Sj20103x (78K)



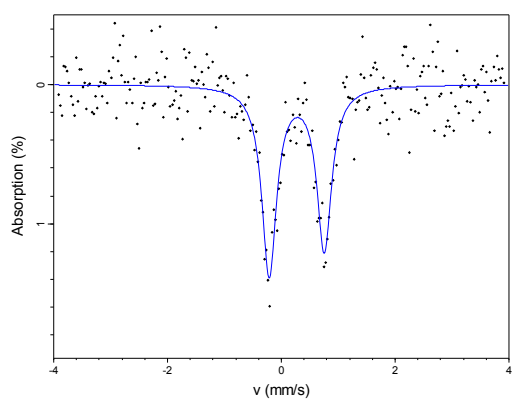
Lorentzian Site Analysis of Sj20203a (295K)



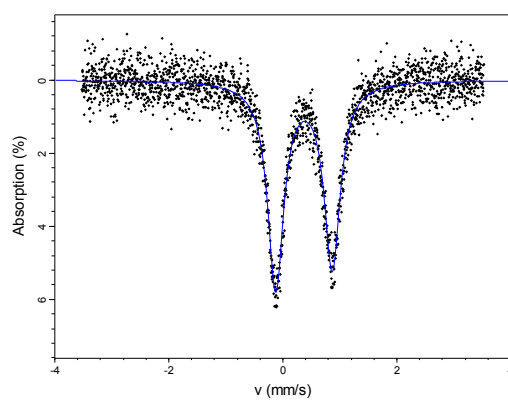
Lorentzian Site Analysis of Sj20203x (78K)



Lorentzian Site Analysis of sj20307a (295K)

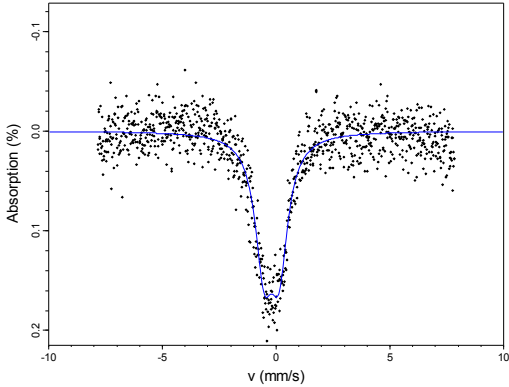


Lorentzian Site Analysis of Sj20303x (78K)

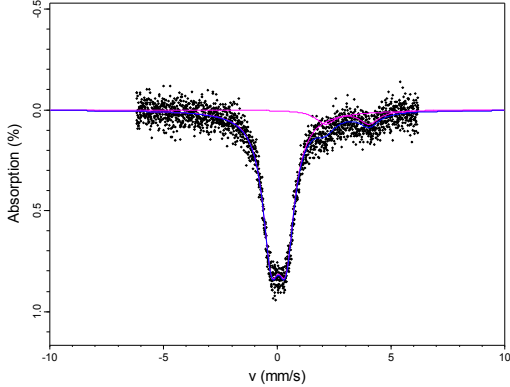


Mößbauer-Spektren von Zinnkernen

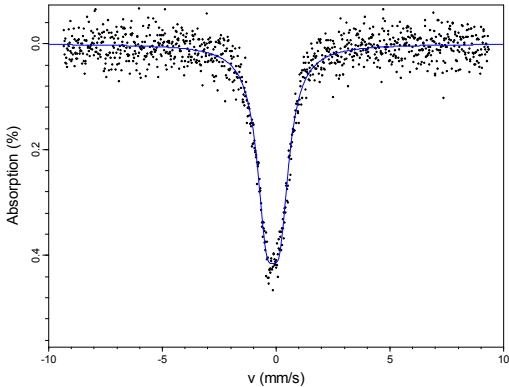
Lorentzian Site Analysis of Sj021 (295K)



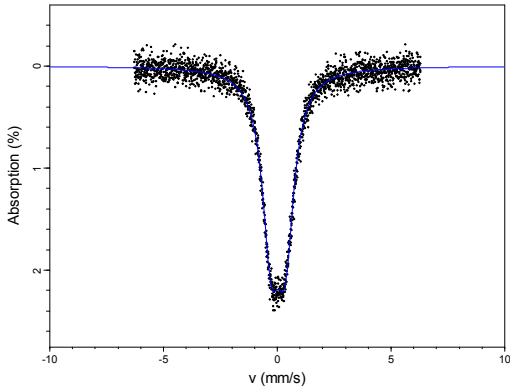
Lorentzian Site Analysis of Sj021 (78K)



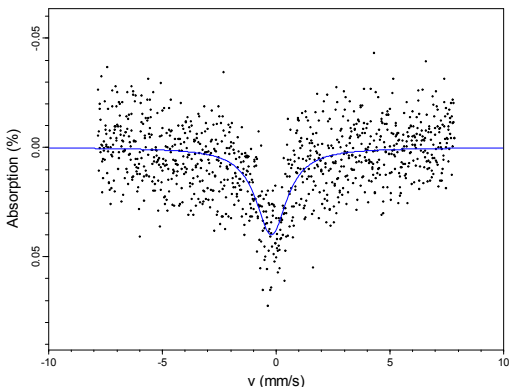
Lorentzian Site Analysis of Sj035 (295K)



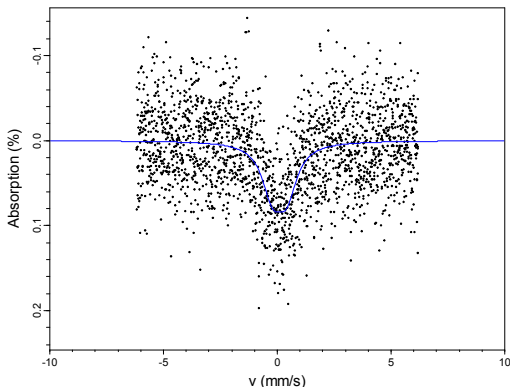
Lorentzian Site Analysis of Sj035 (78K)



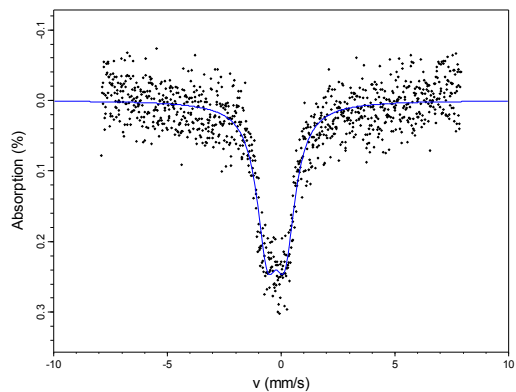
Lorentzian Site Analysis of Sj048 (295K)



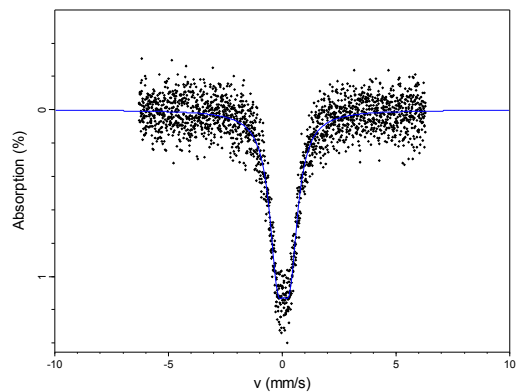
Lorentzian Site Analysis of Sj048 (78K)



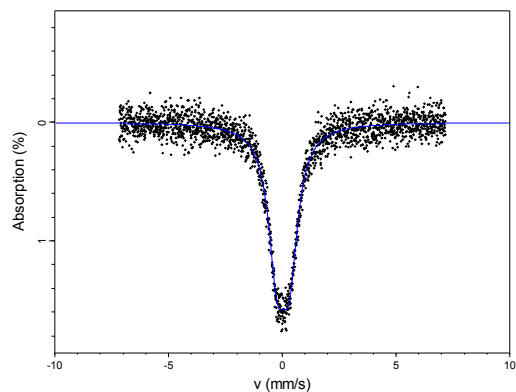
Lorentzian Site Analysis of Sj060 (295K)



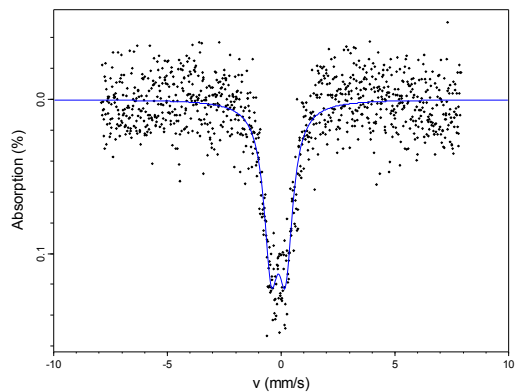
Lorentzian Site Analysis of Sj060 (78K)



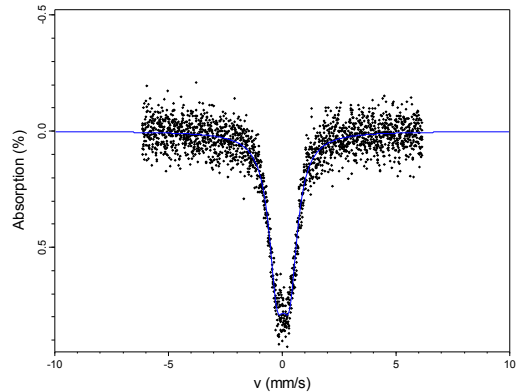
Lorentzian Site Analysis of Sj061 (78K)



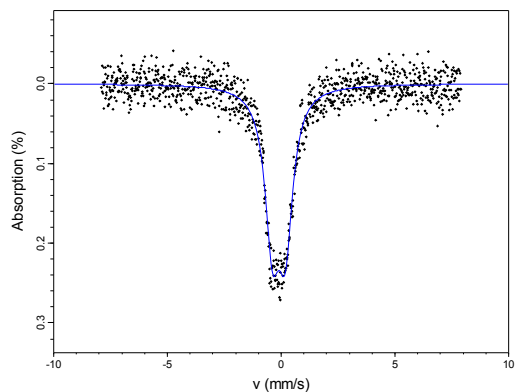
Lorentzian Site Analysis of Sj062 (295K)



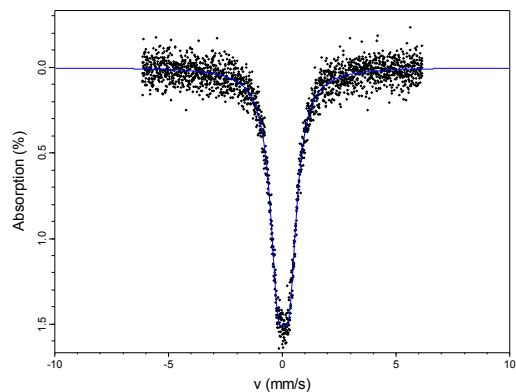
Lorentzian Site Analysis of Sj062 (78K)



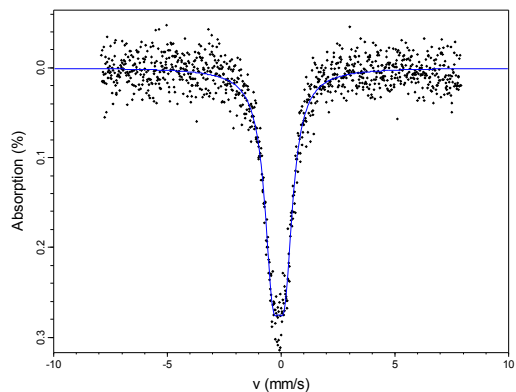
Lorentzian Site Analysis of Sj063 (295K)



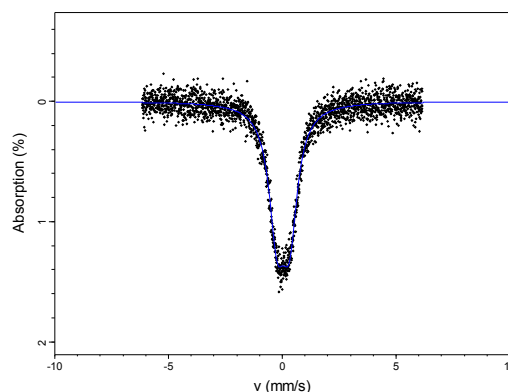
Lorentzian Site Analysis of Sj063 (78K)



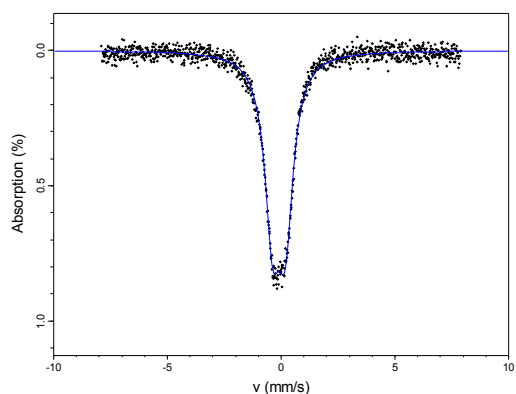
Lorentzian Site Analysis of Sj064 (295K)



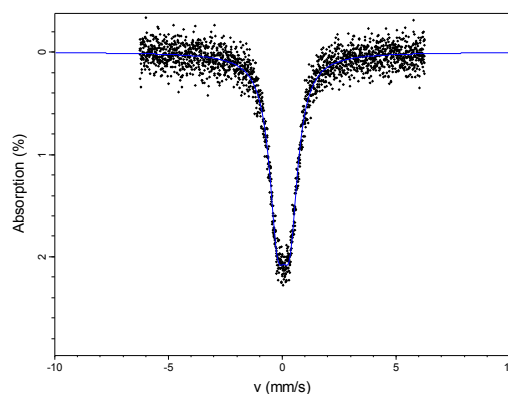
Lorentzian Site Analysis of Sj064 (78K)



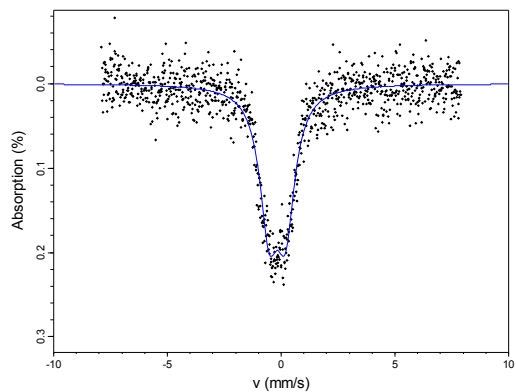
Lorentzian Site Analysis of Sj065 (295K)



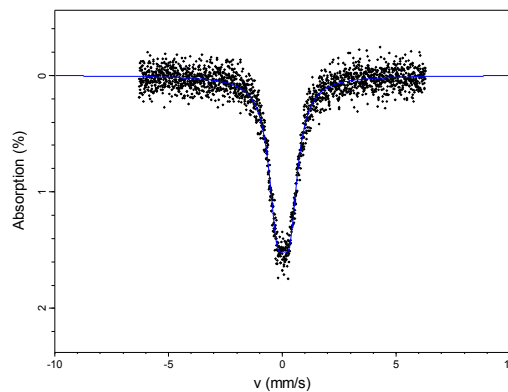
Lorentzian Site Analysis of Sj065 (78K)



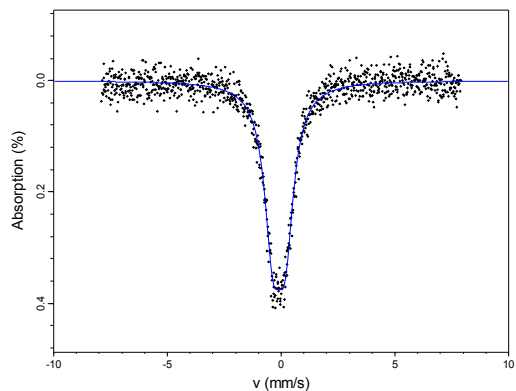
Lorentzian Site Analysis of Sj066 (295K)



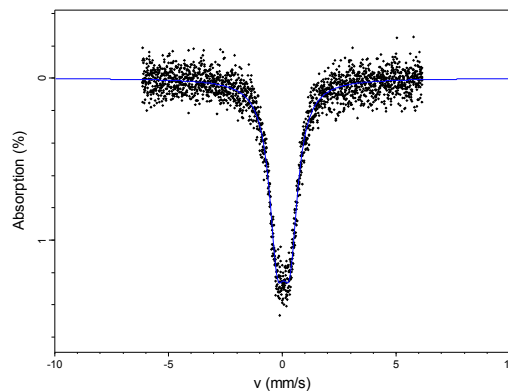
Lorentzian Site Analysis of Sj066 (78K)



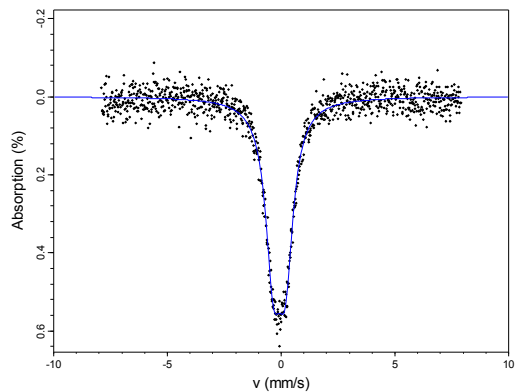
Lorentzian Site Analysis of Sj076 (295K)



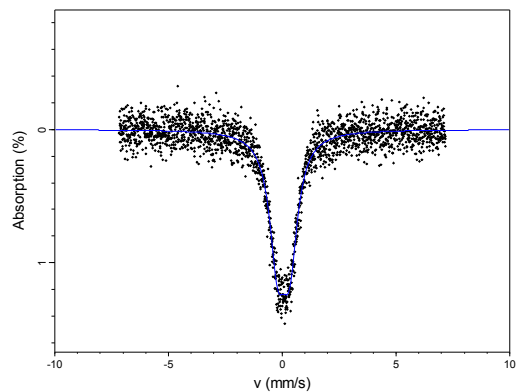
Lorentzian Site Analysis of Sj076 (78K)



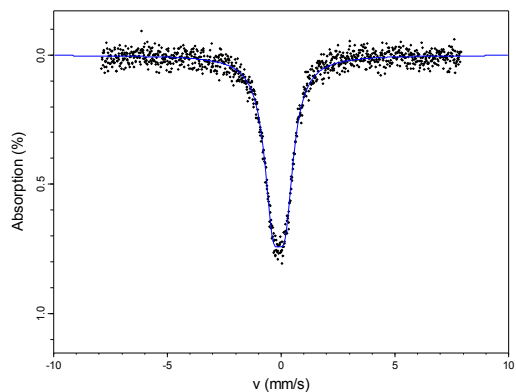
Lorentzian Site Analysis of Sj082 (295K)



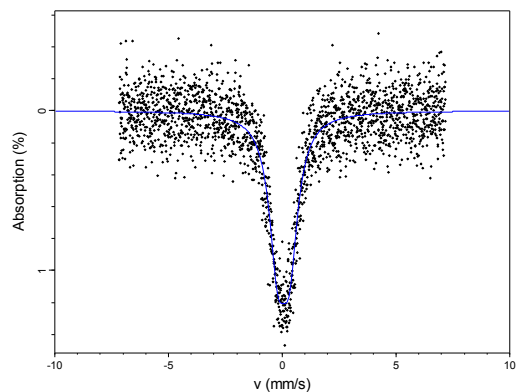
Lorentzian Site Analysis of Sj082 (78K)



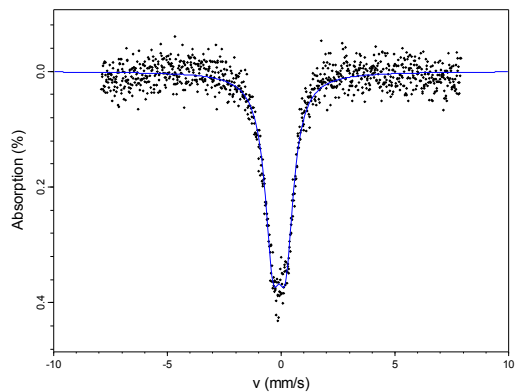
Lorentzian Site Analysis of Sj083 (295K)



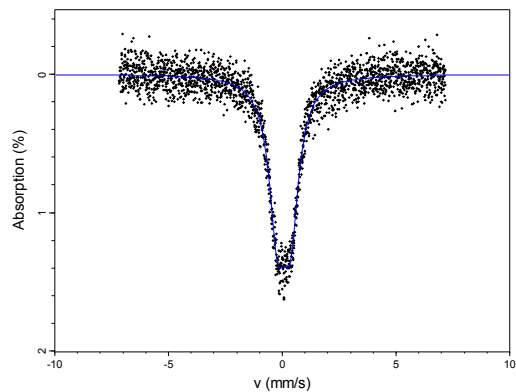
Lorentzian Site Analysis of Sj083 (78K)



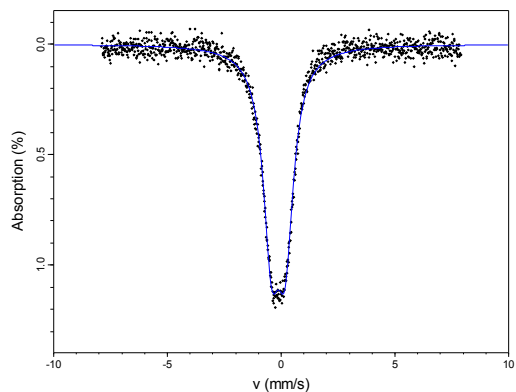
Lorentzian Site Analysis of Sj084 (295K)



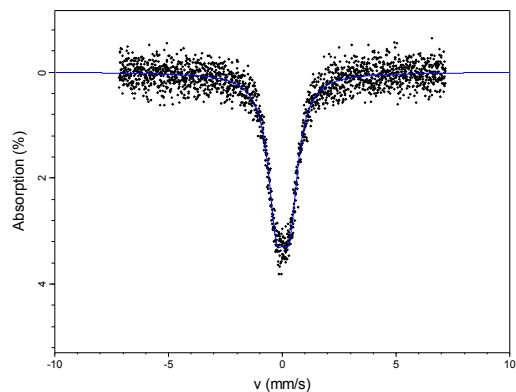
Lorentzian Site Analysis of Sj084 (78K)



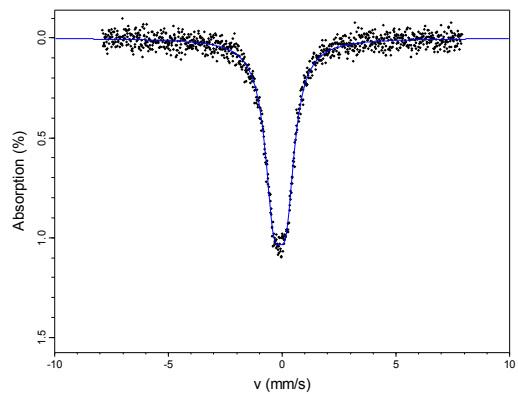
Lorentzian Site Analysis of Sj100 (295K)



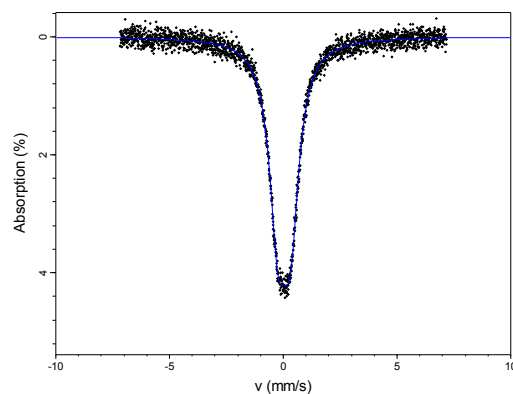
Lorentzian Site Analysis of Sj100 (78K)



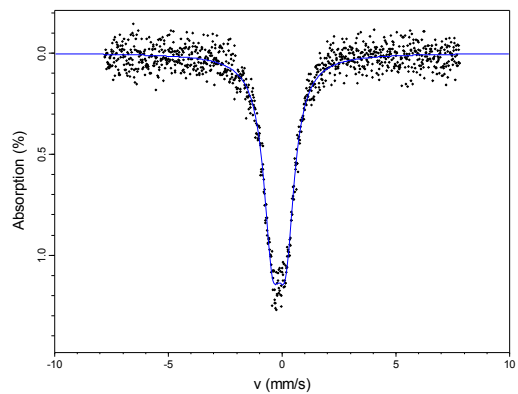
Lorentzian Site Analysis of Sj102 (295K)



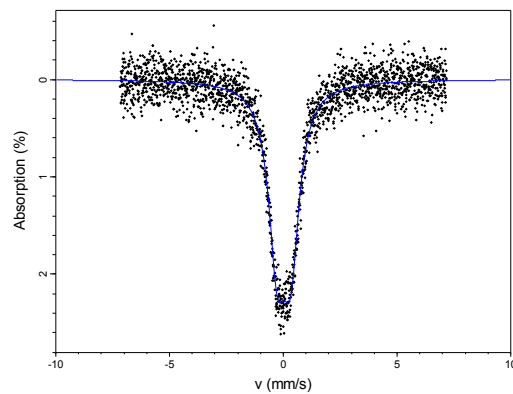
Lorentzian Site Analysis of Sj102 (78K)



Lorentzian Site Analysis of Sj103 (295K)

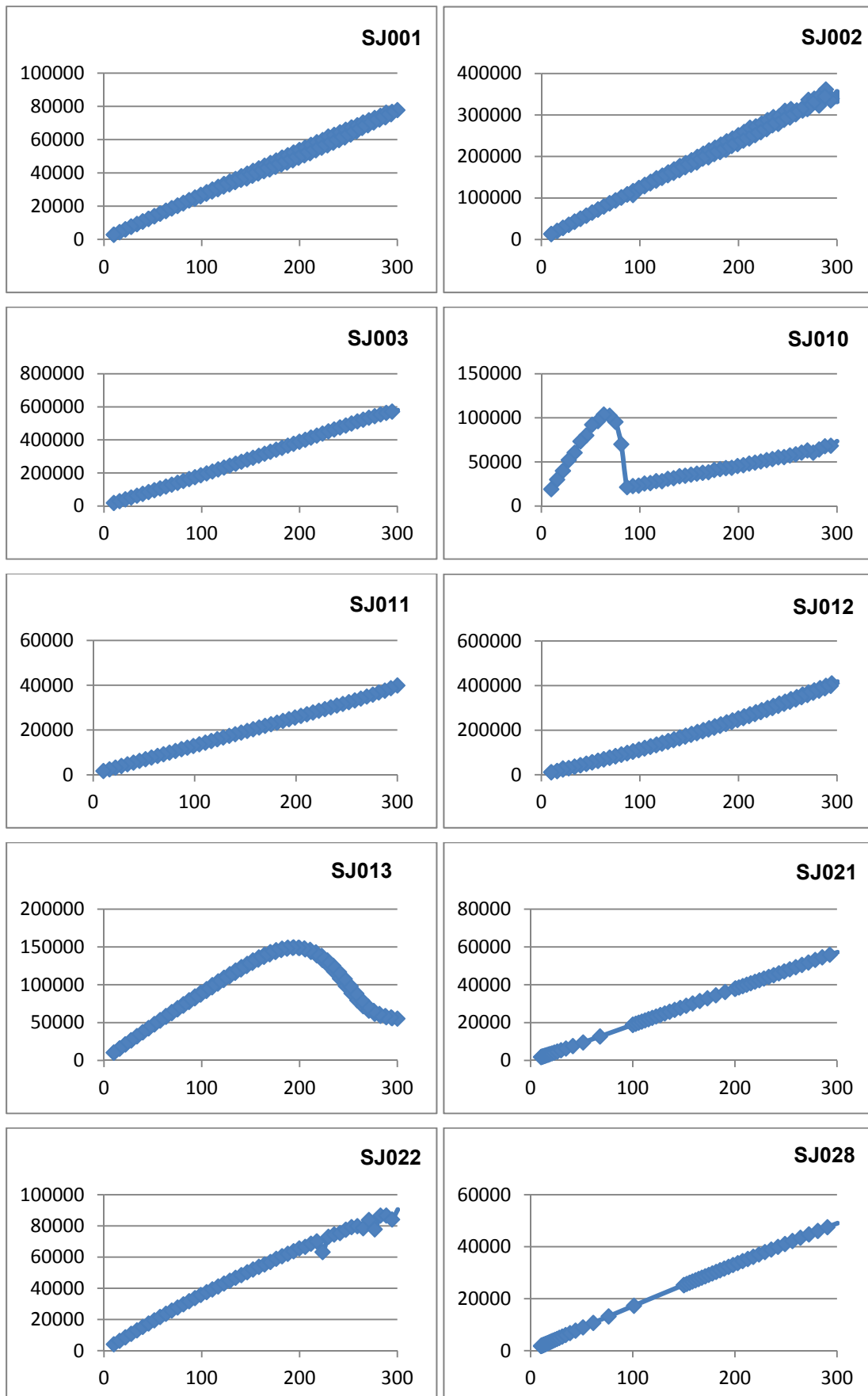


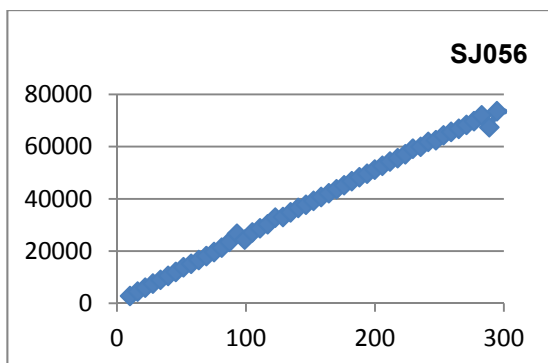
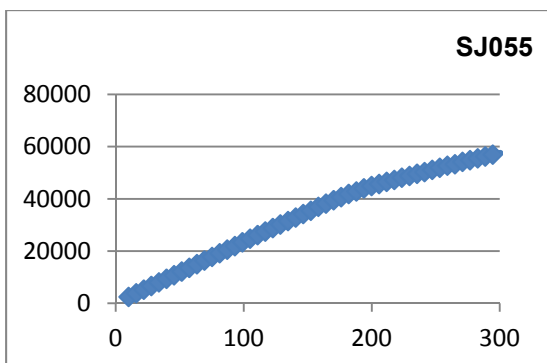
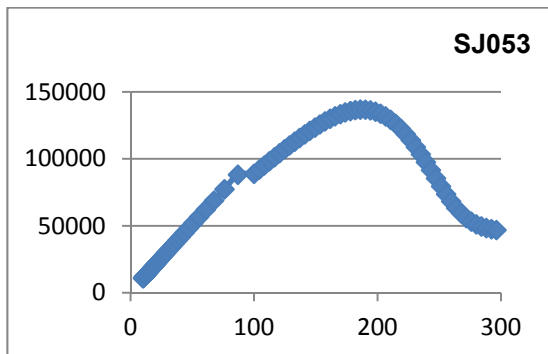
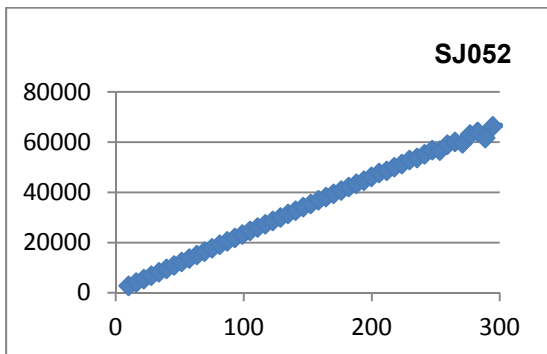
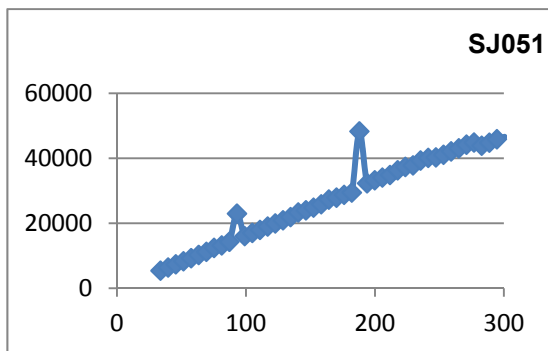
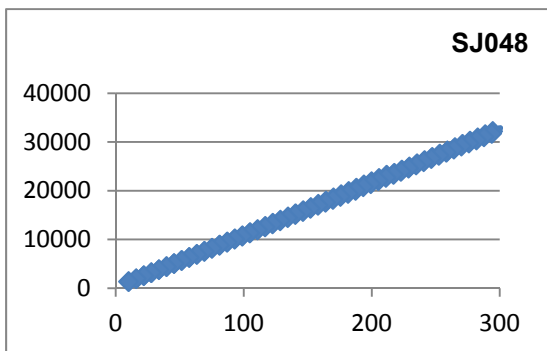
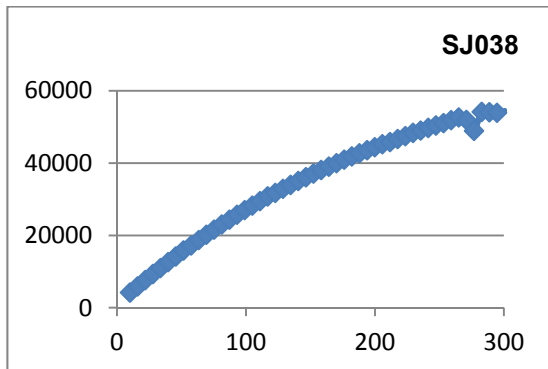
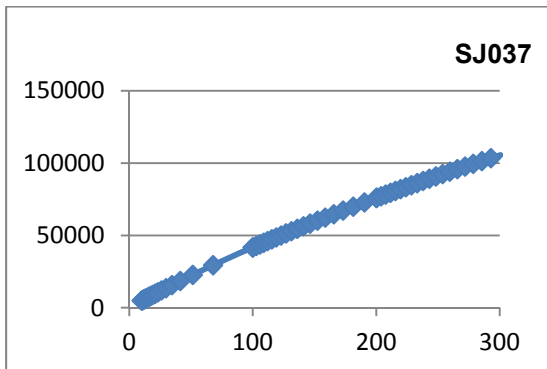
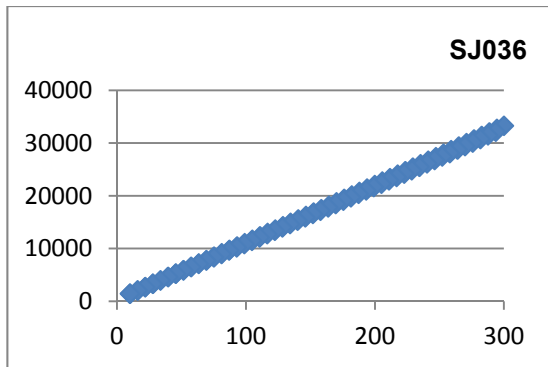
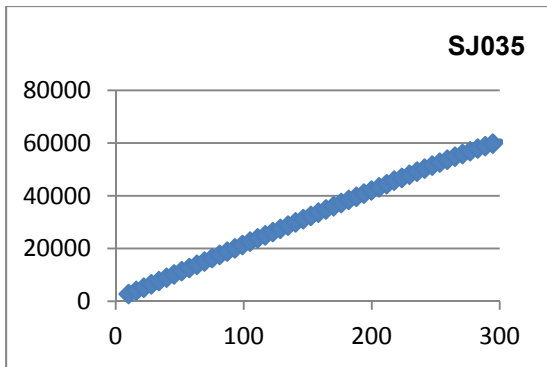
Lorentzian Site Analysis of Sj103 (78K)

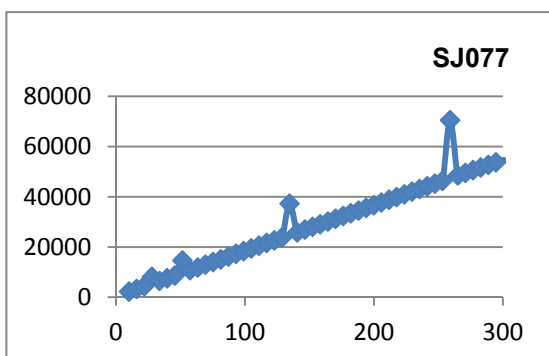
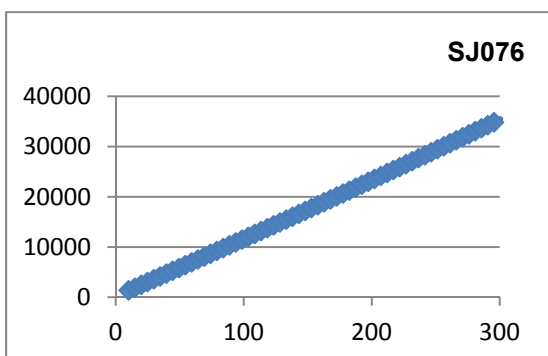
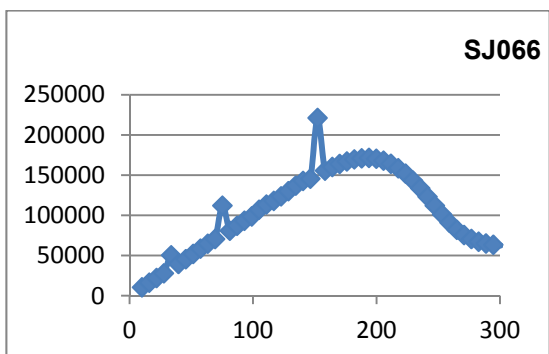
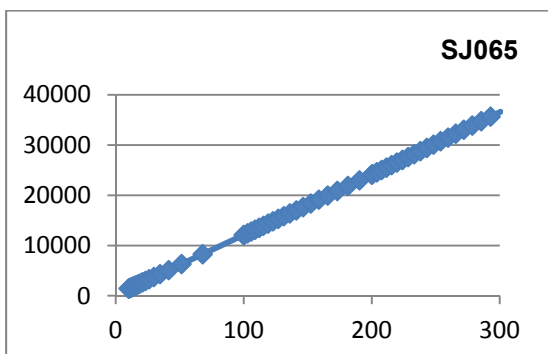
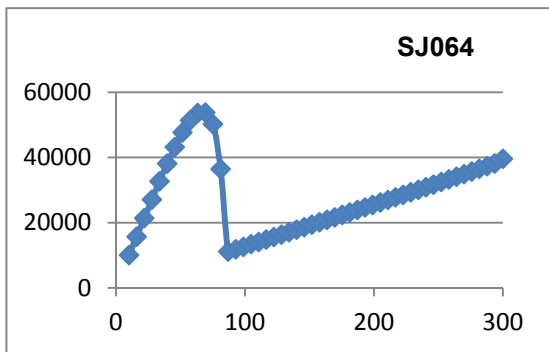
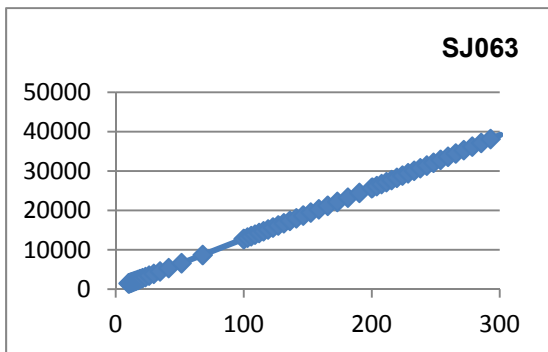
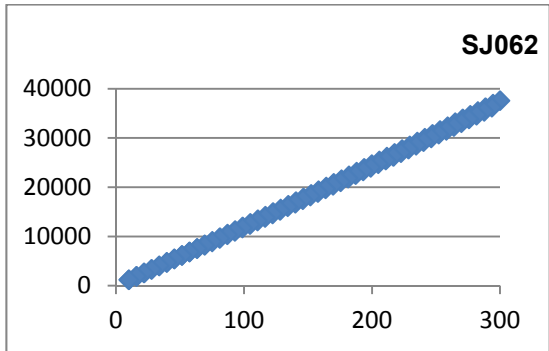
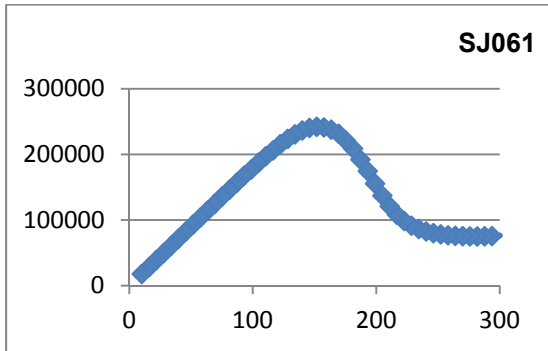
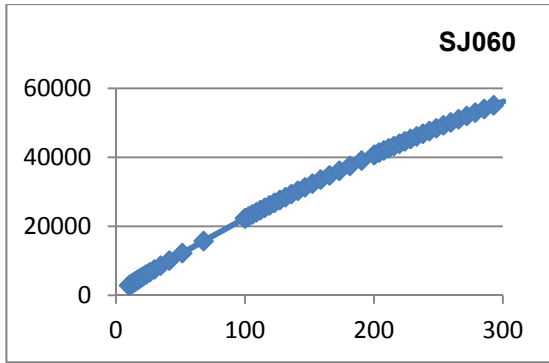
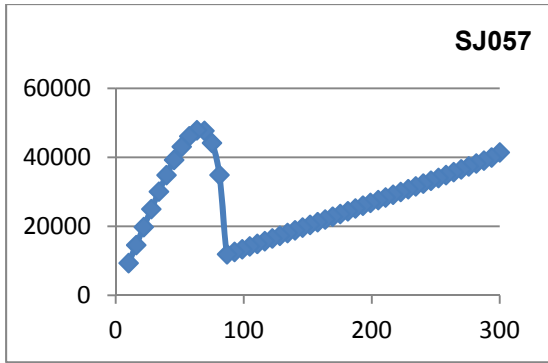


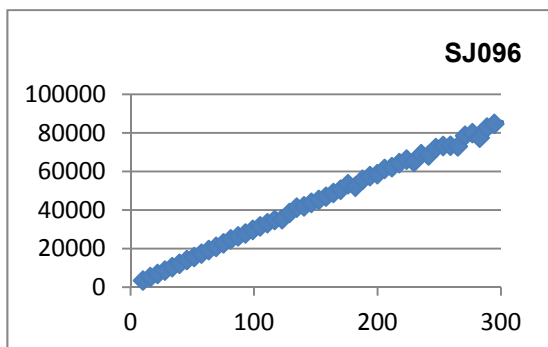
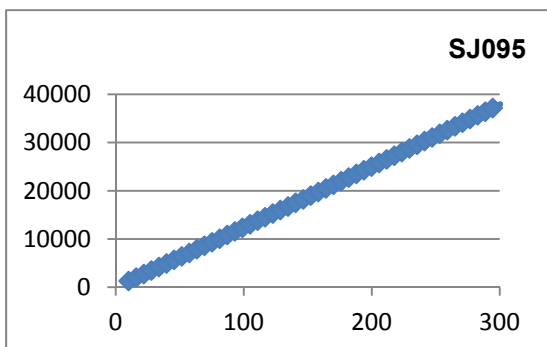
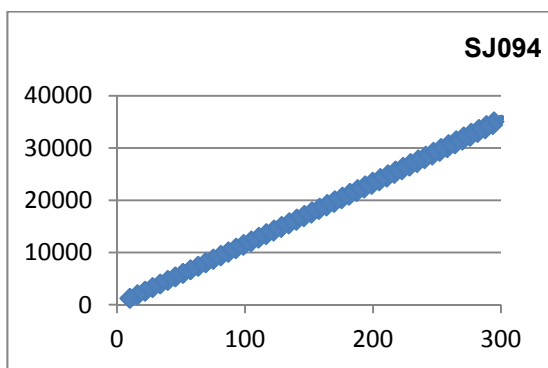
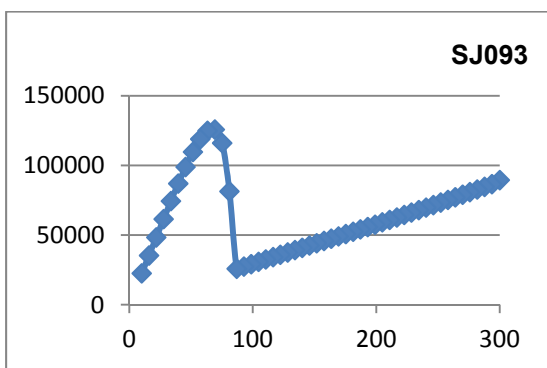
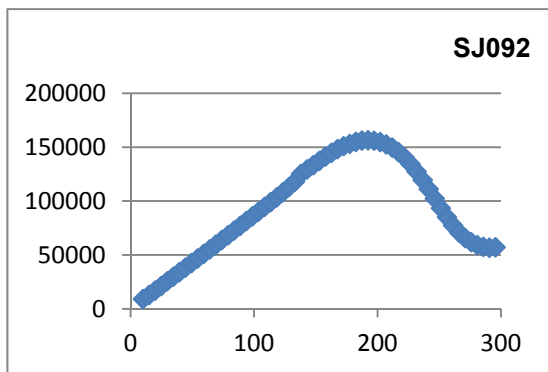
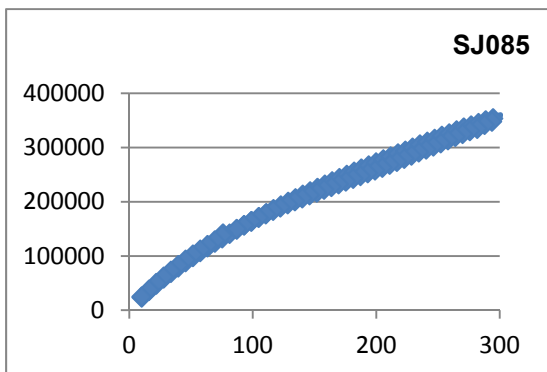
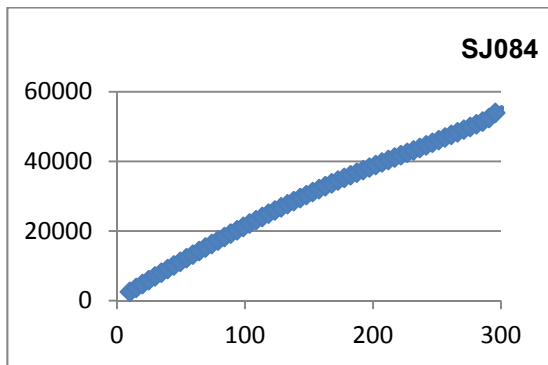
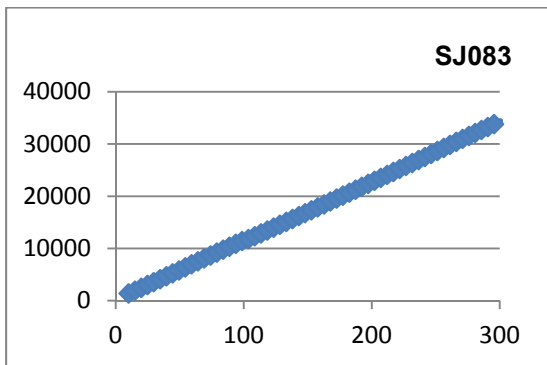
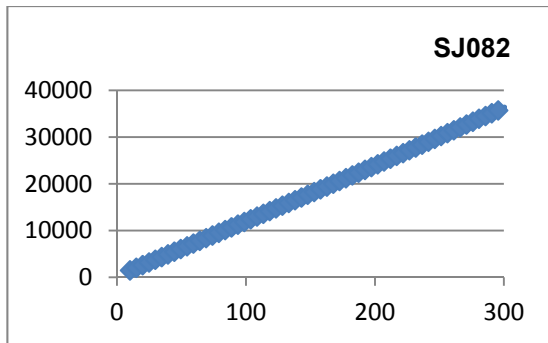
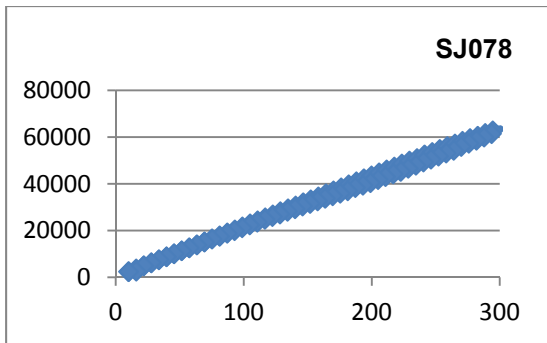
SQUID-Spektren

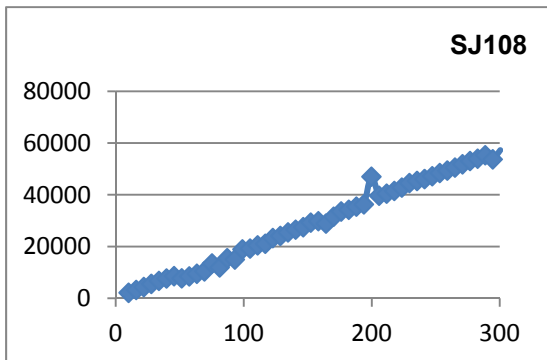
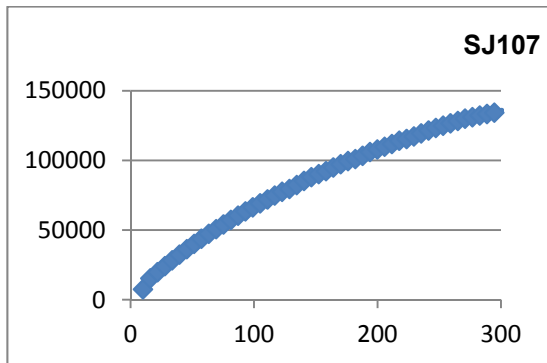
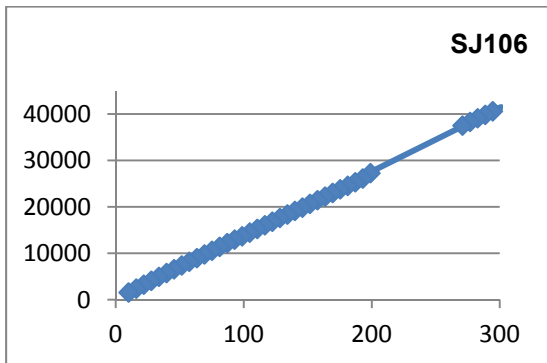
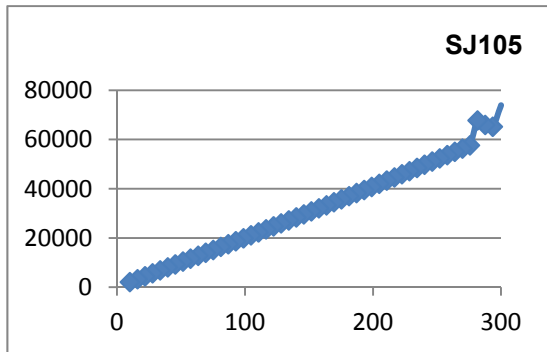
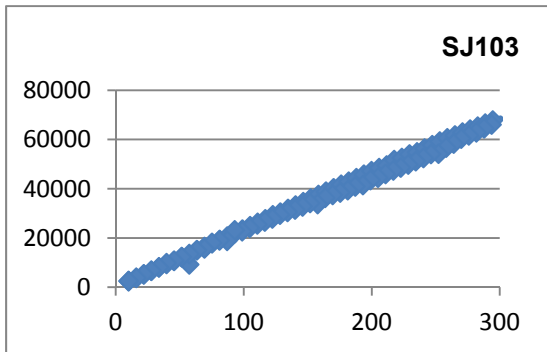
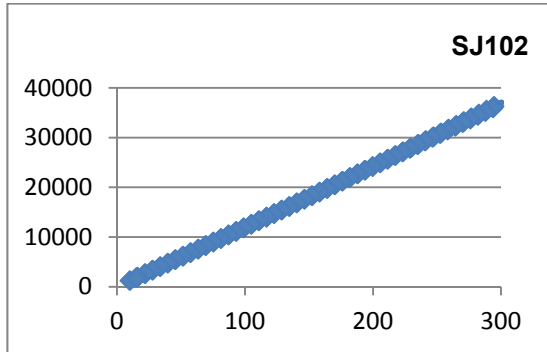
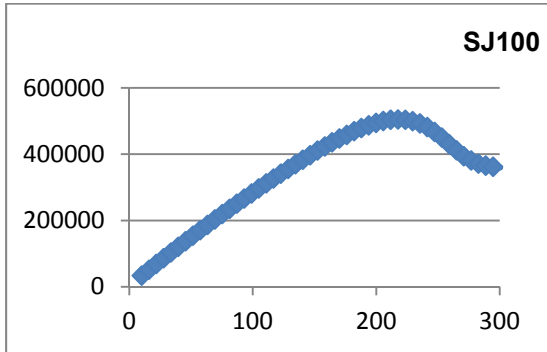
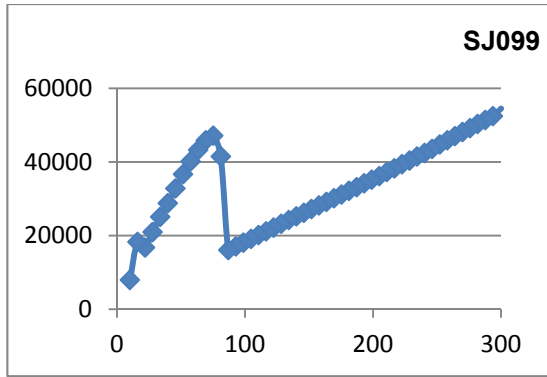
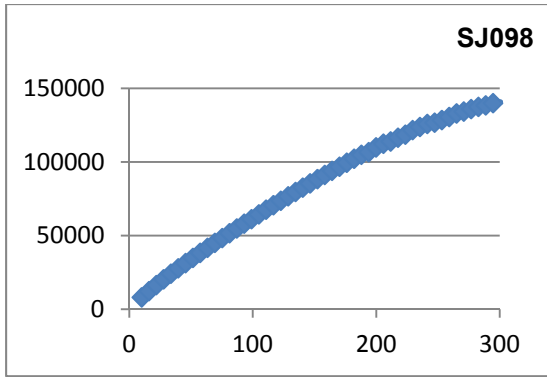
Die Auftragung ist $1/\chi$ [Oe*g/emu] gegen die Temperatur [K]



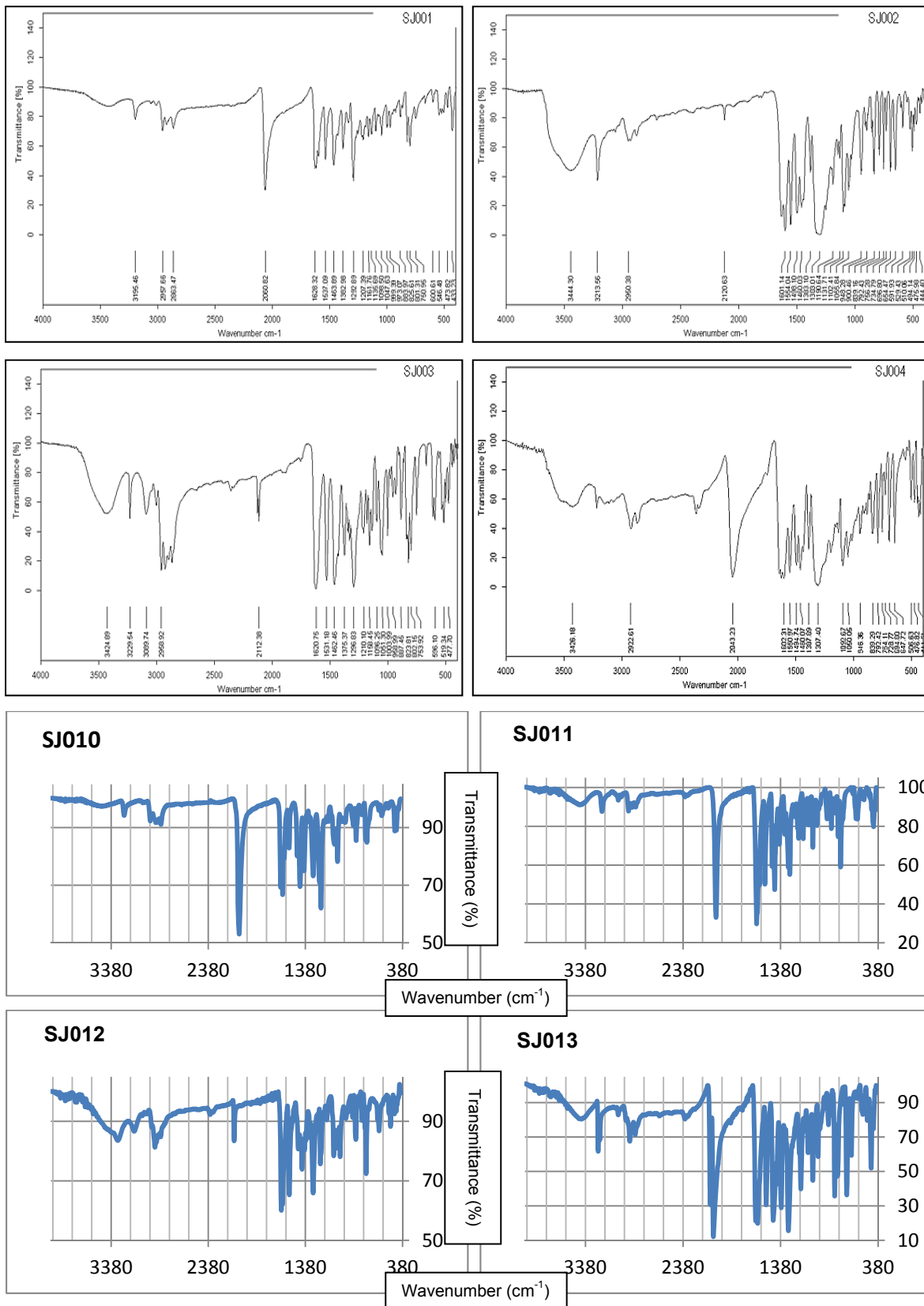


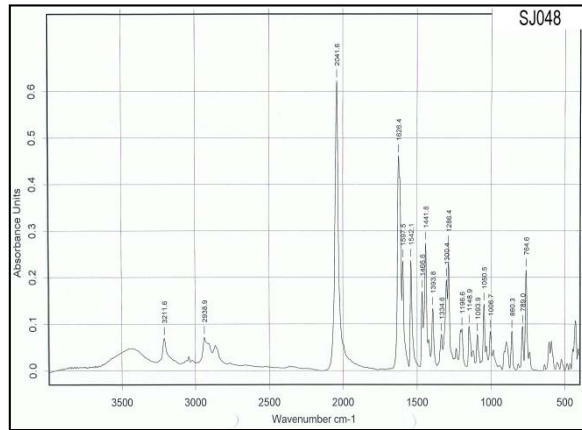
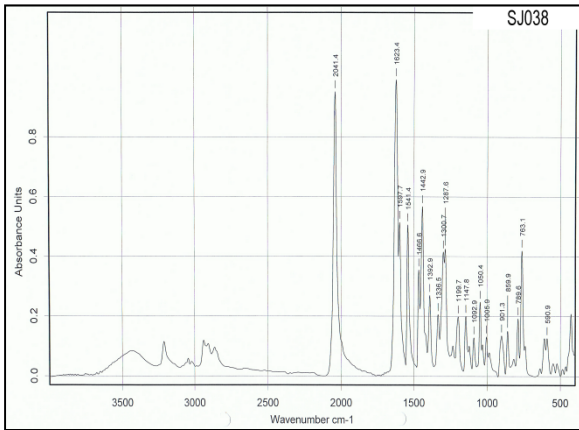
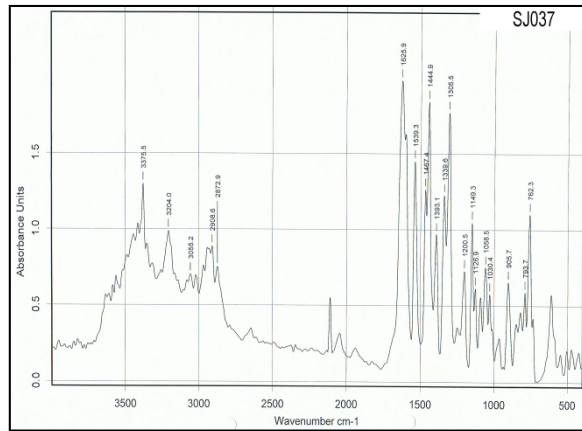
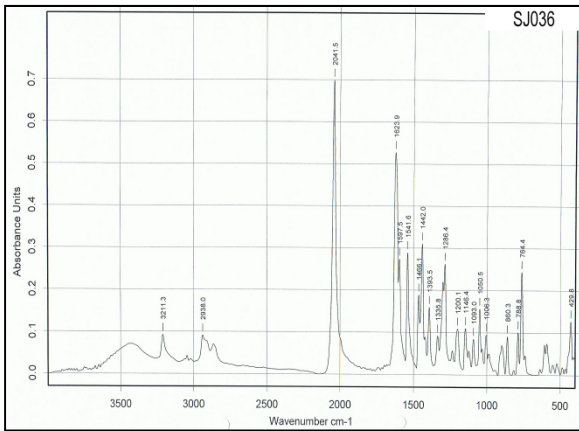
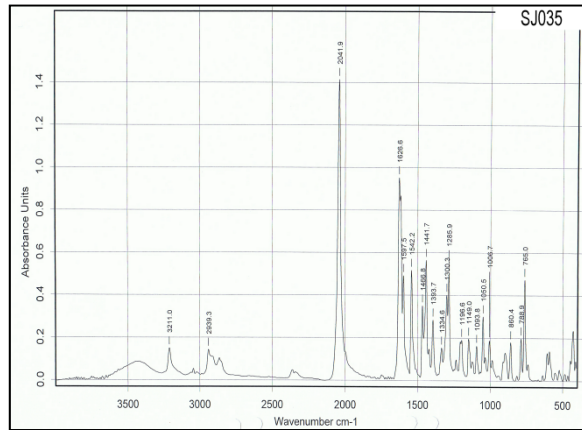
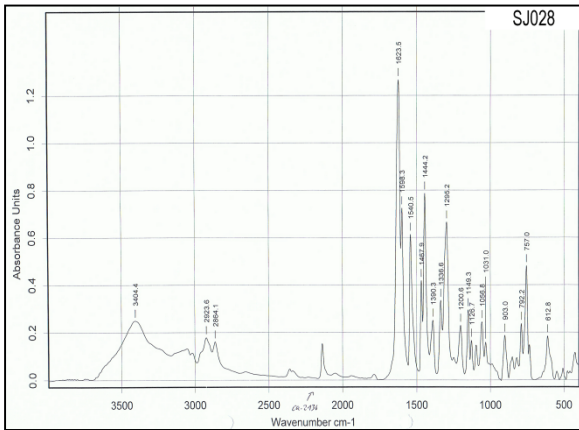
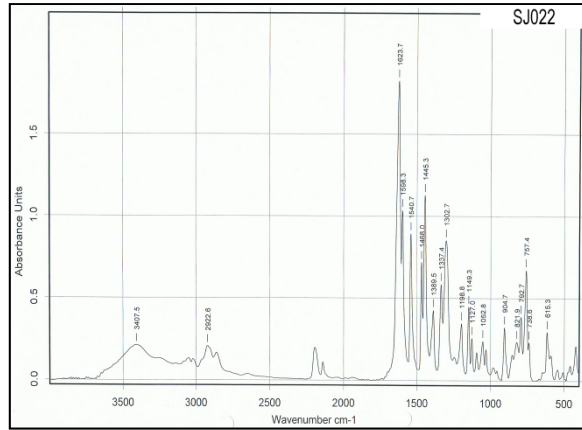
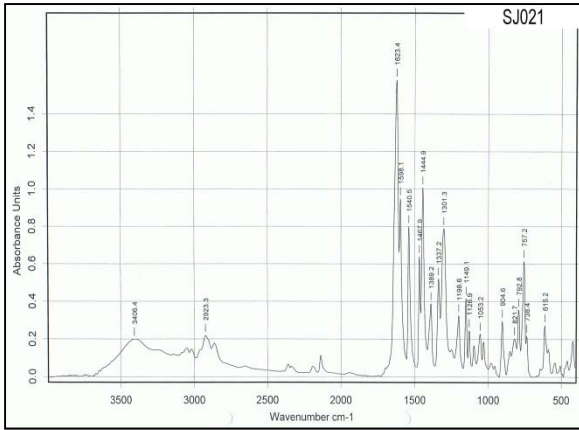


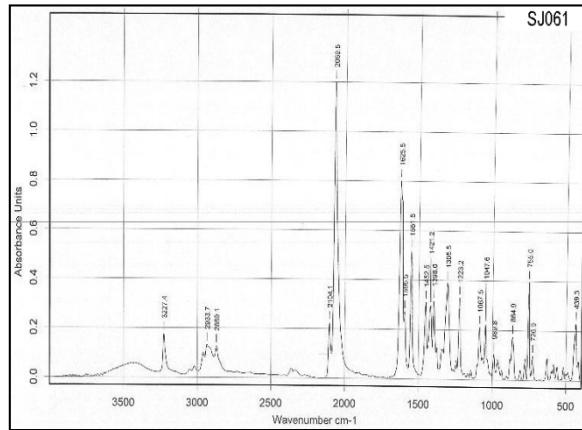
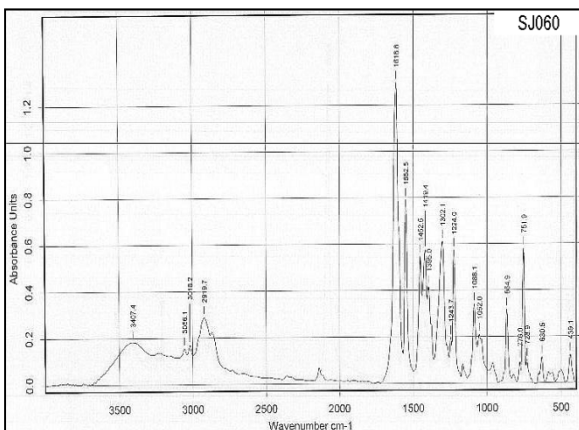
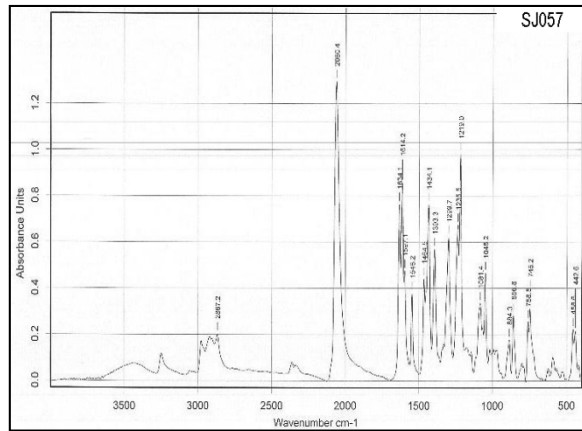
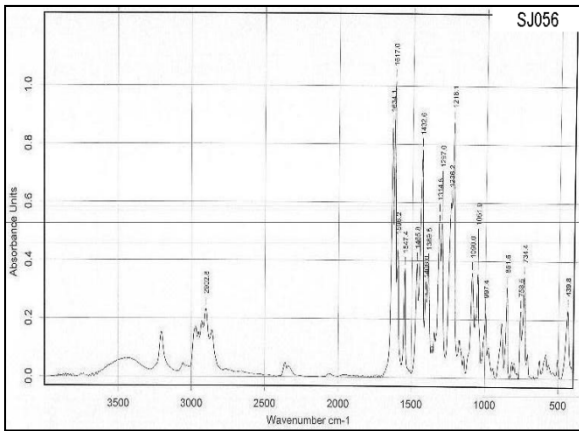
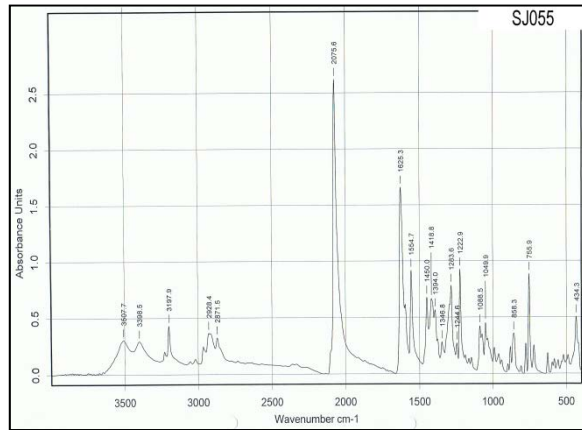
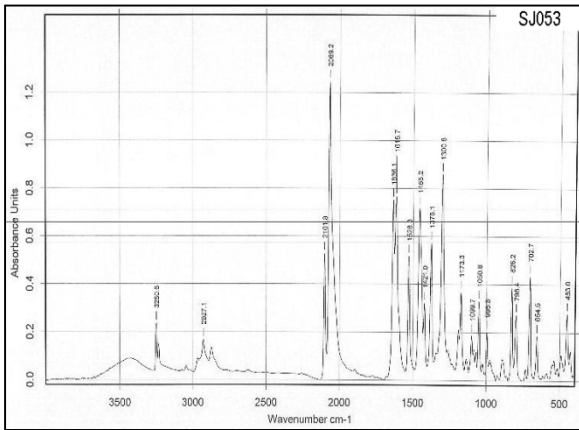
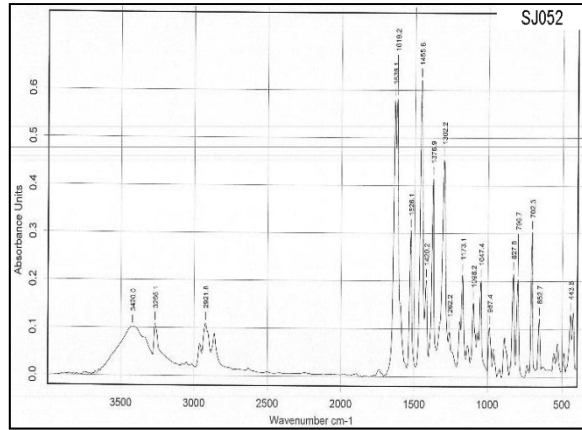
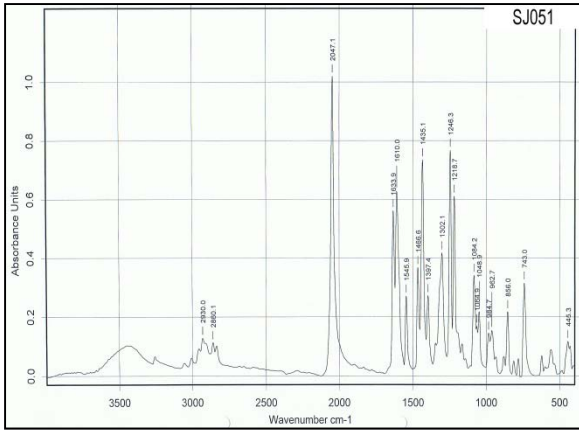


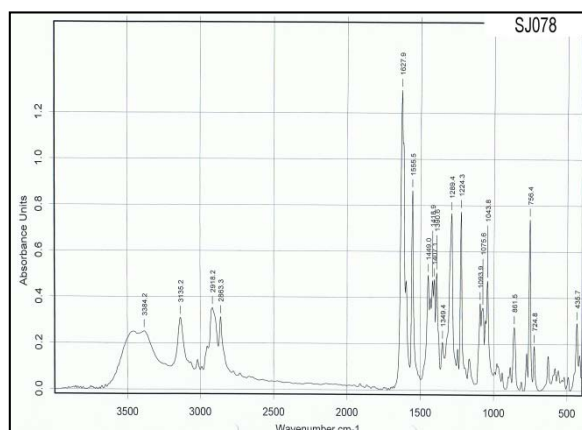
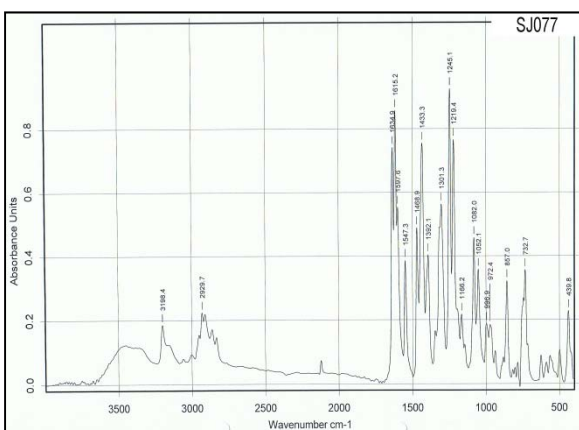
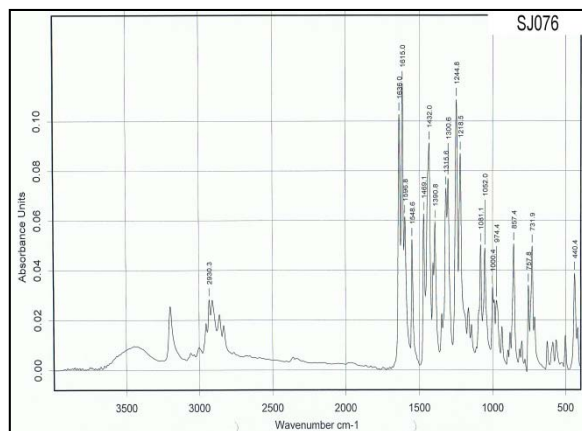
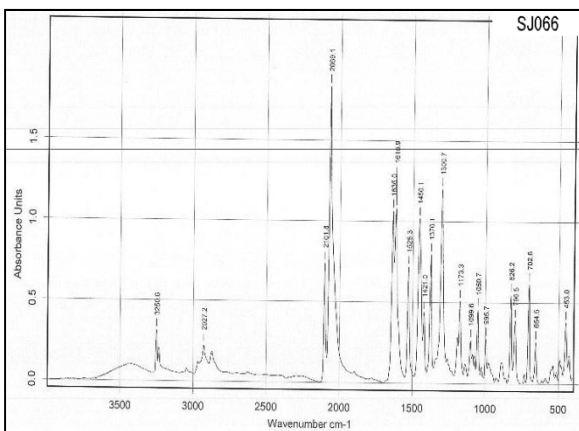
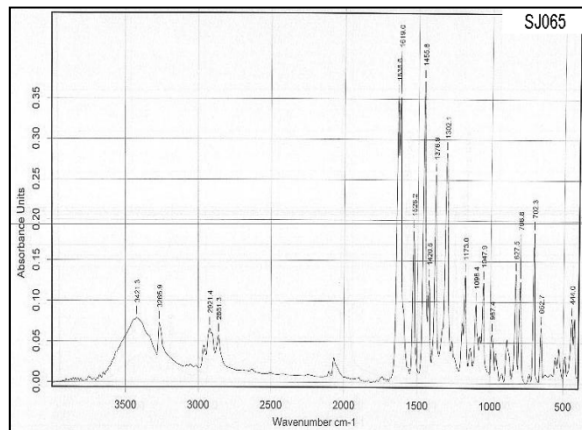
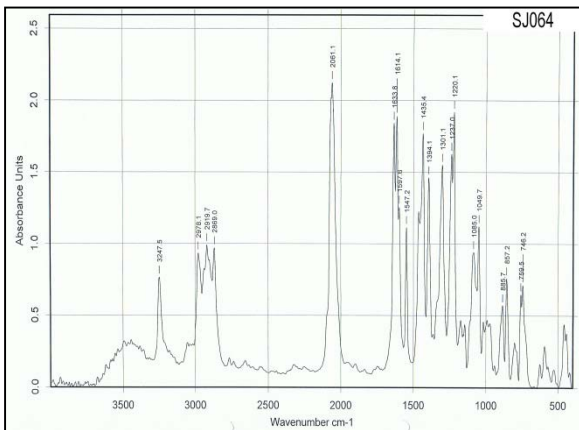
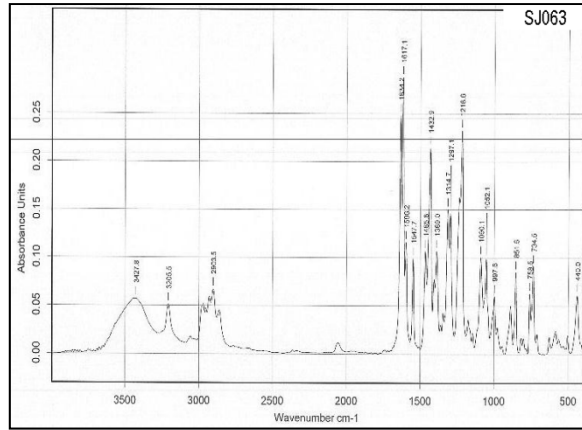
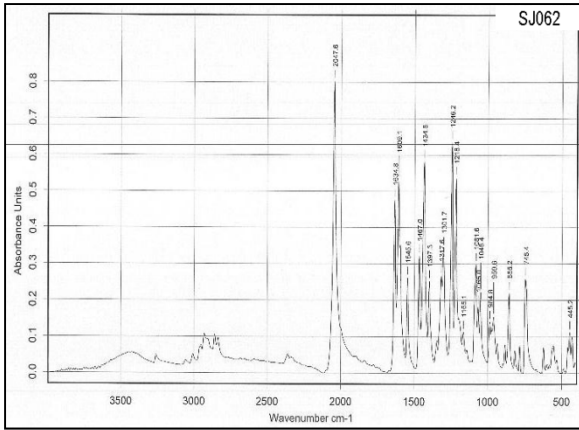


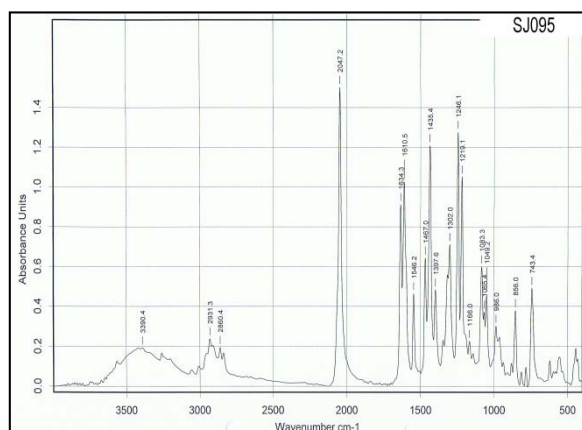
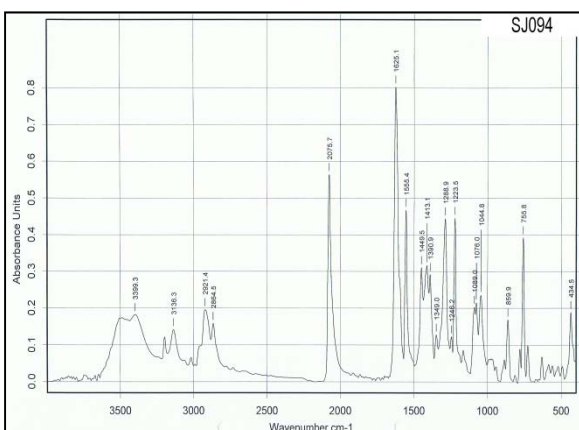
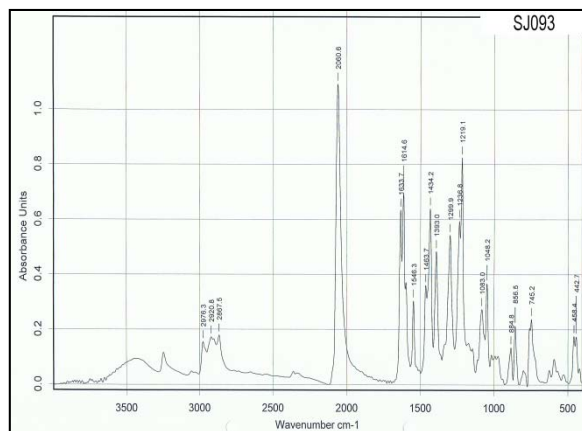
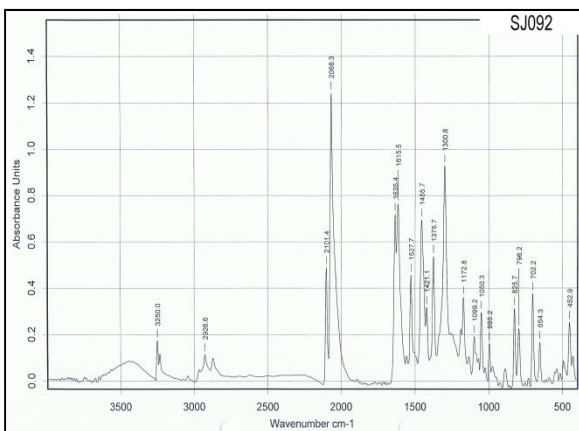
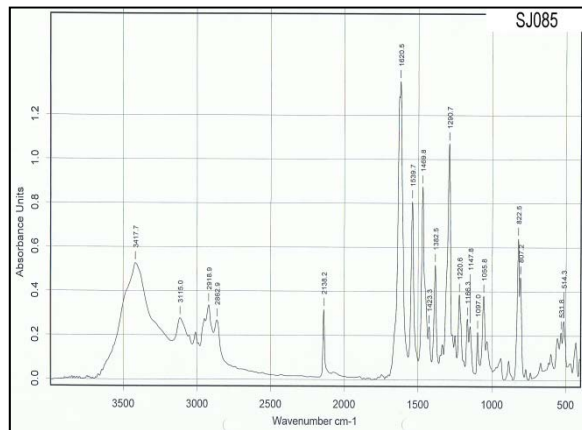
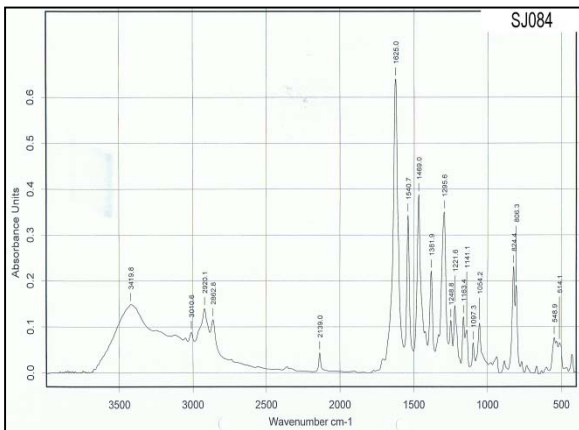
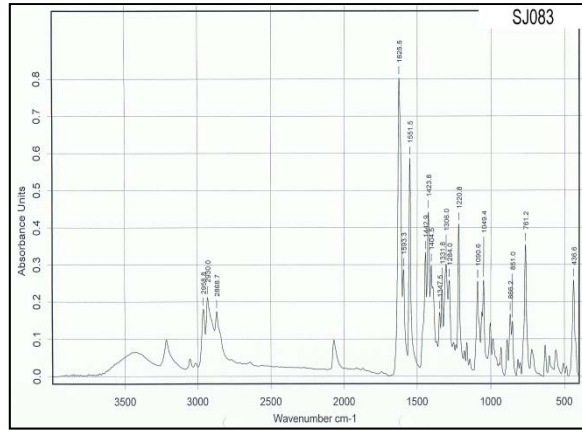
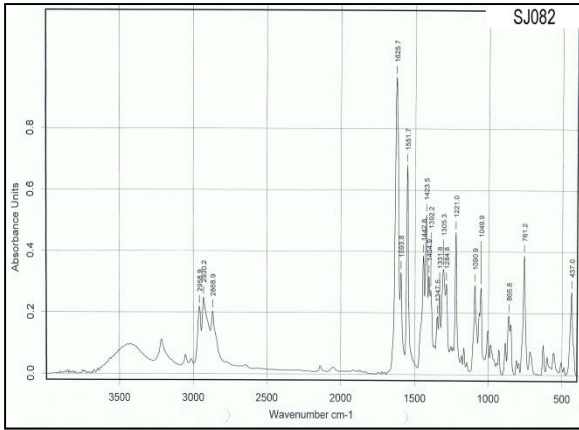
IR-Spektren

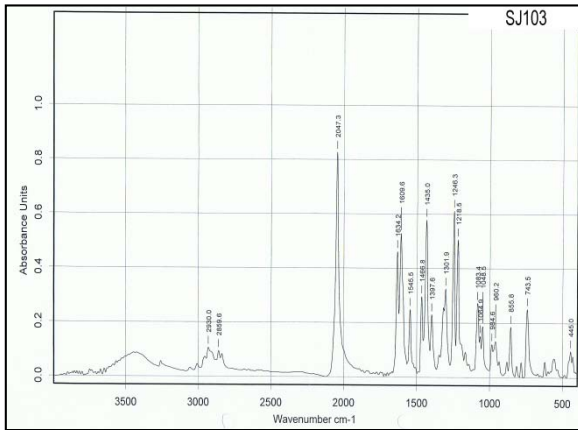
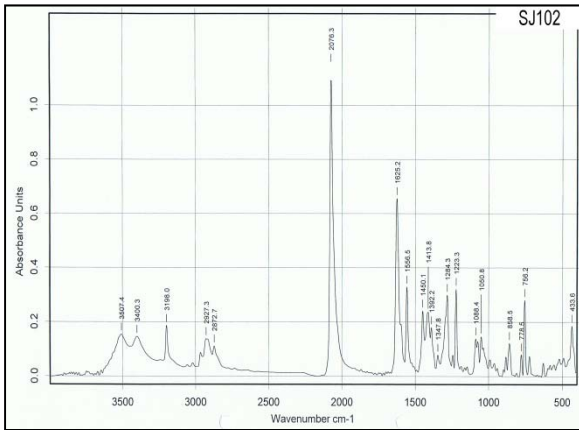
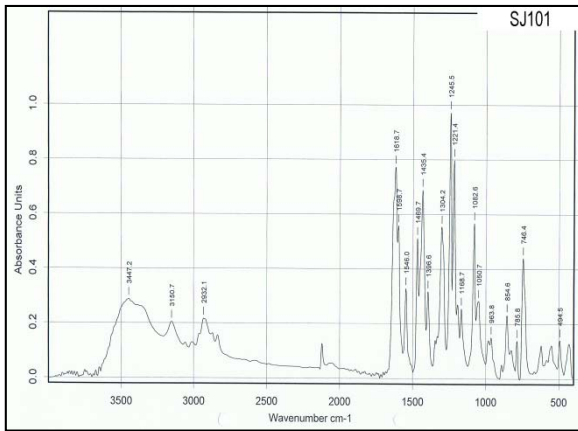
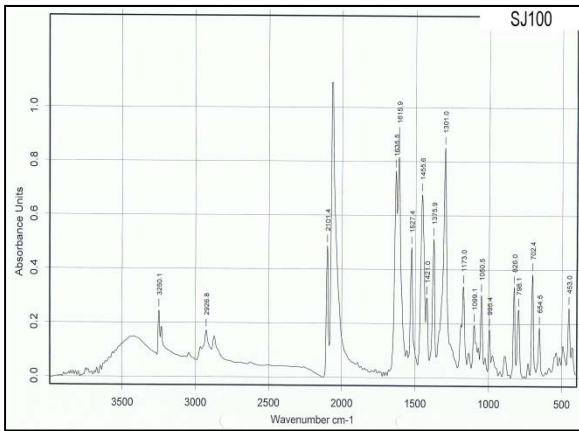
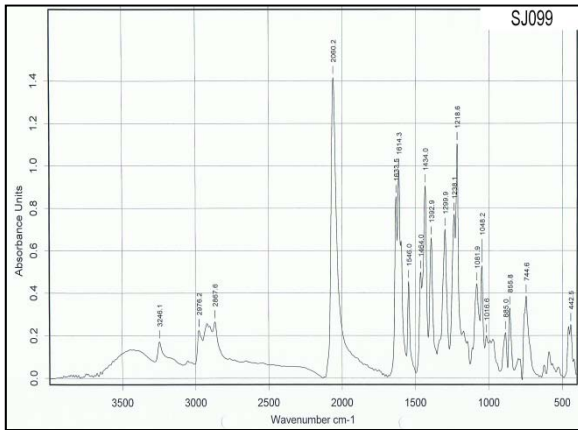
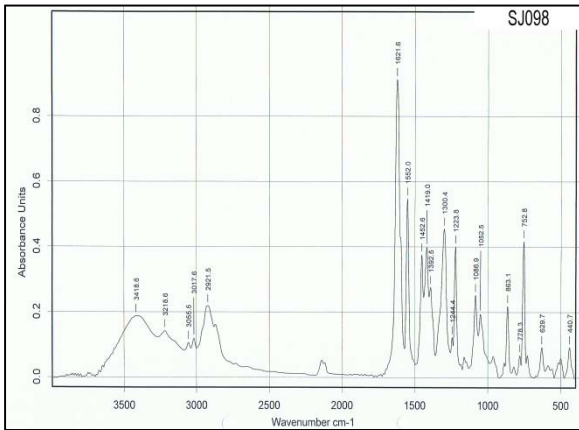
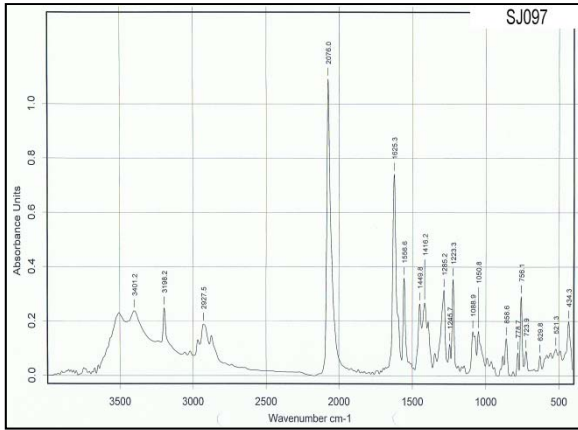
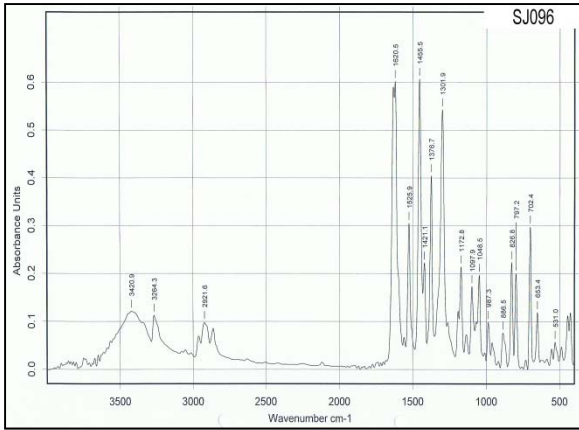


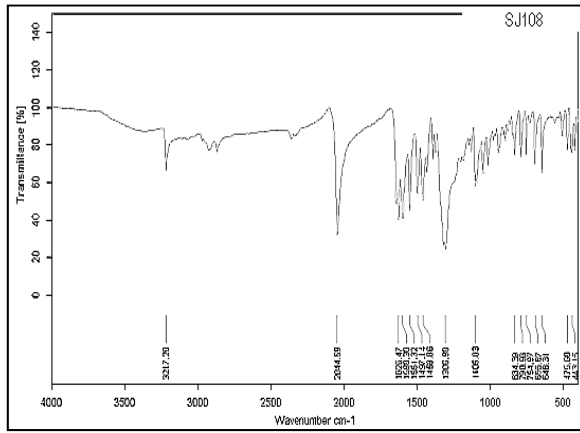
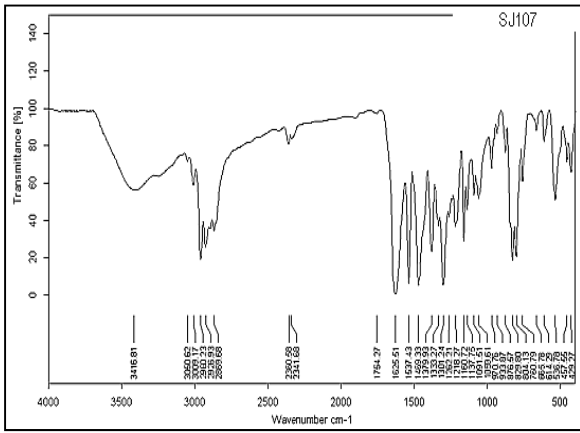
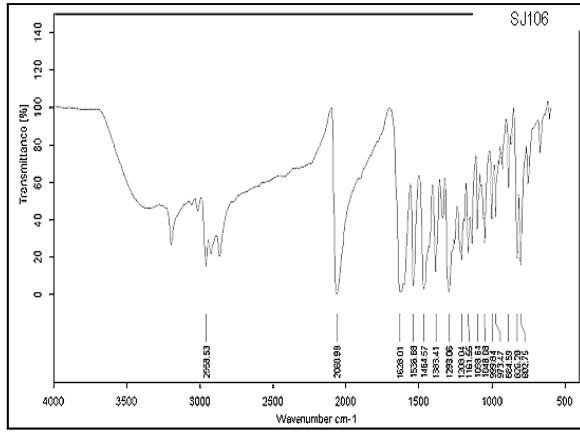
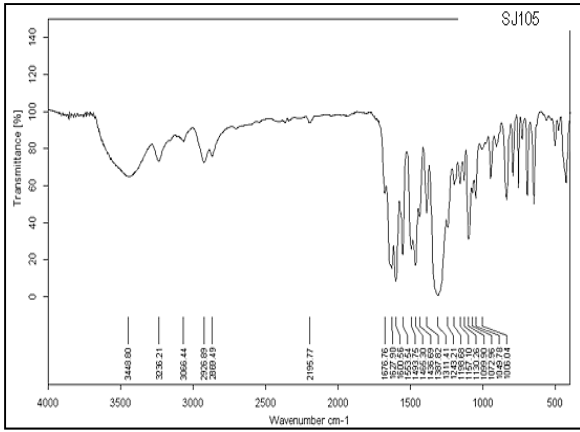




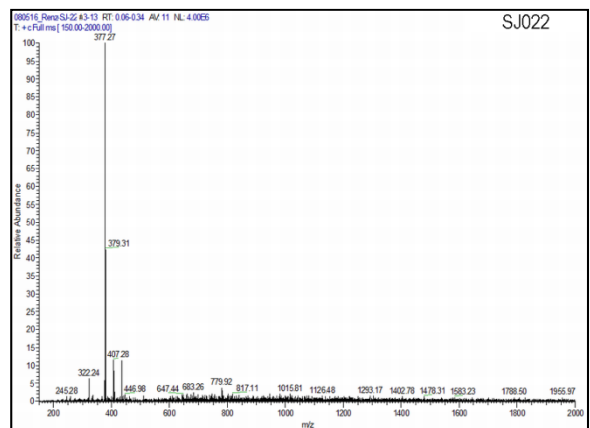
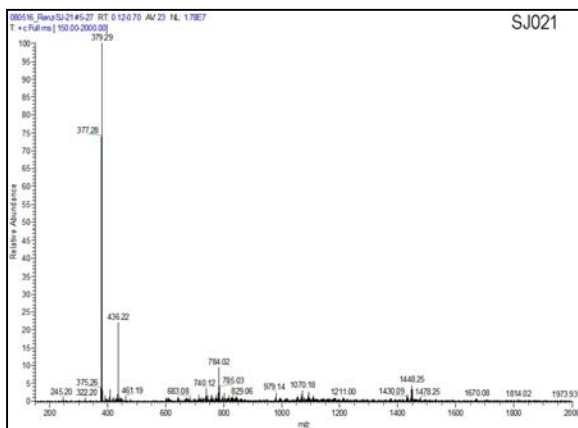
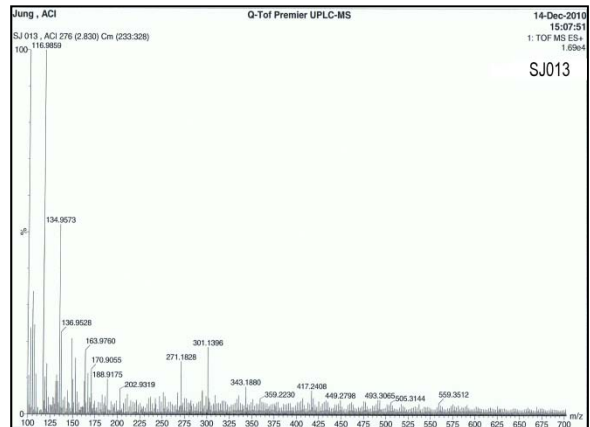
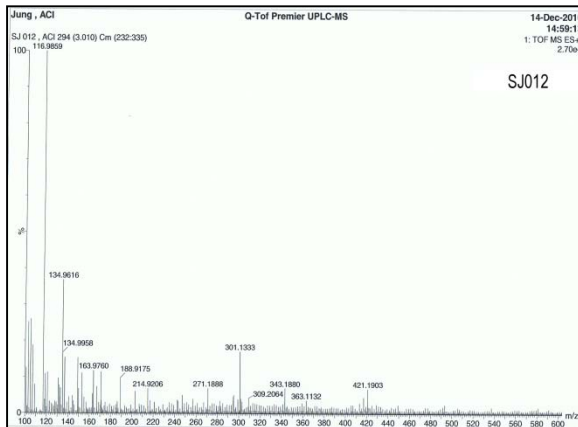
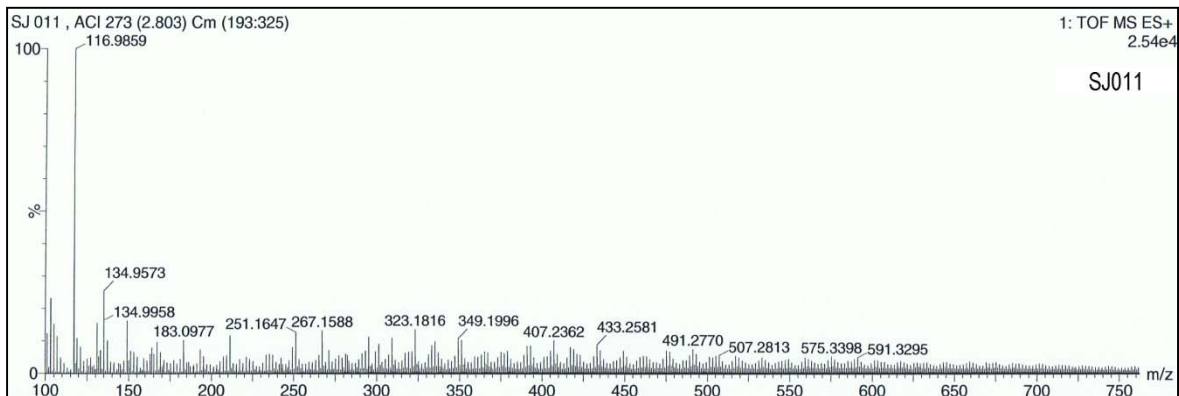
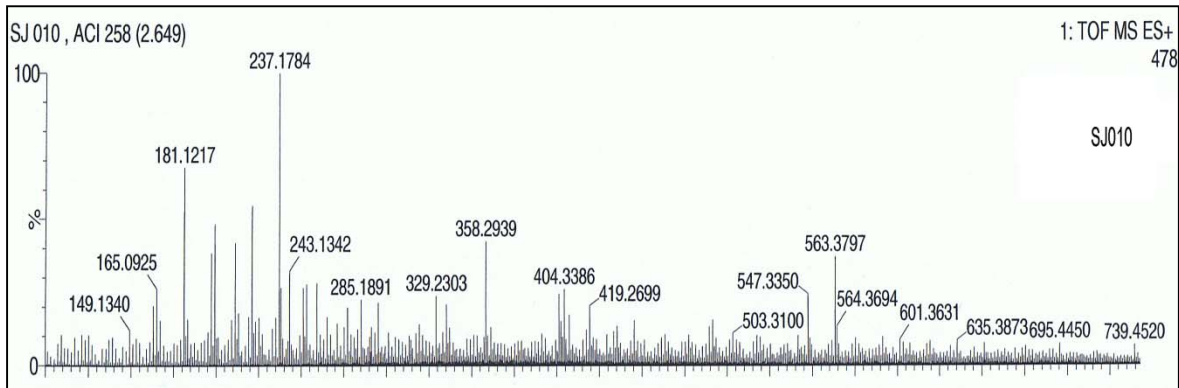


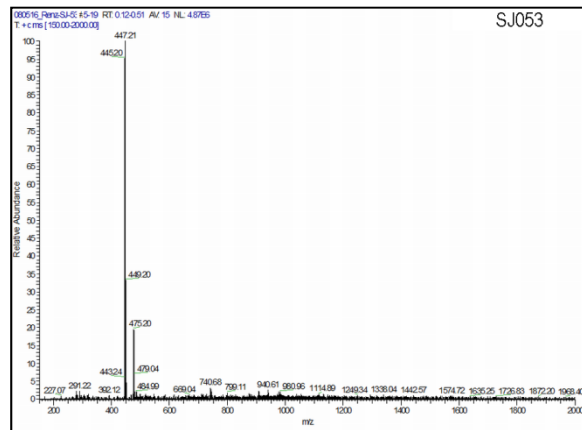
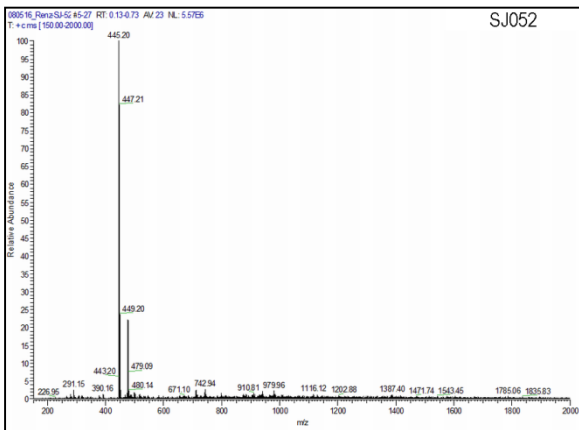
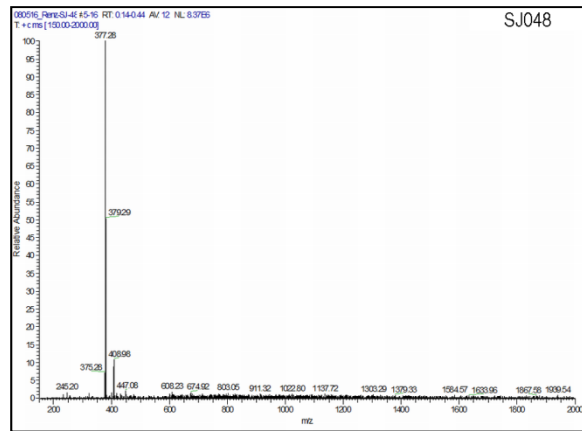
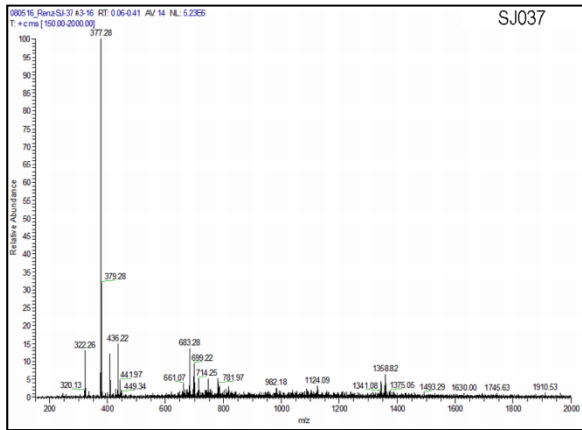
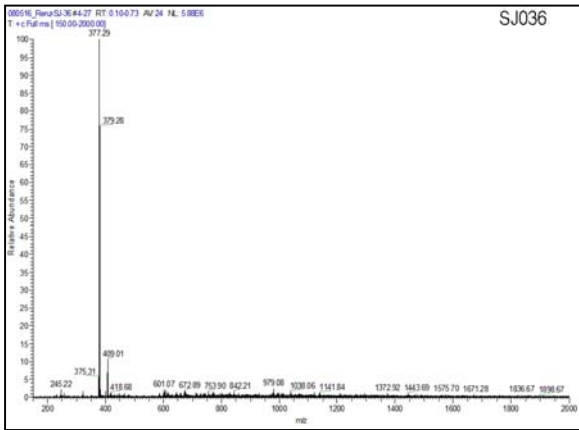
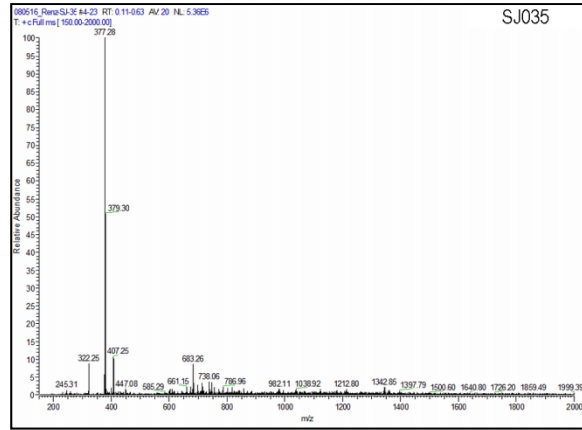
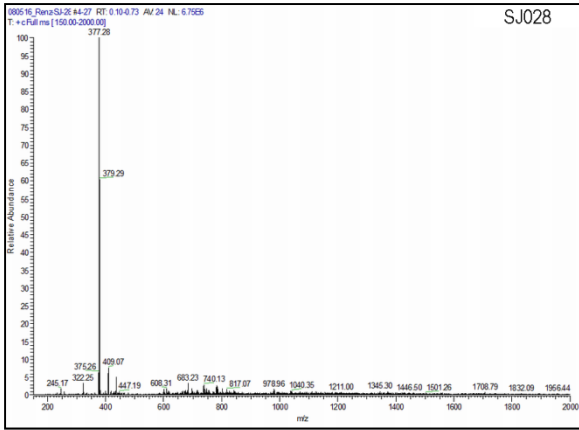


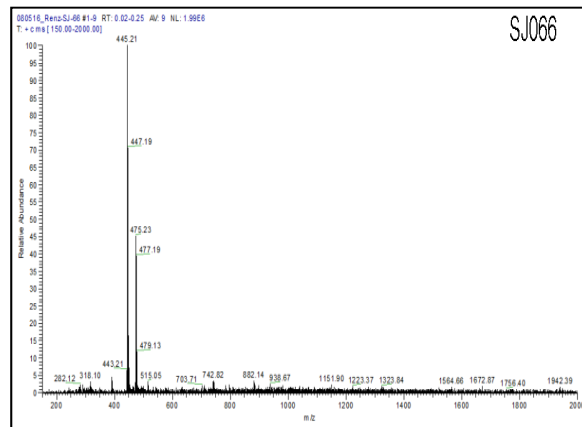
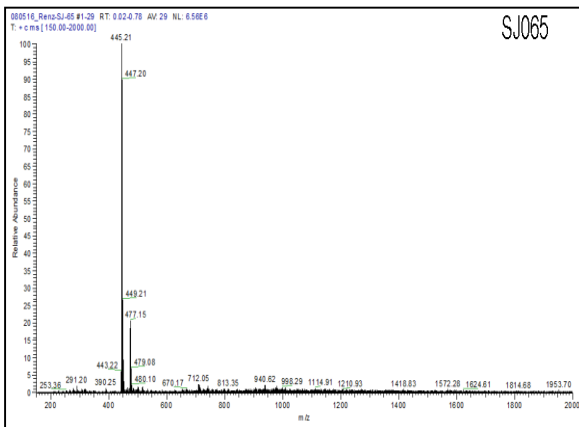
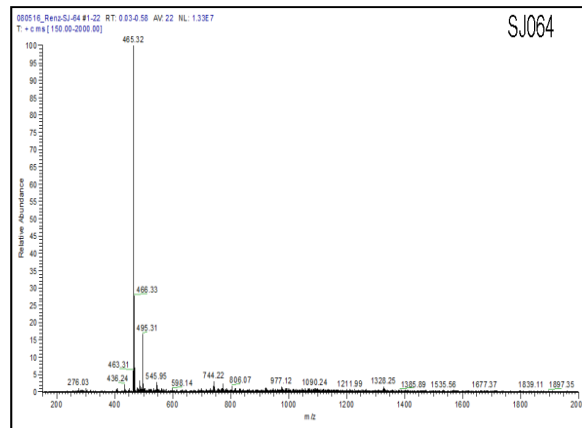
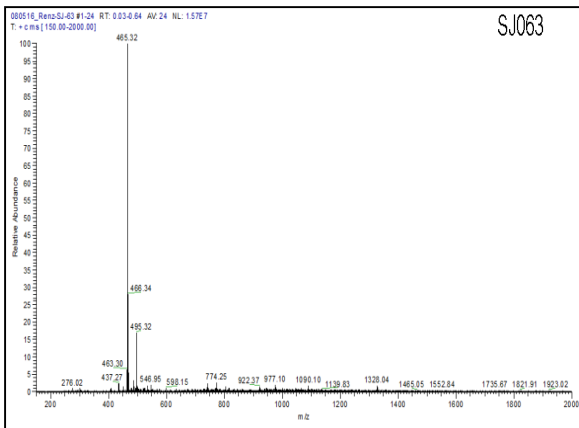
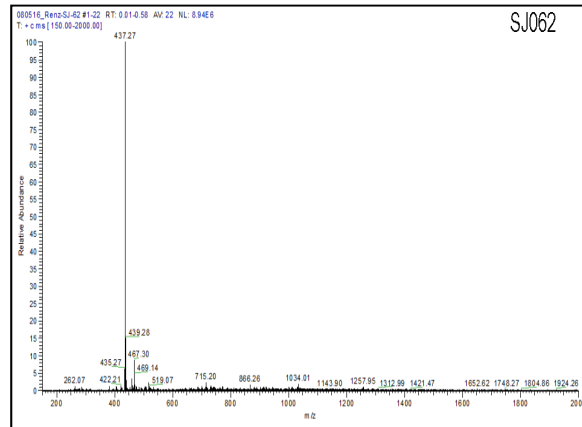
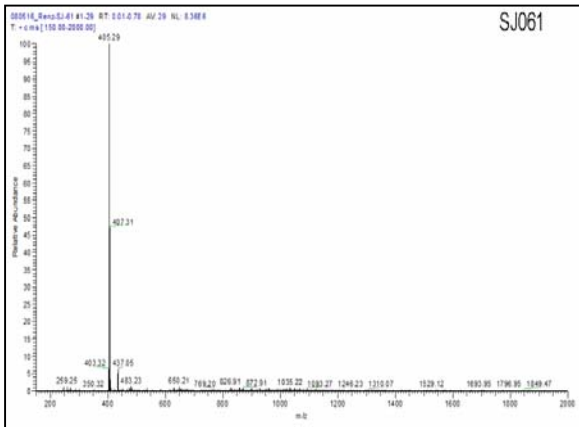
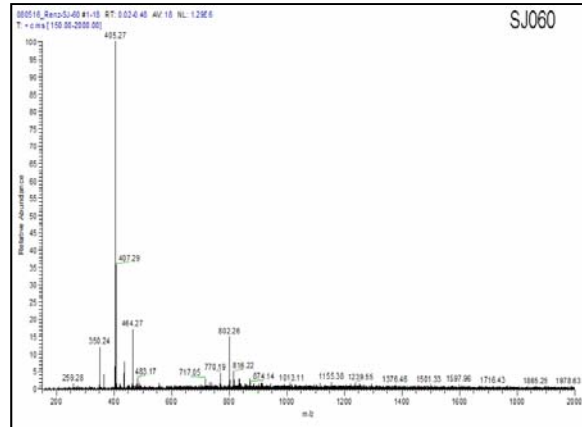
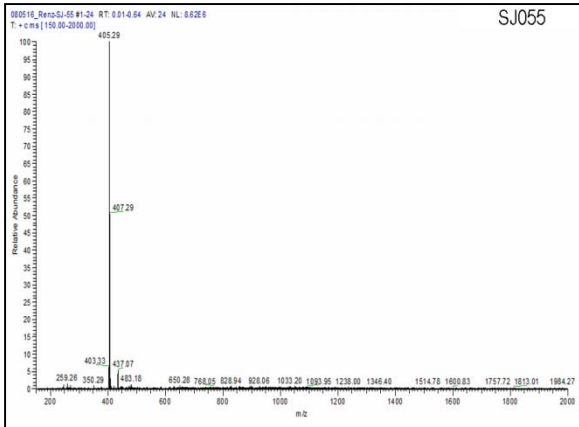


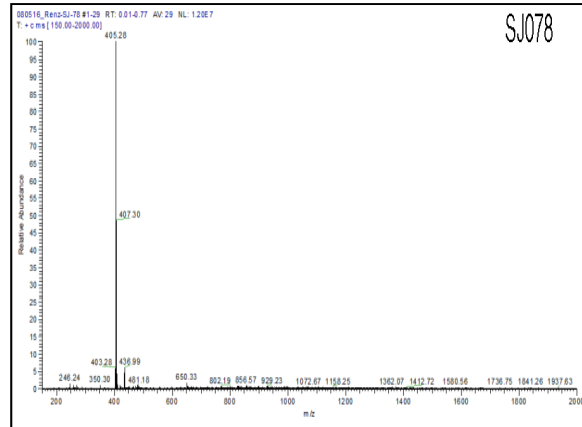
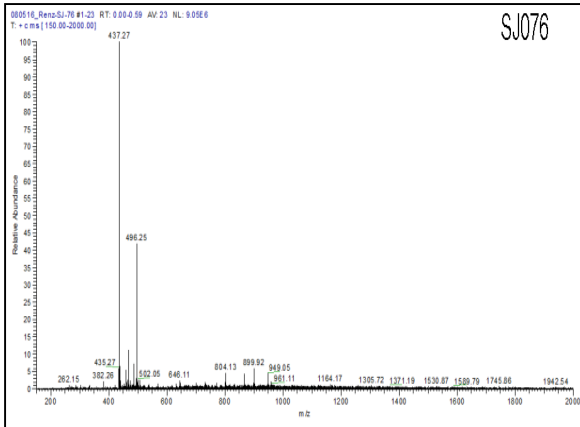


ESI-Spektren

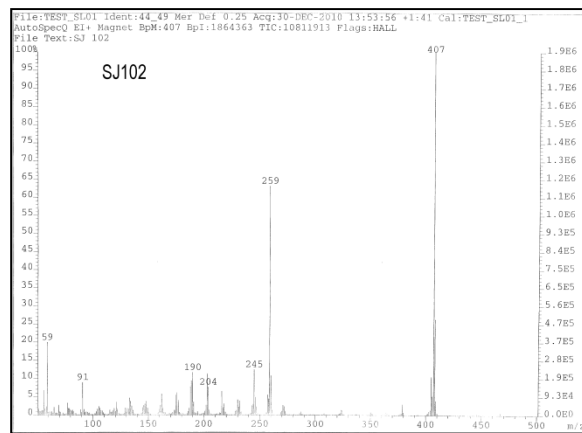
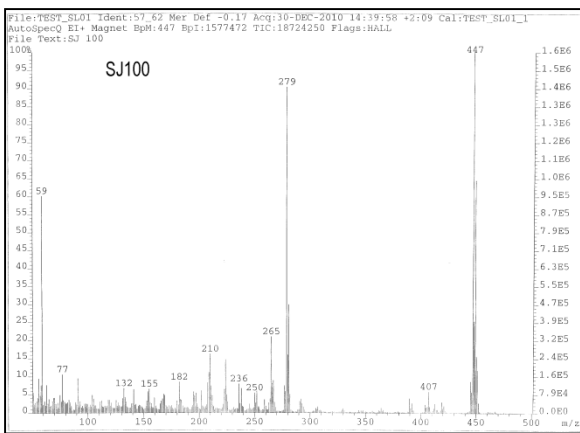
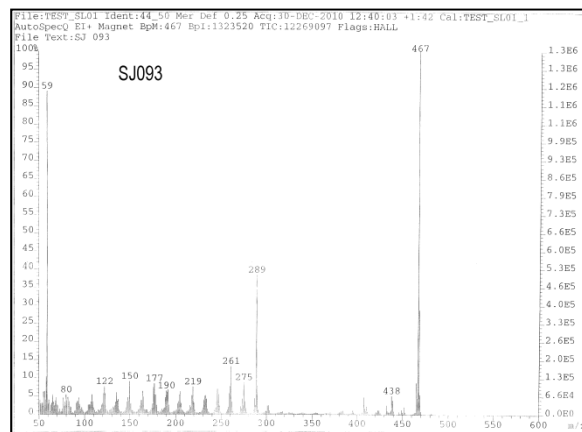
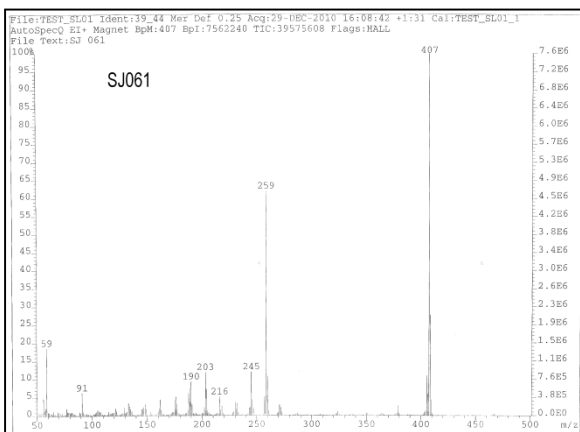
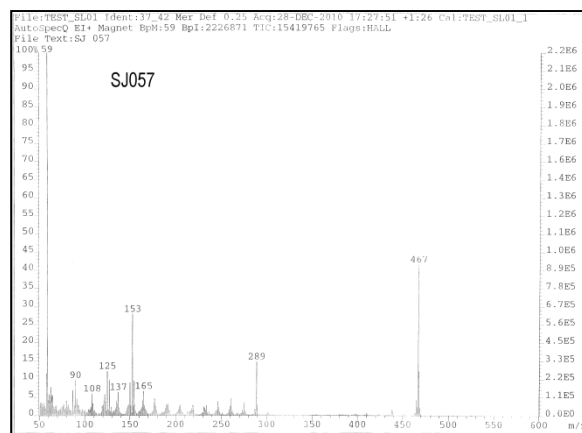
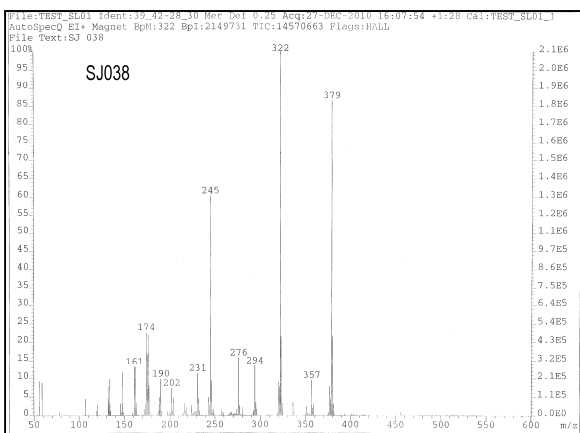






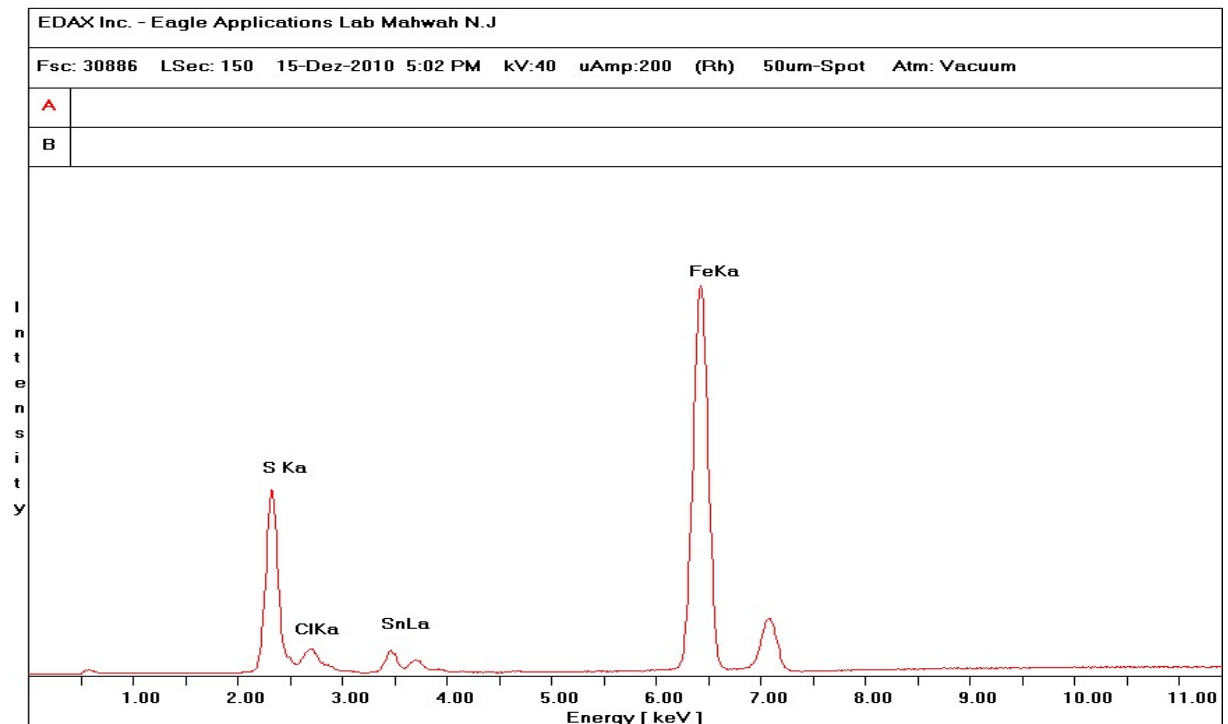
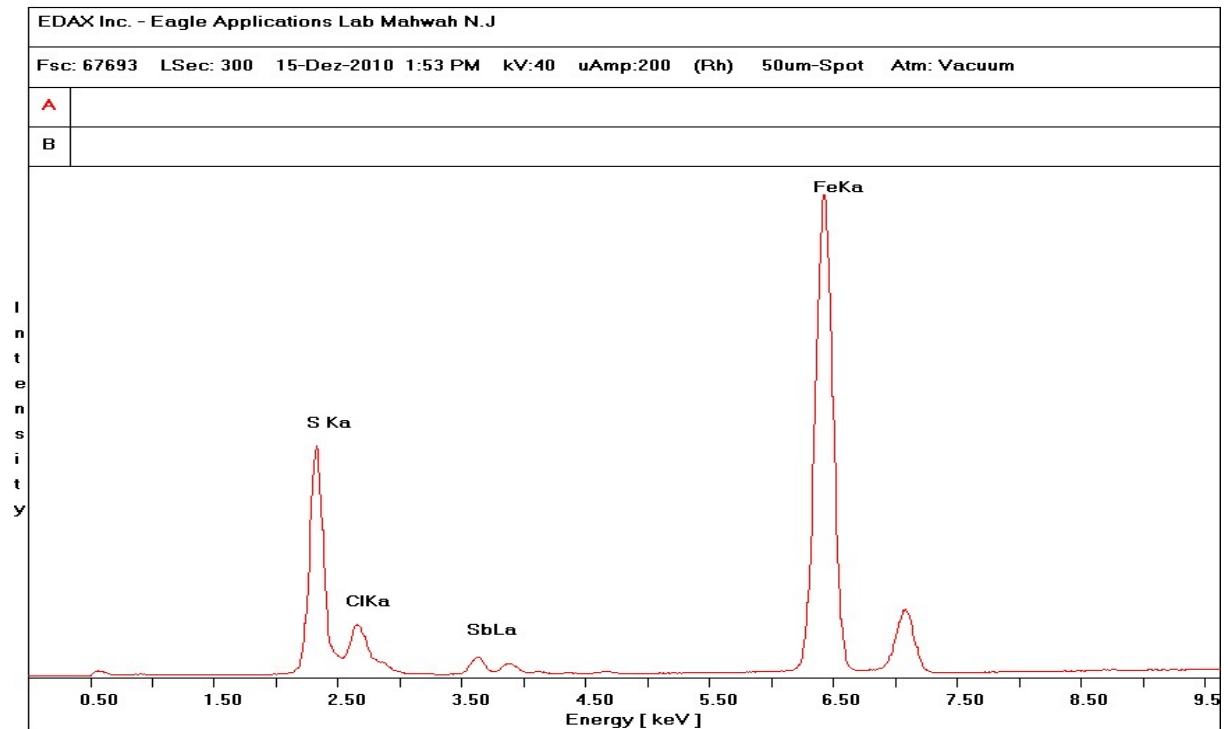


EI-Spektren

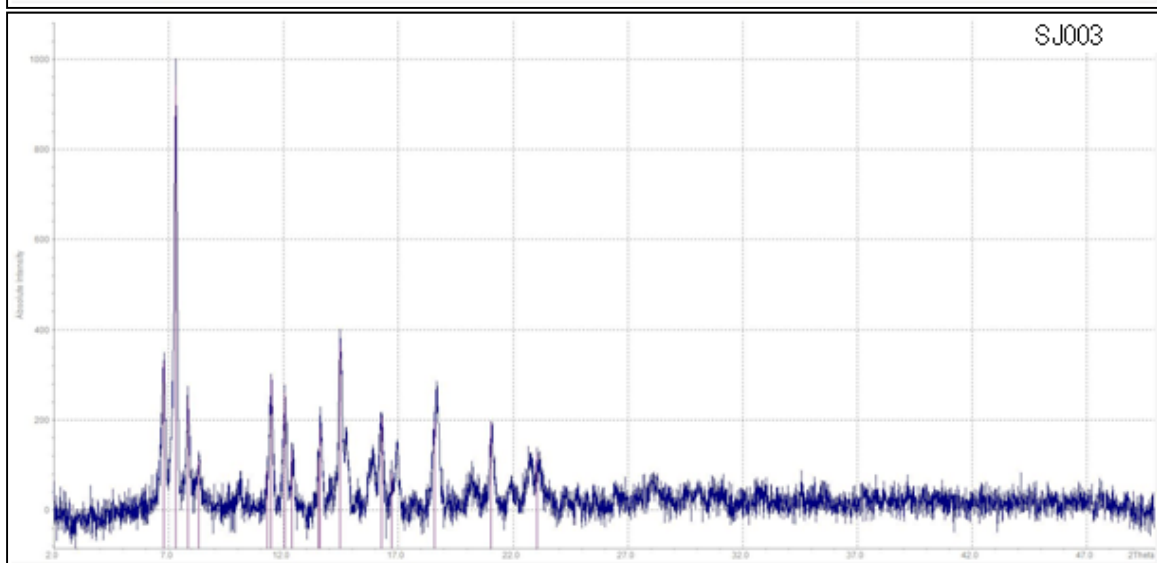
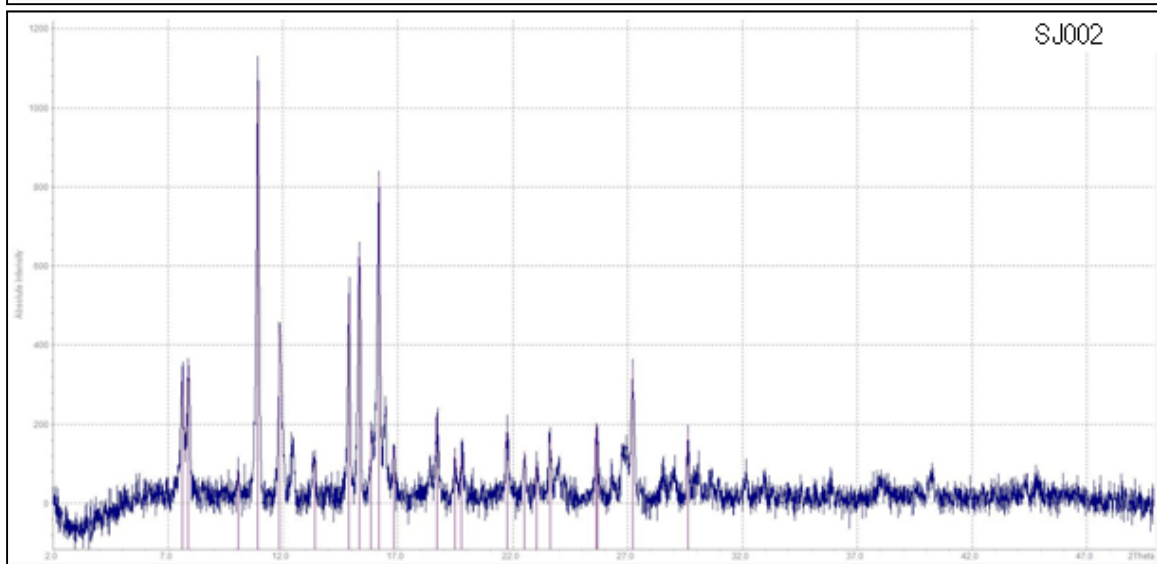
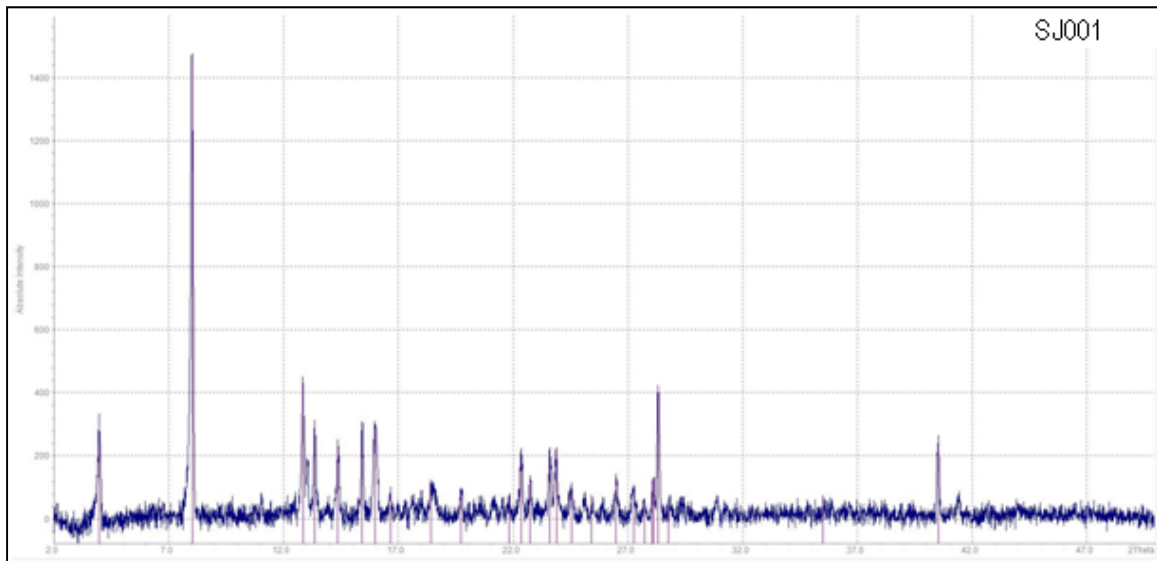


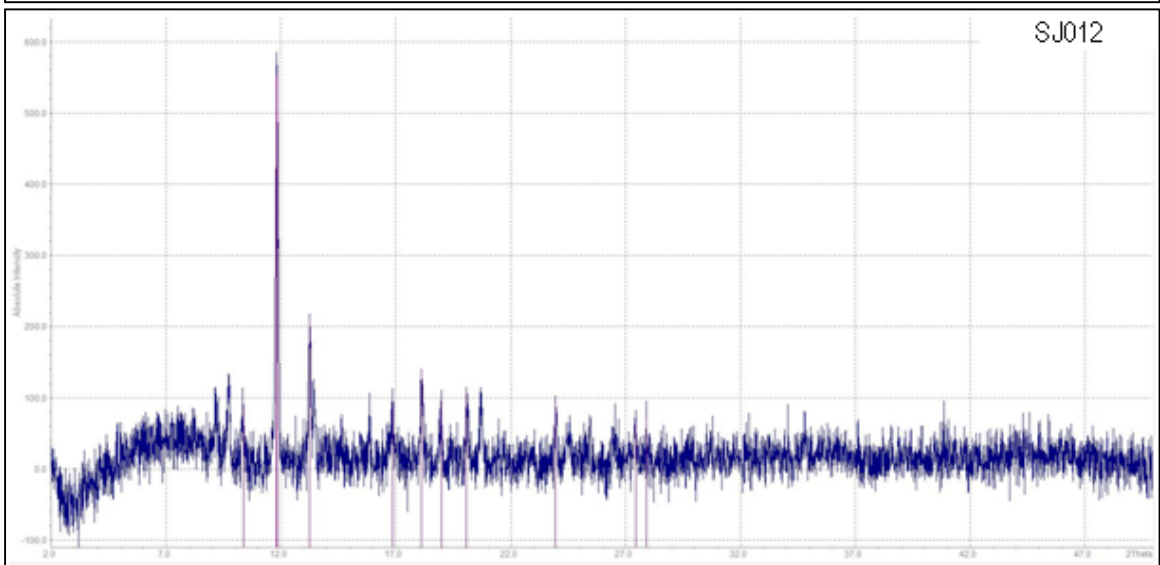
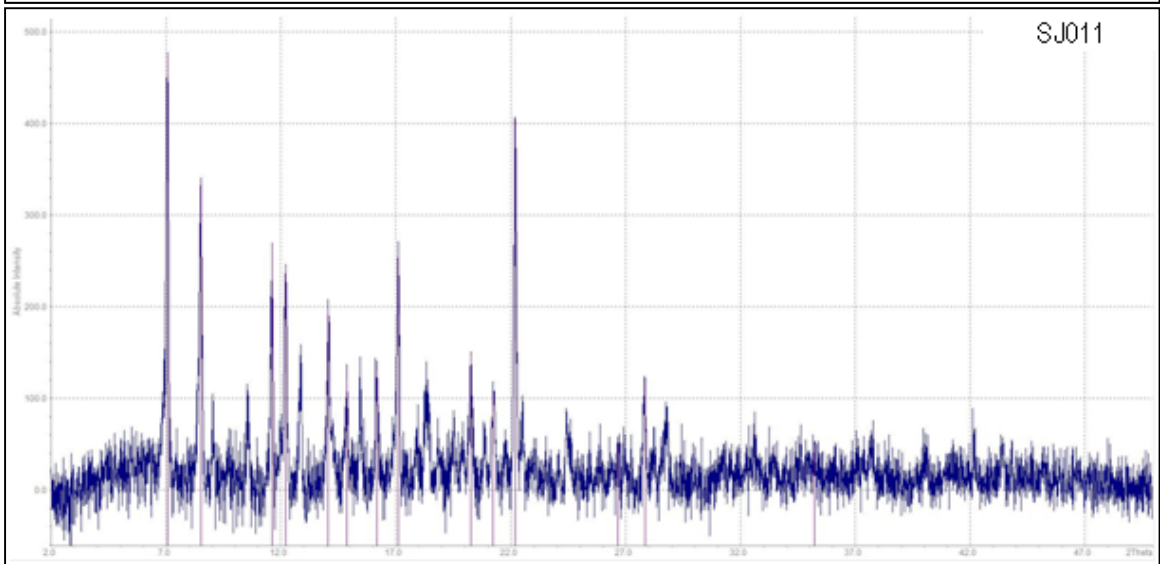
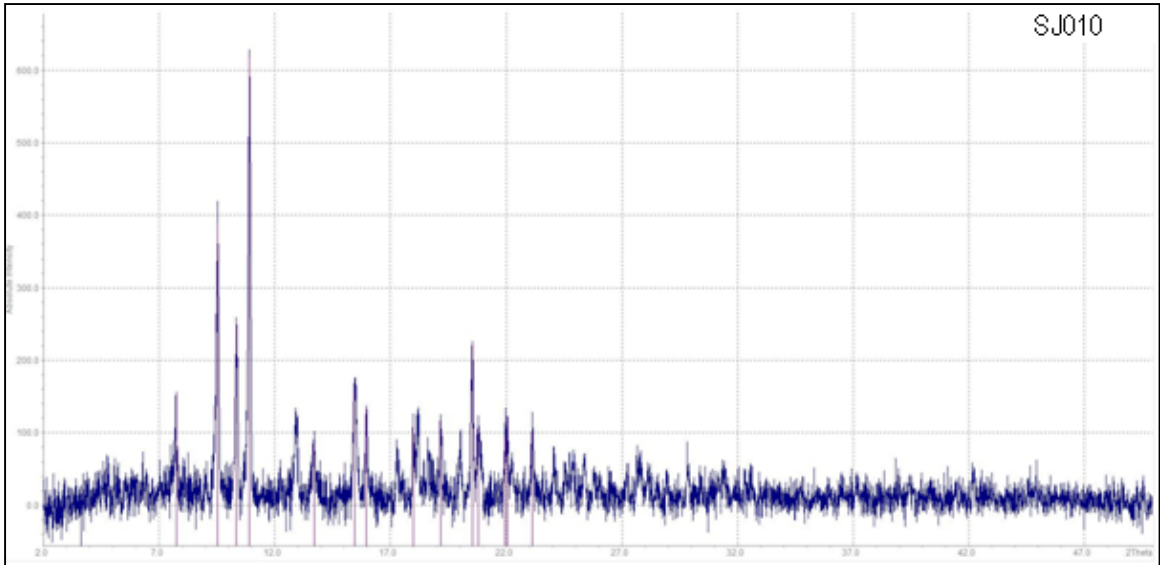
μ -RFA-Spektren

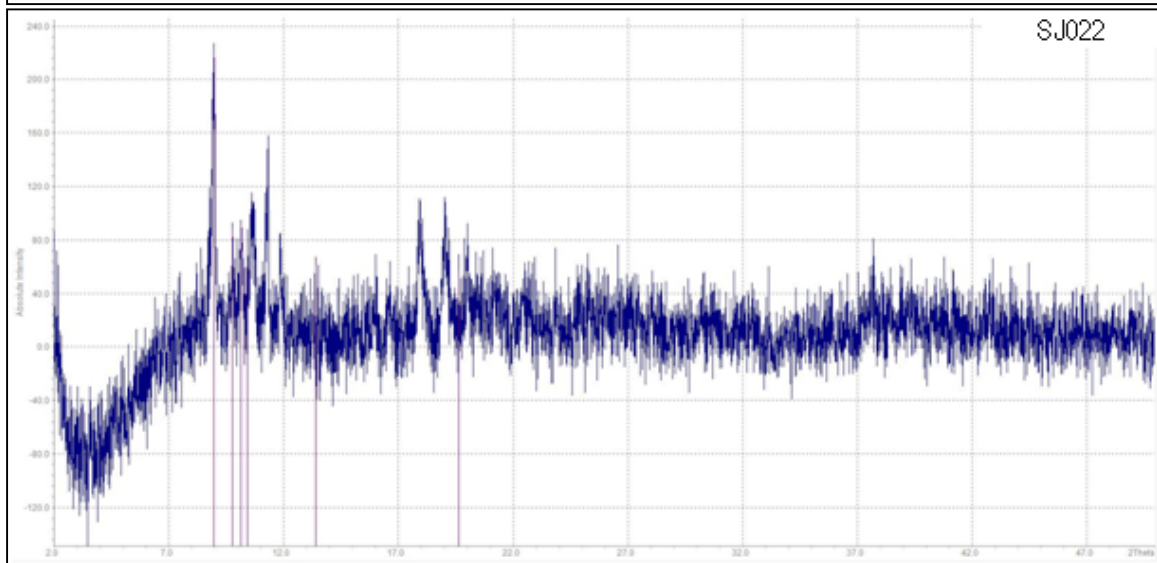
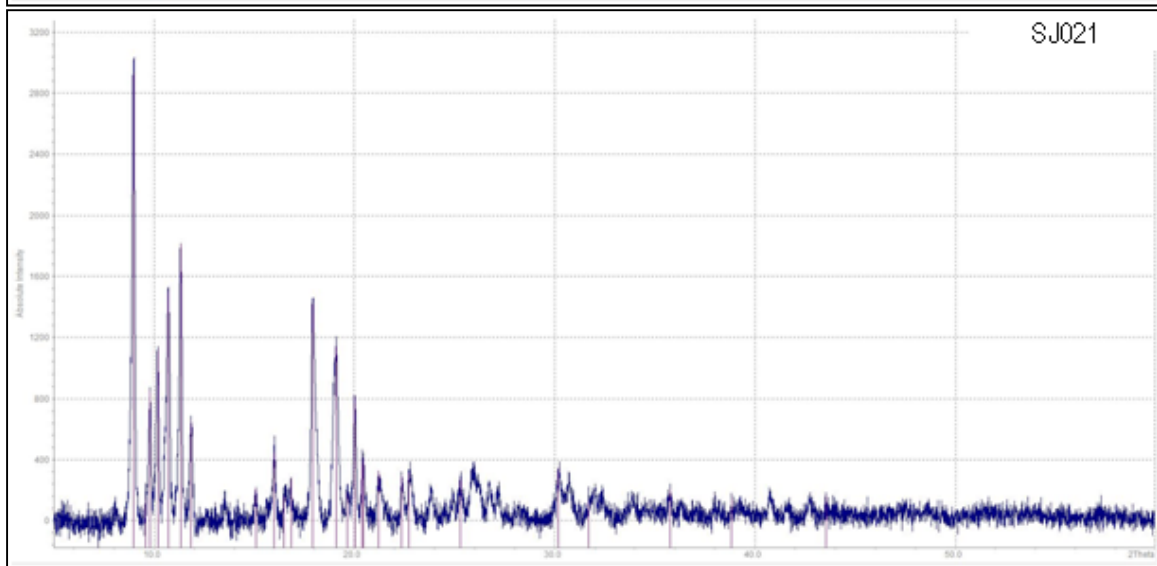
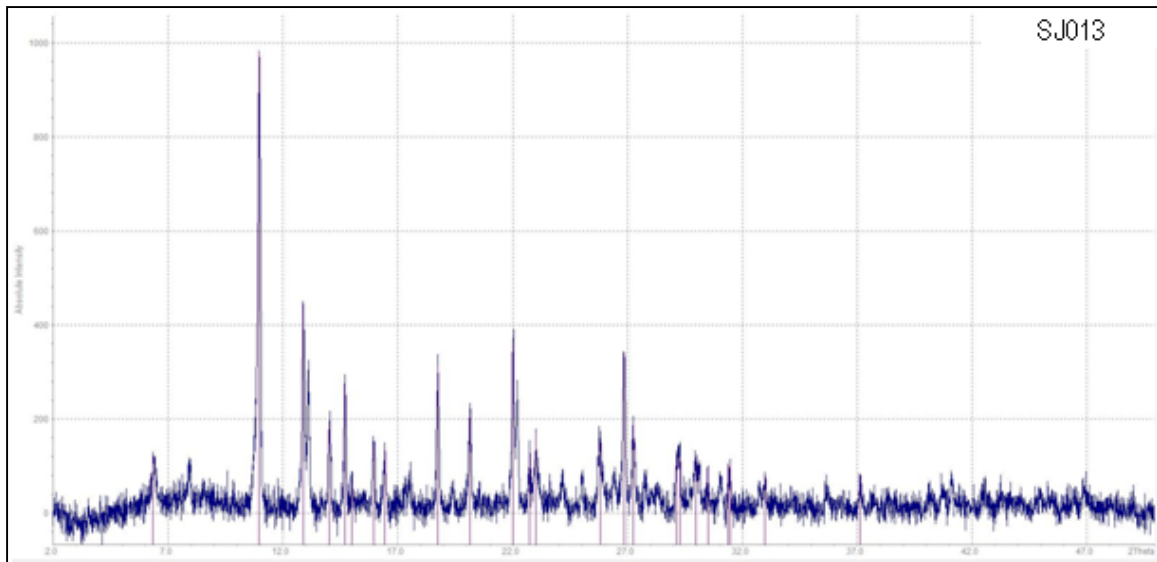
Da die Spektren den Zusammensetzungen entsprechend alle nahezu gleich aussehen und lediglich die Intensitäten der Signale leicht variieren, sind hier zwei Spektren stellvertretend für alle μ -RFA-Spektren abgebildet. Die Intensitätsverhältnisse finden sich in Tabelle ?? wieder.

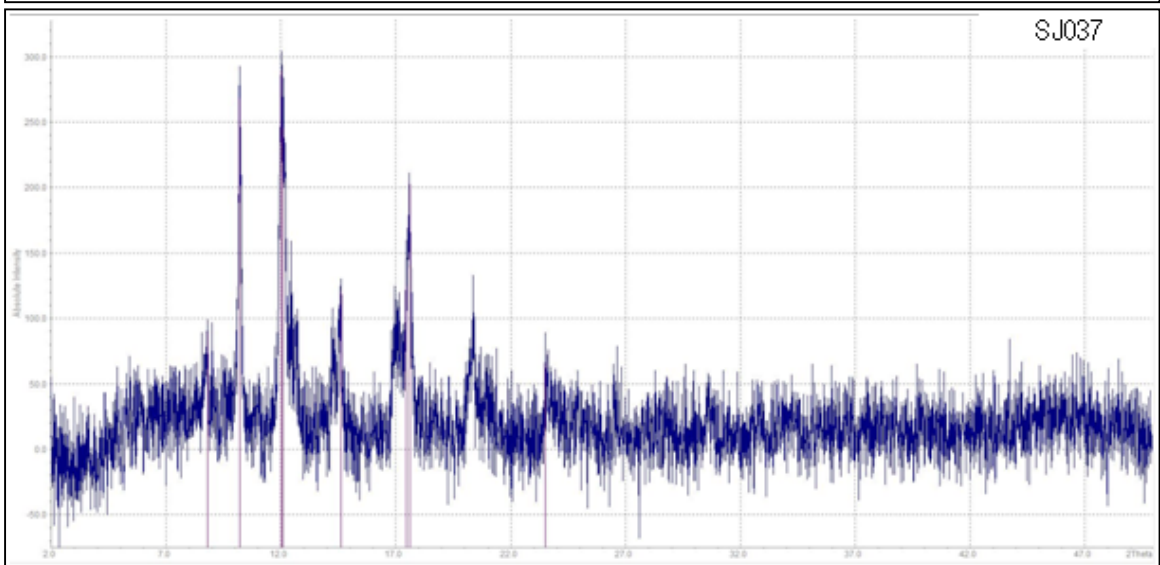
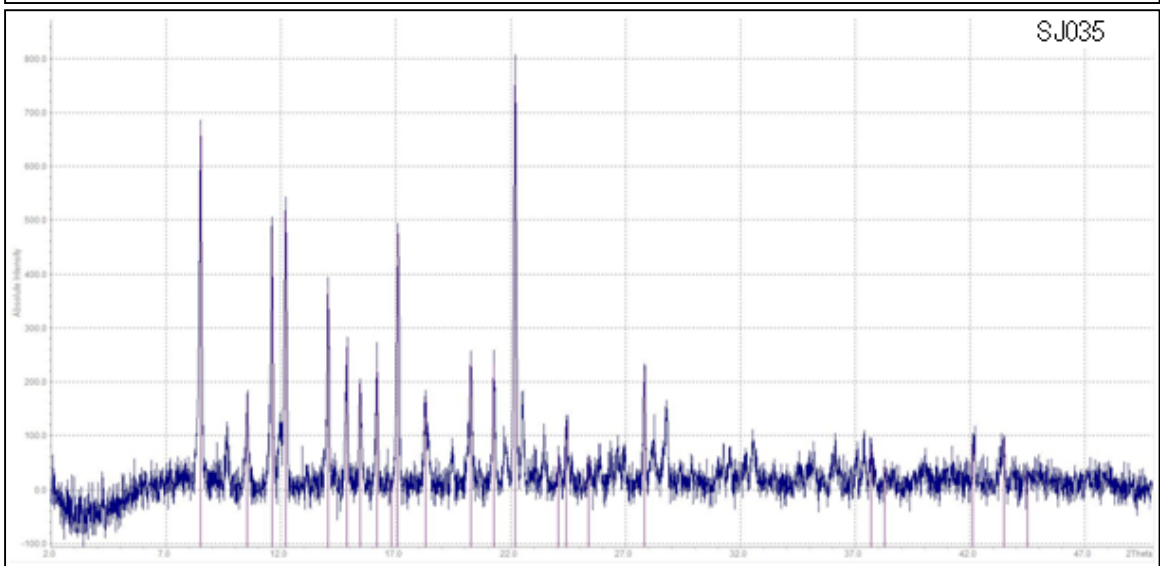
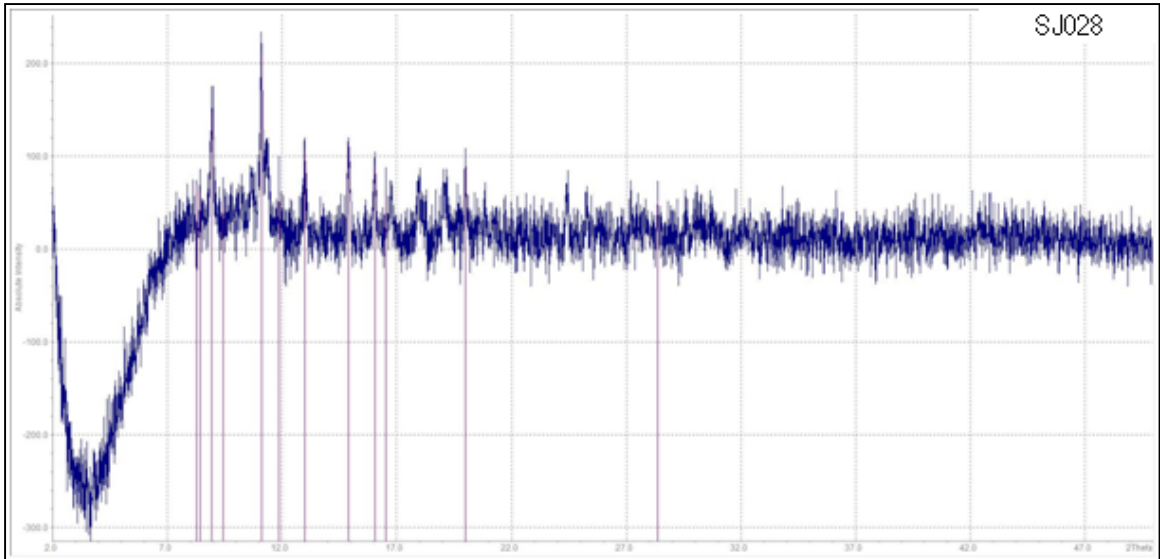


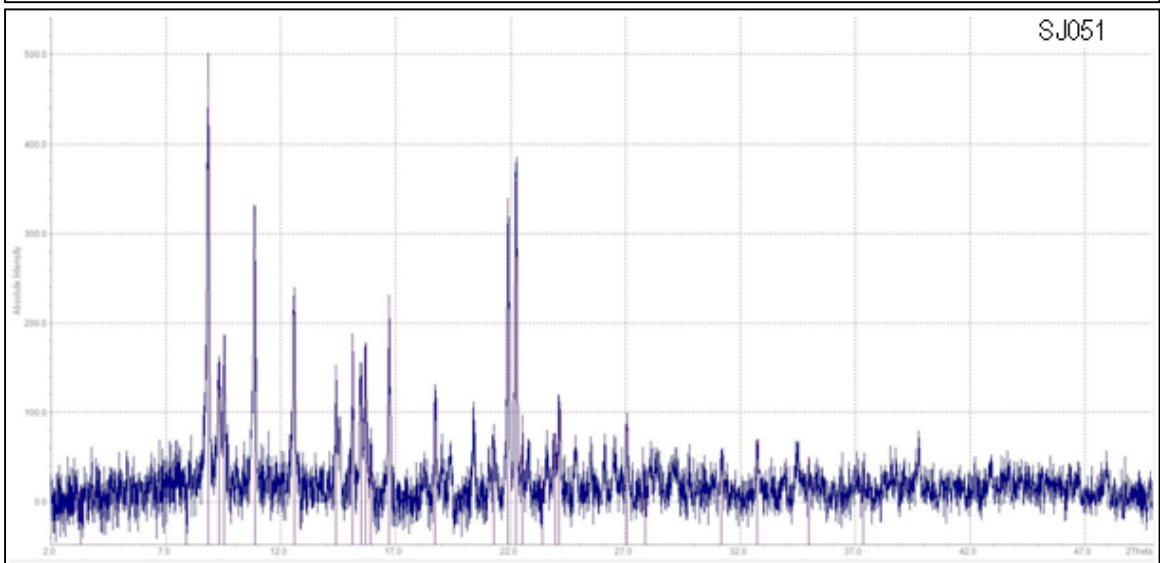
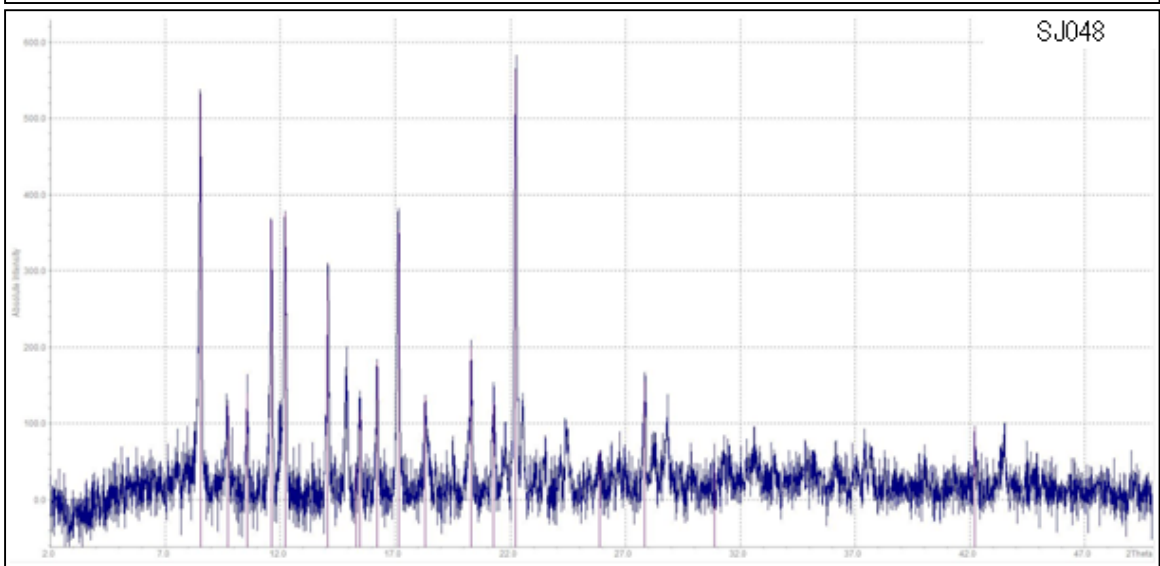
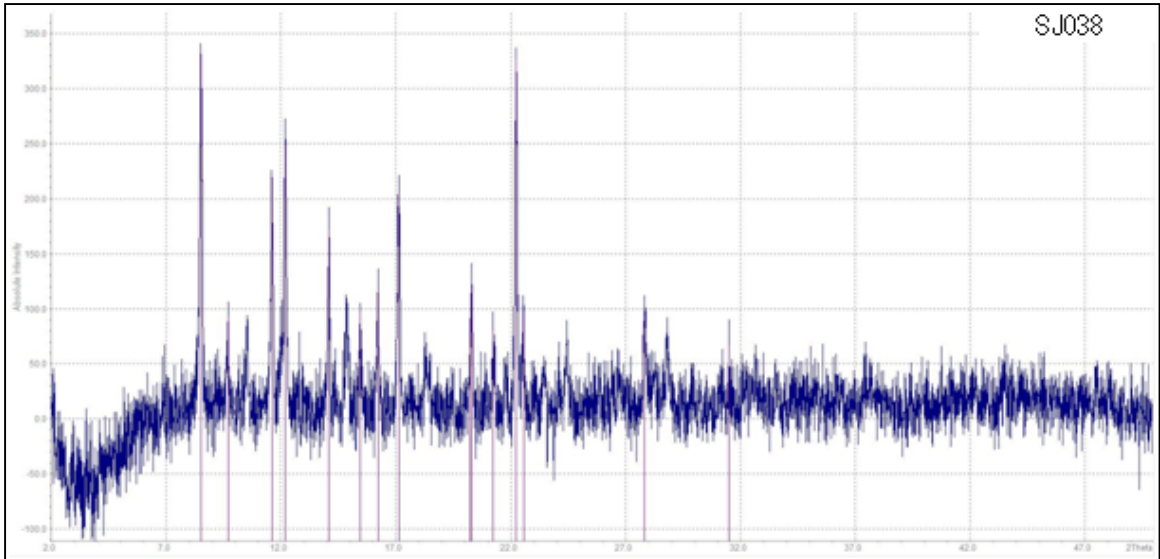
XRD-Pulverdiffraktogramme

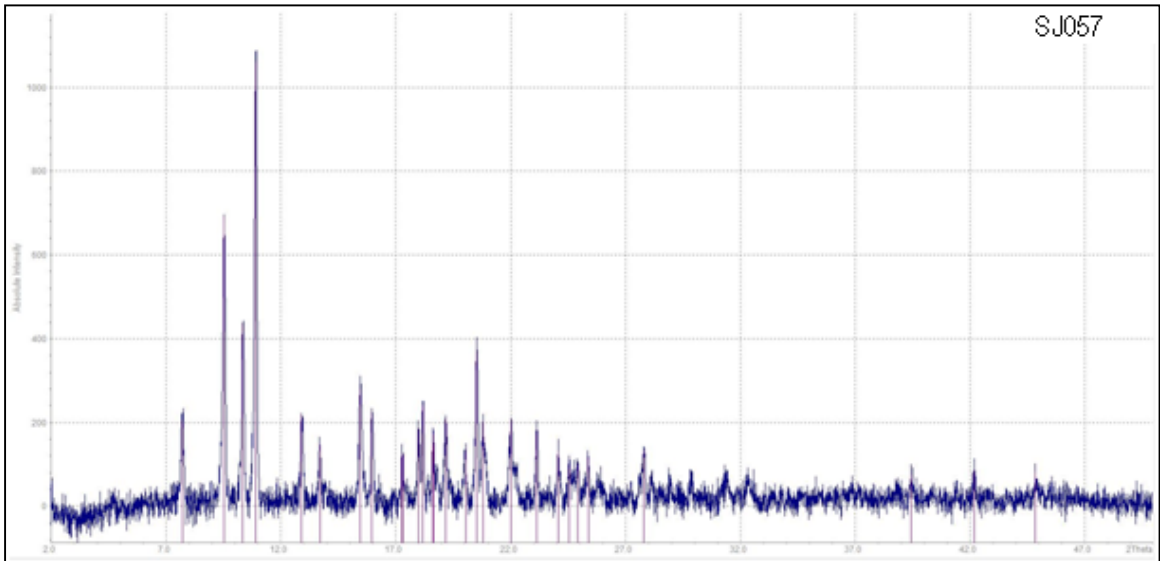
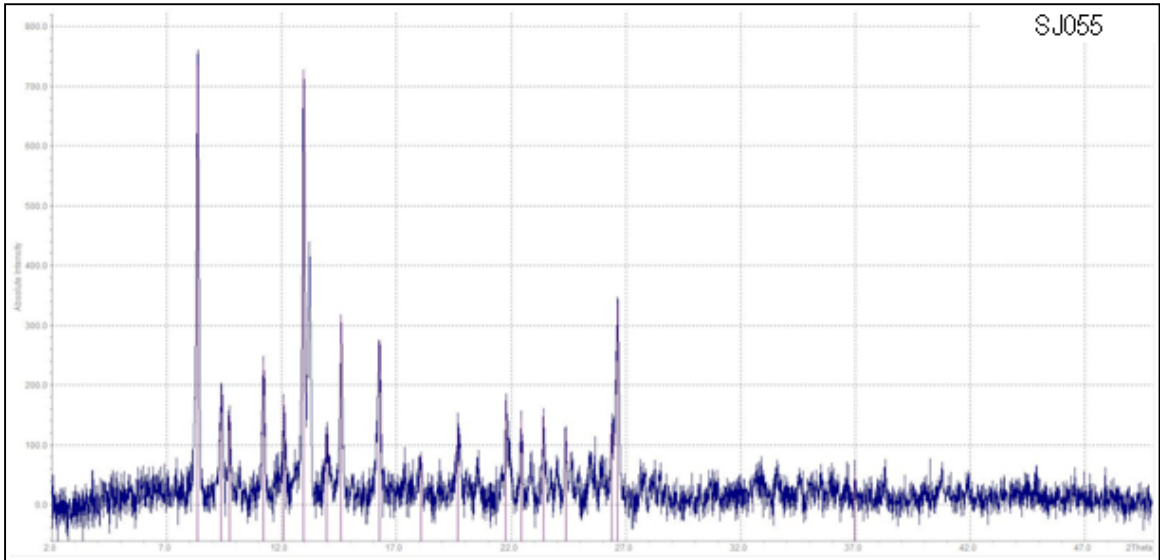
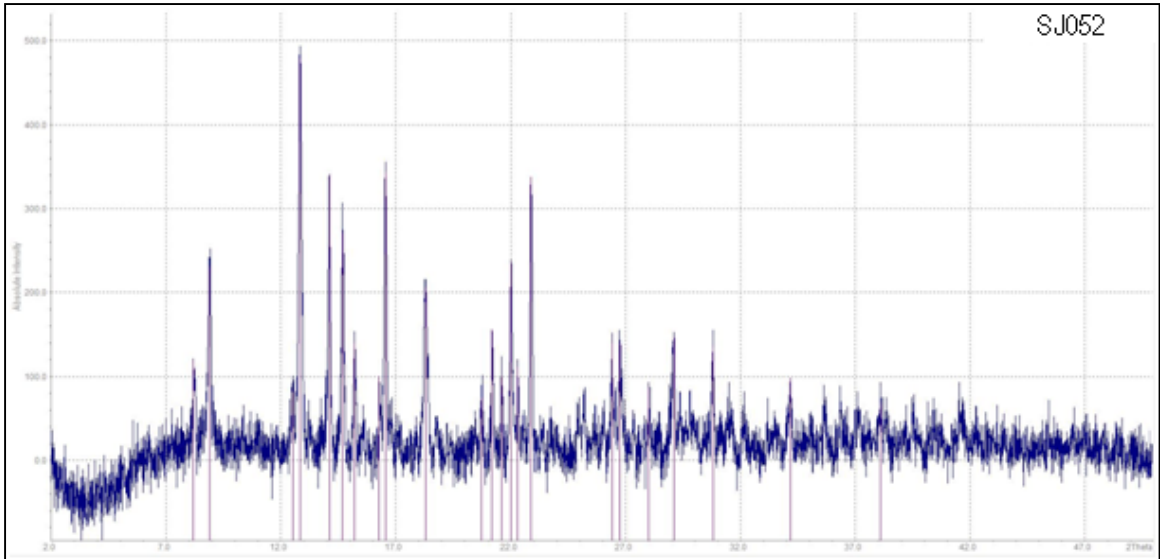


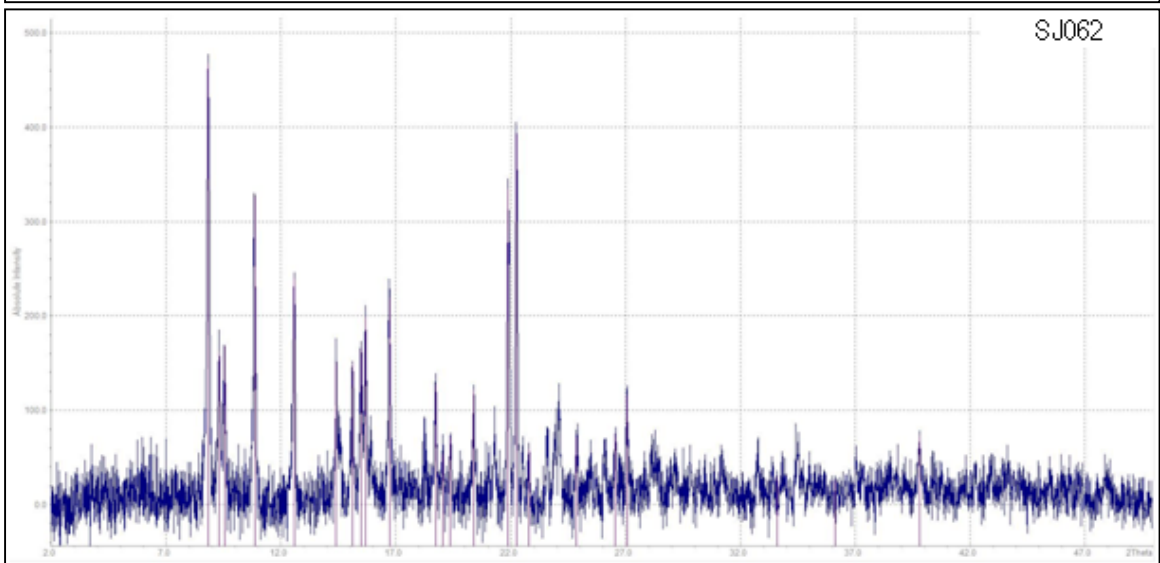
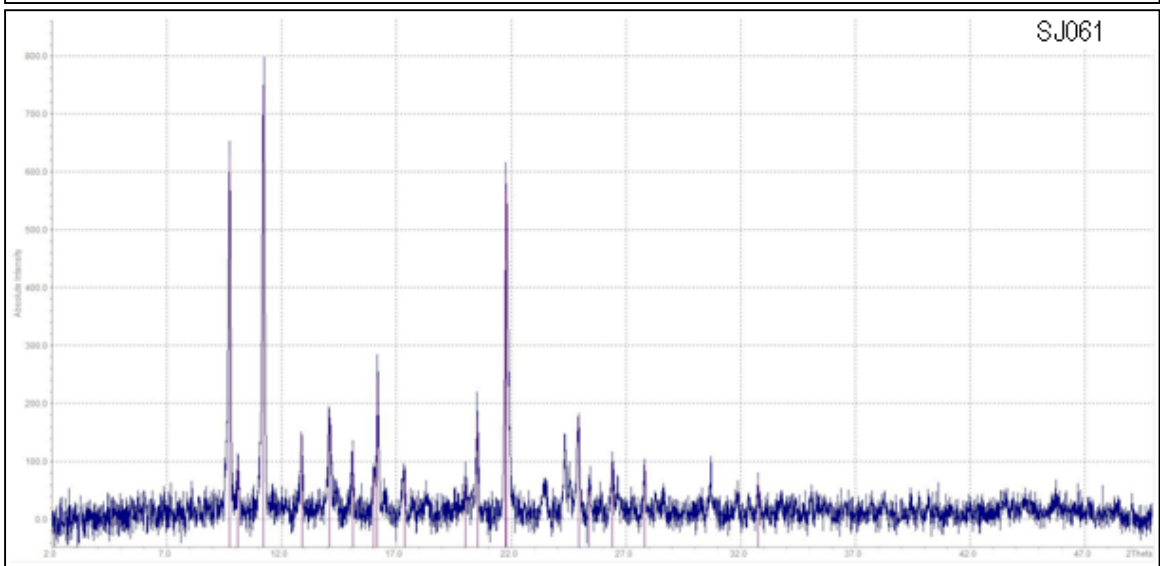
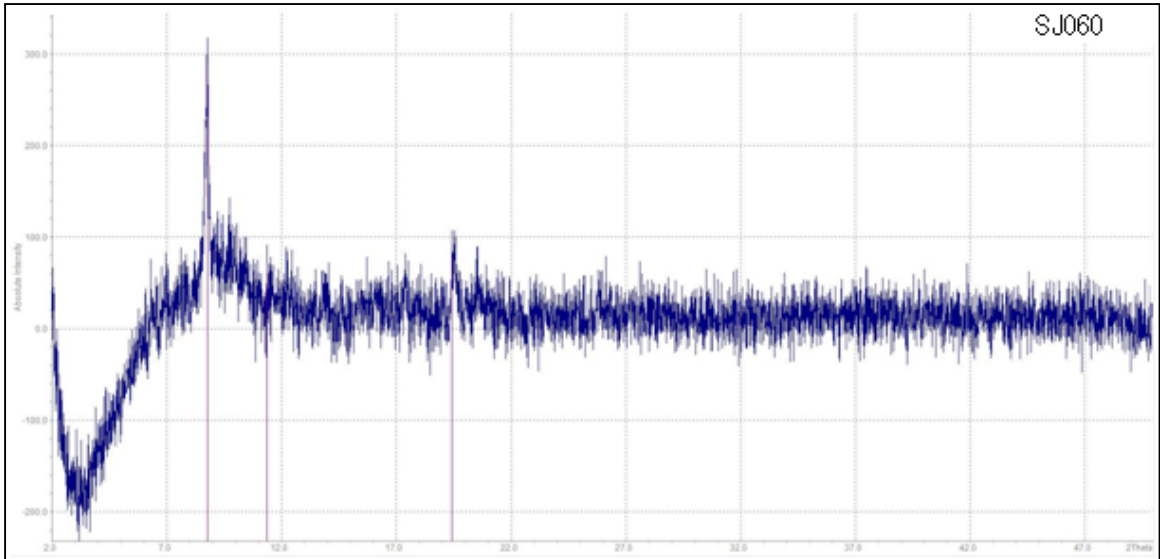


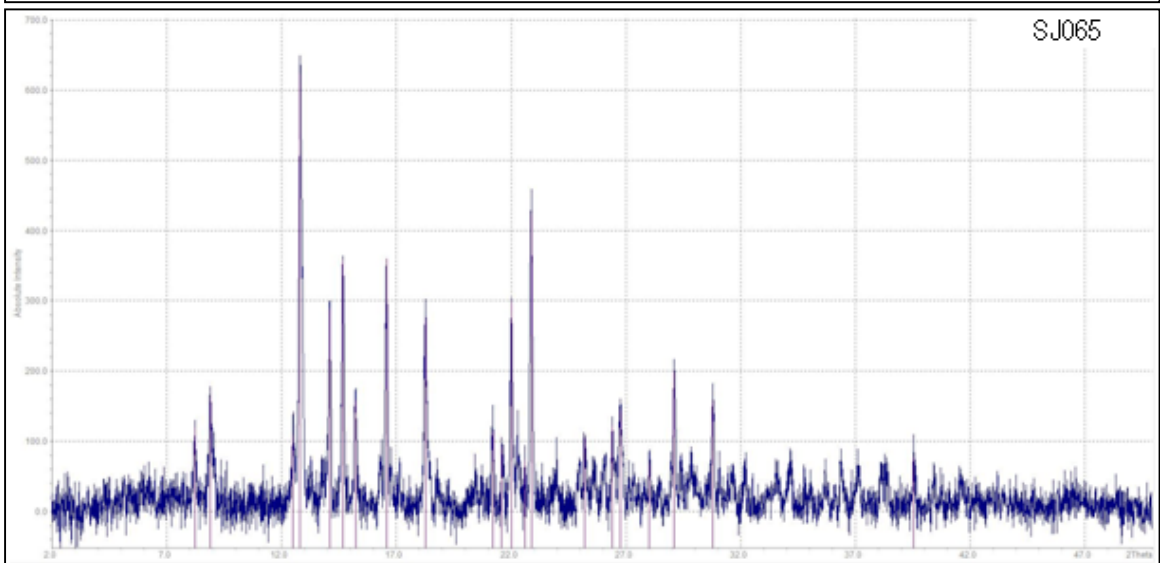
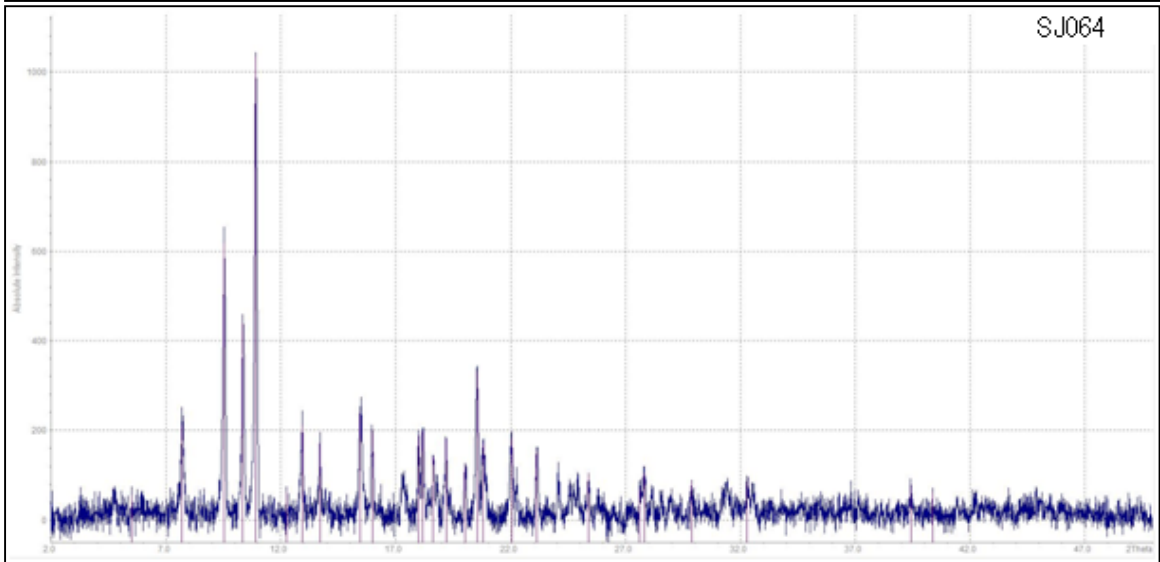
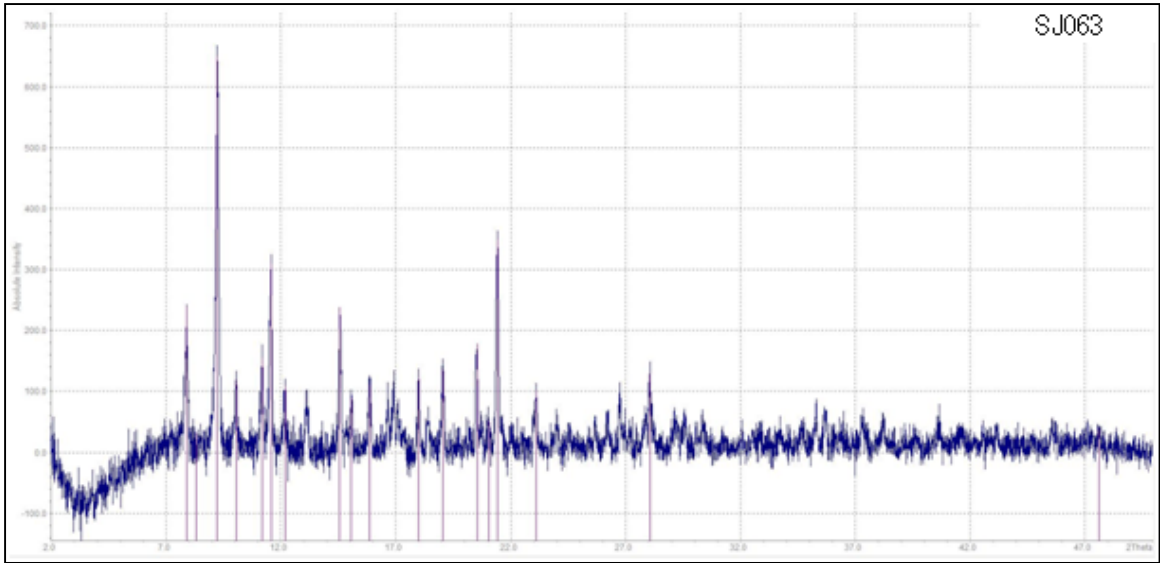


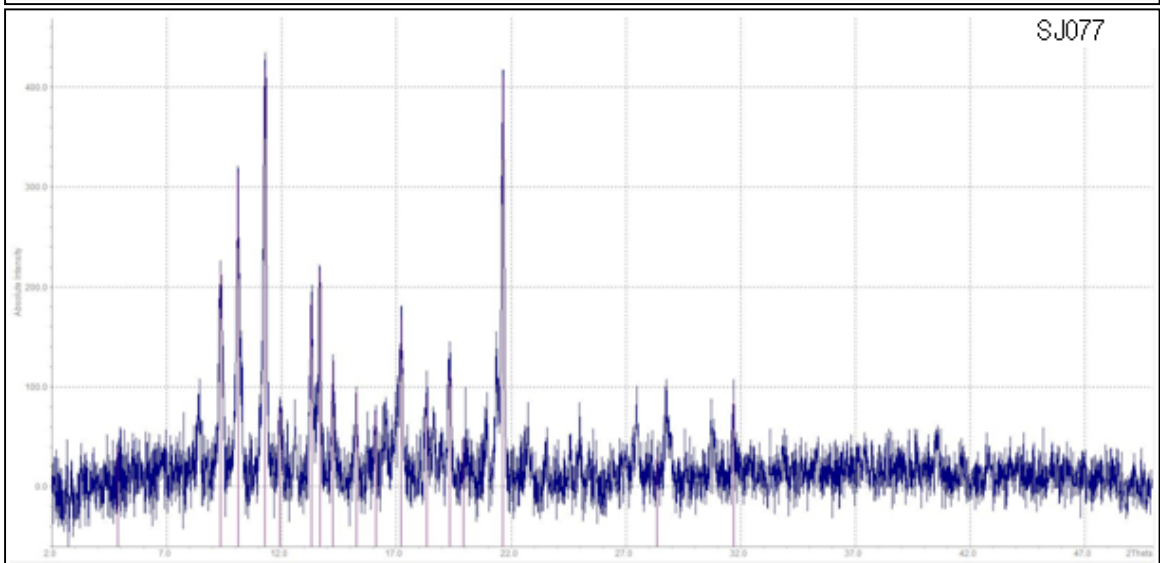
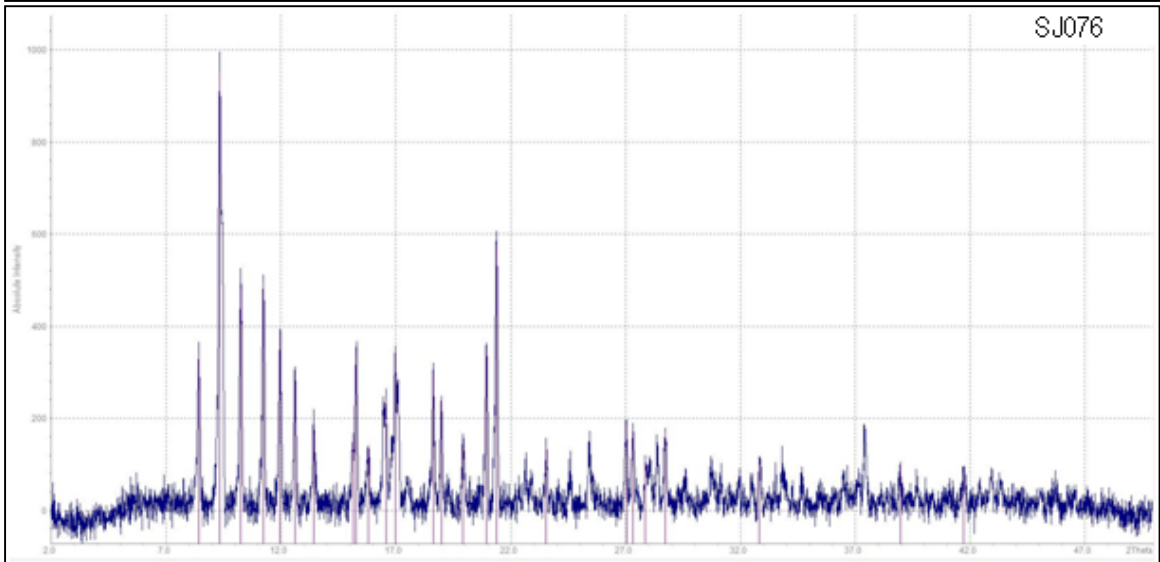
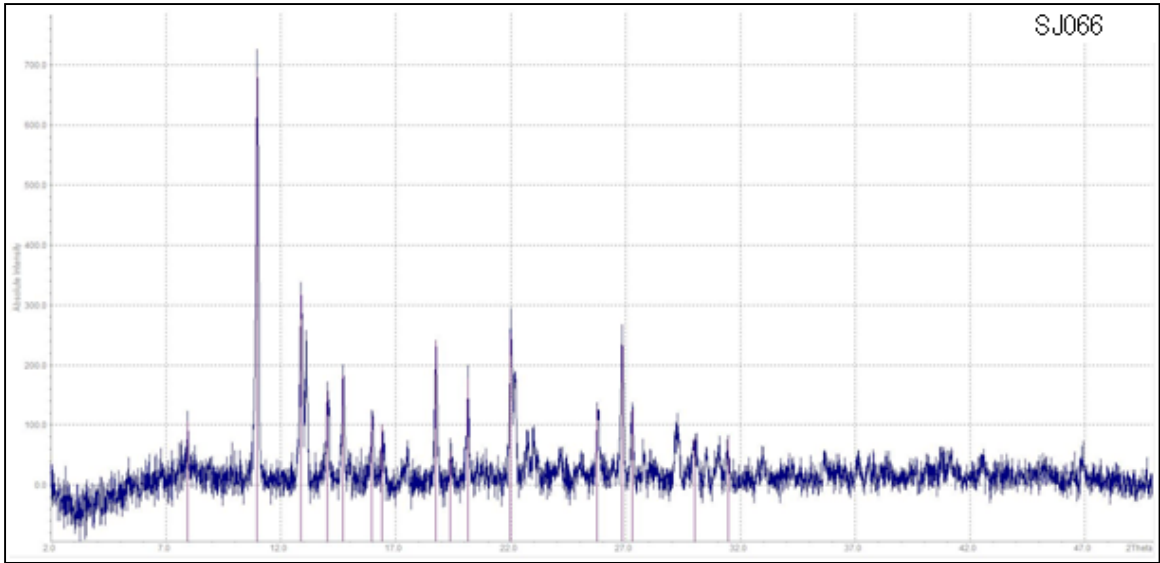


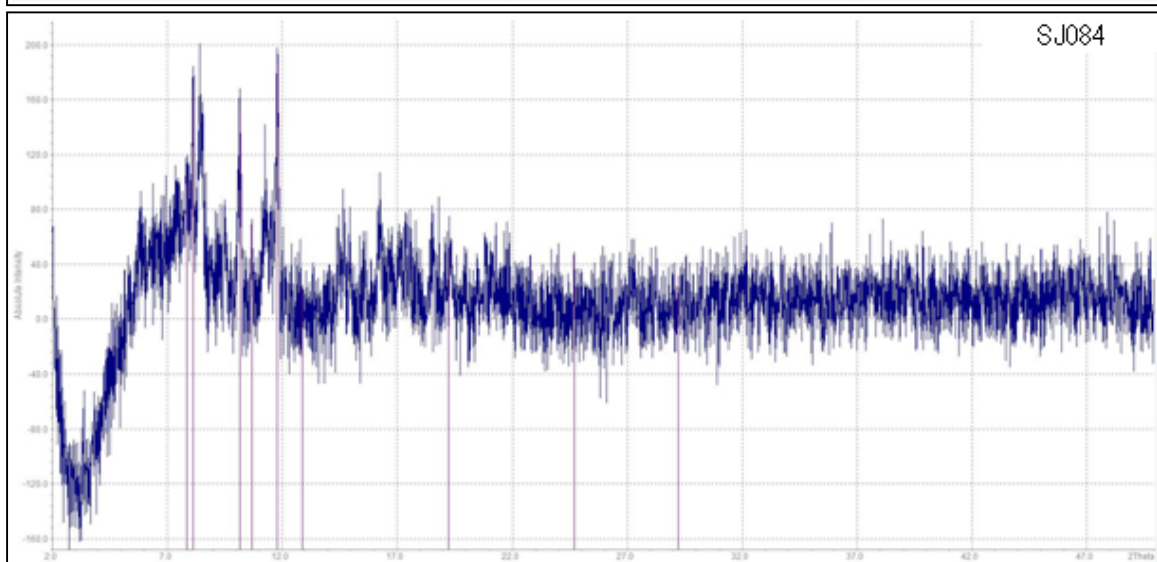
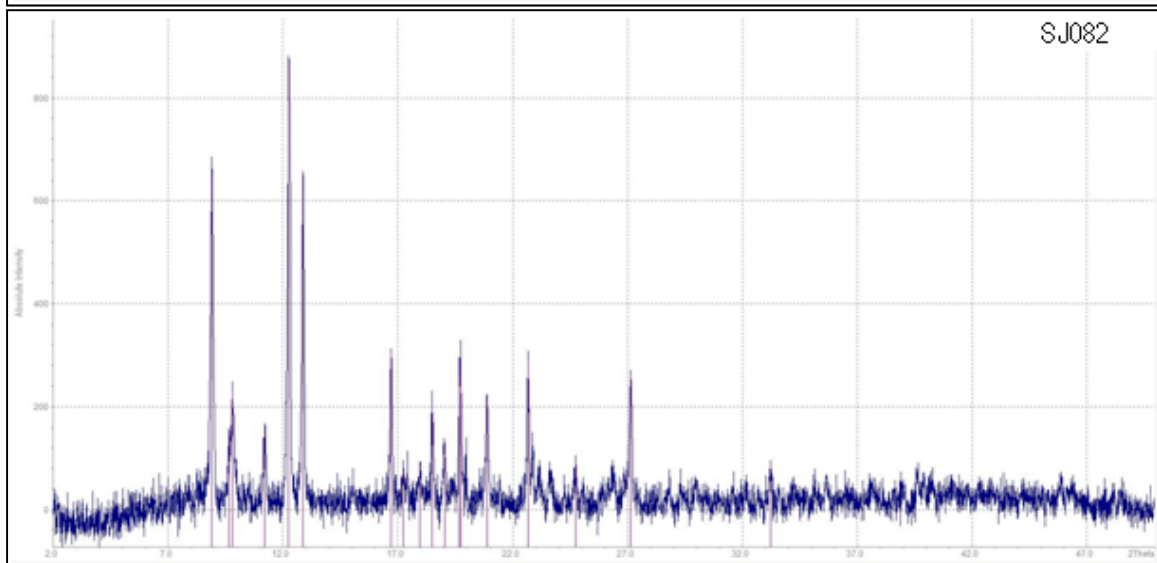
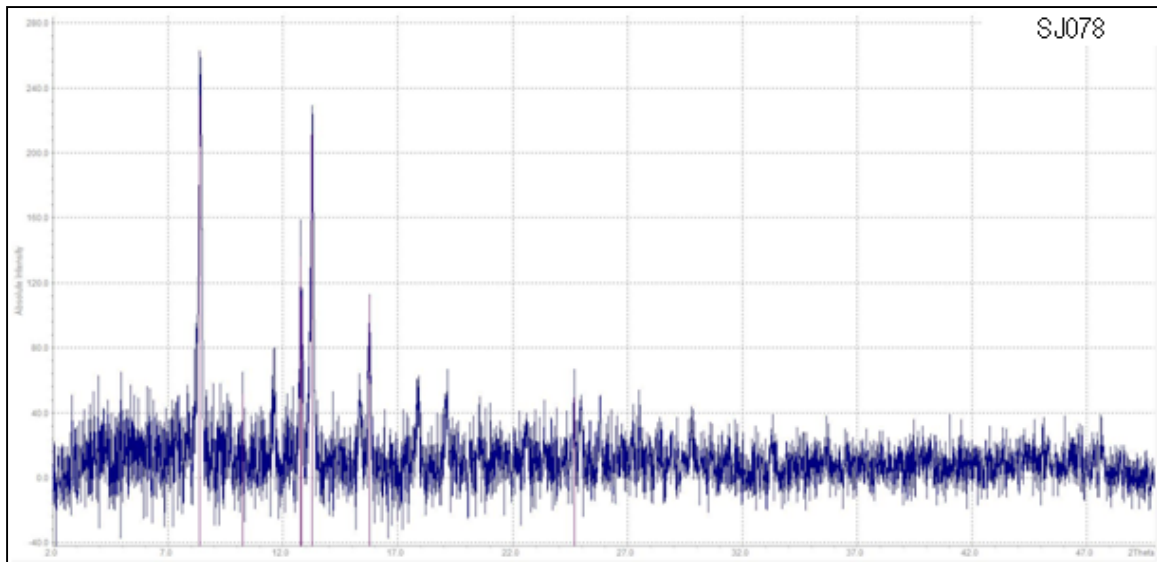


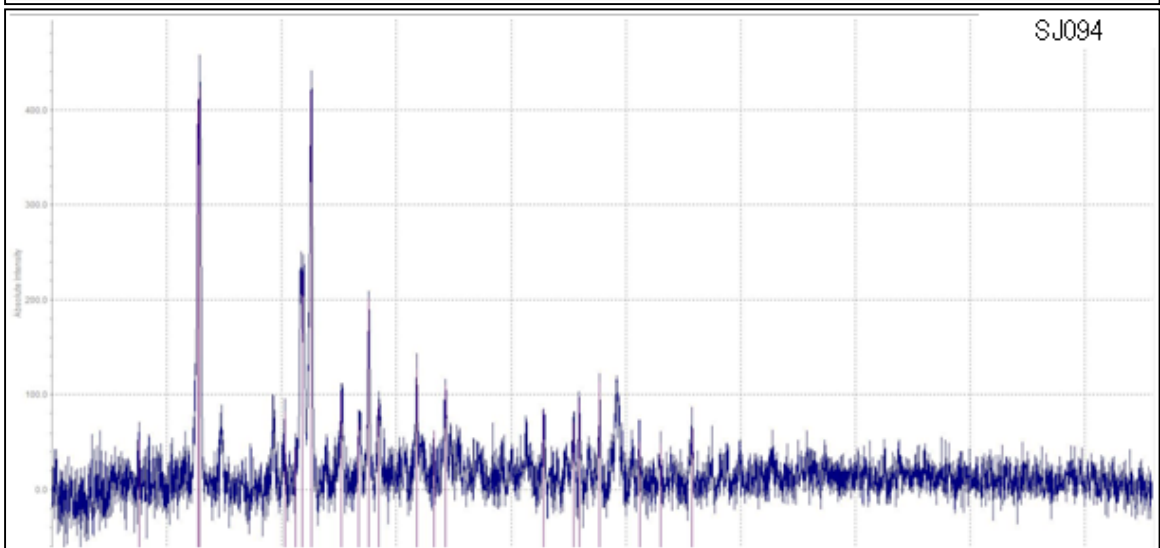
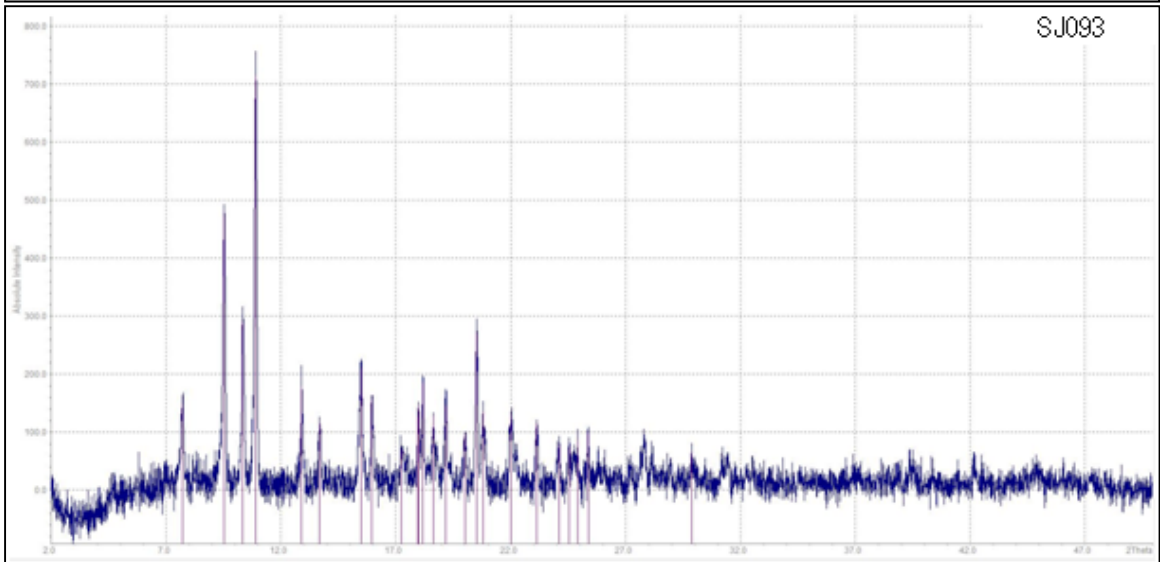
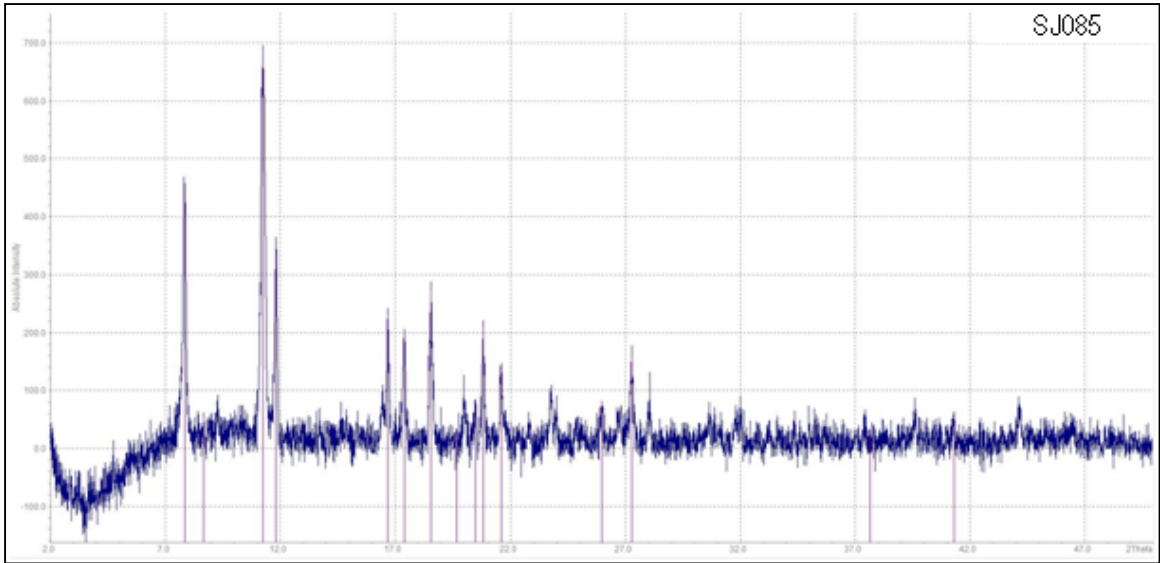


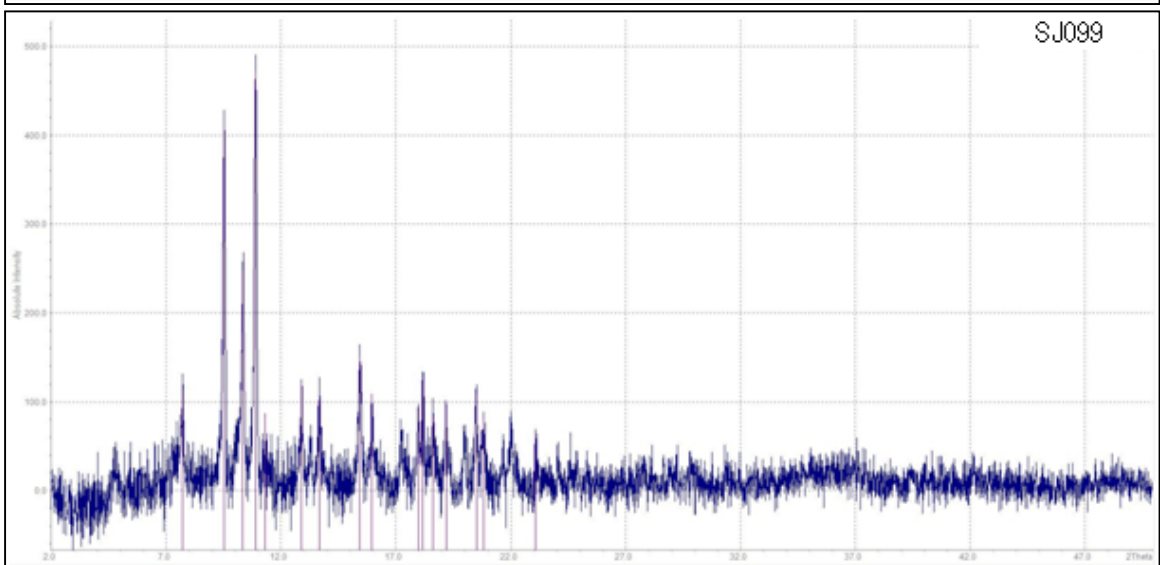
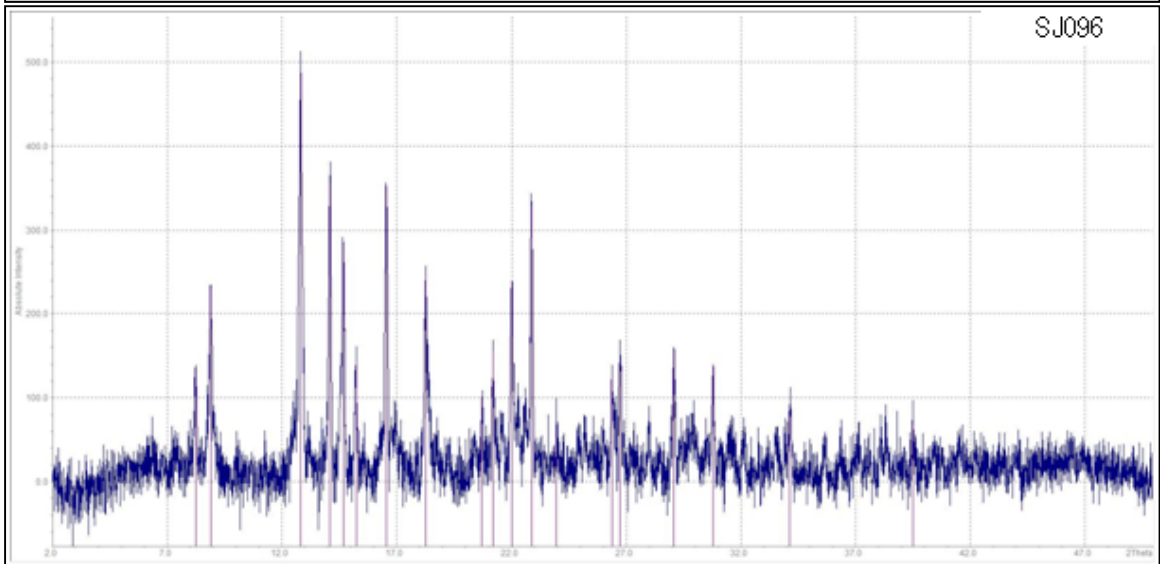
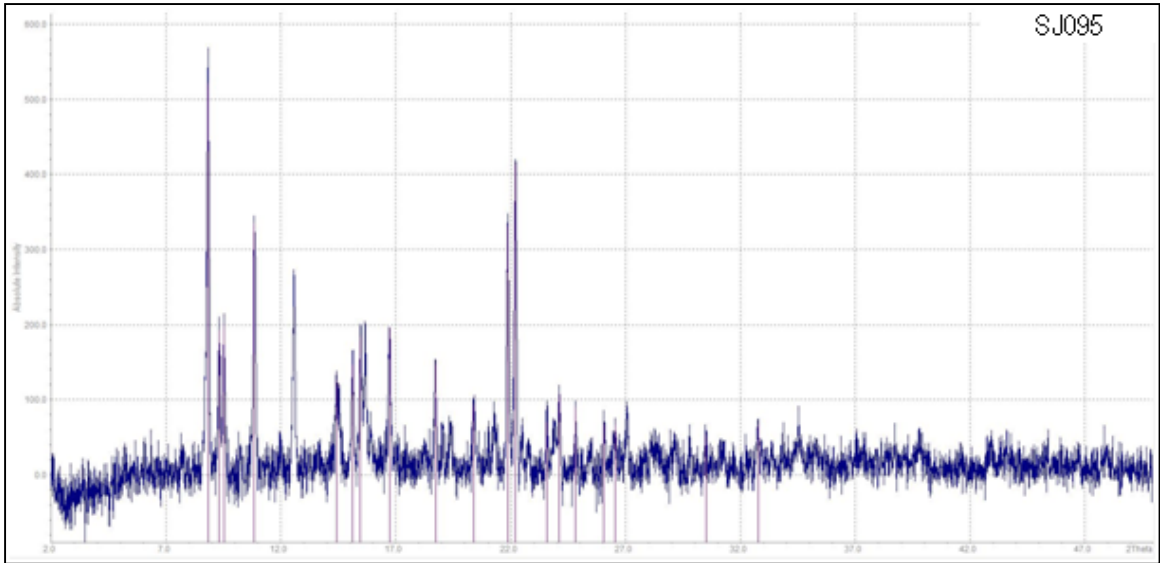


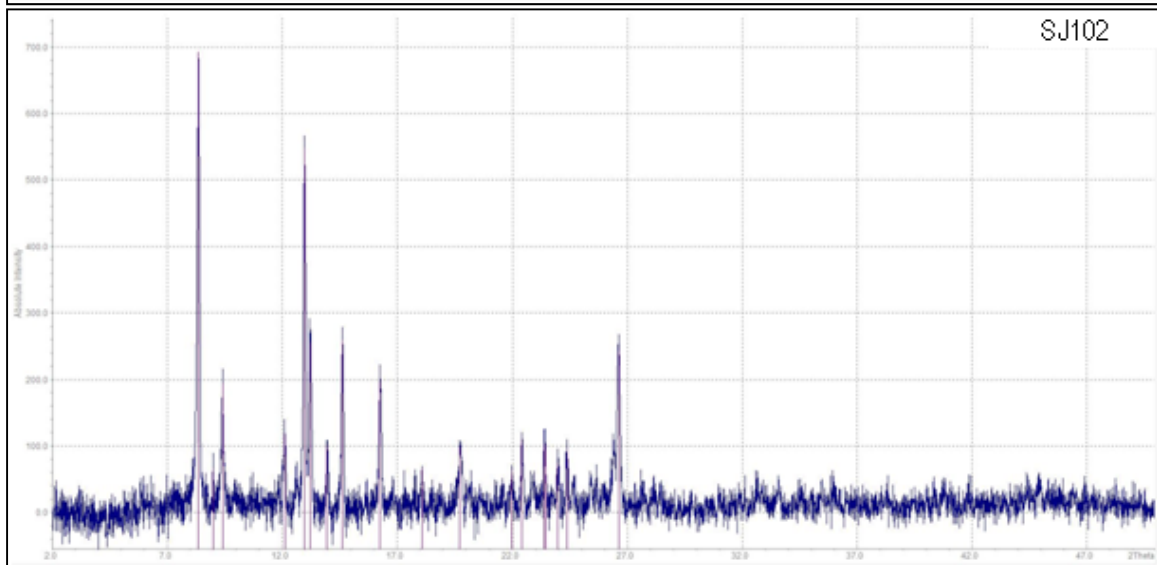
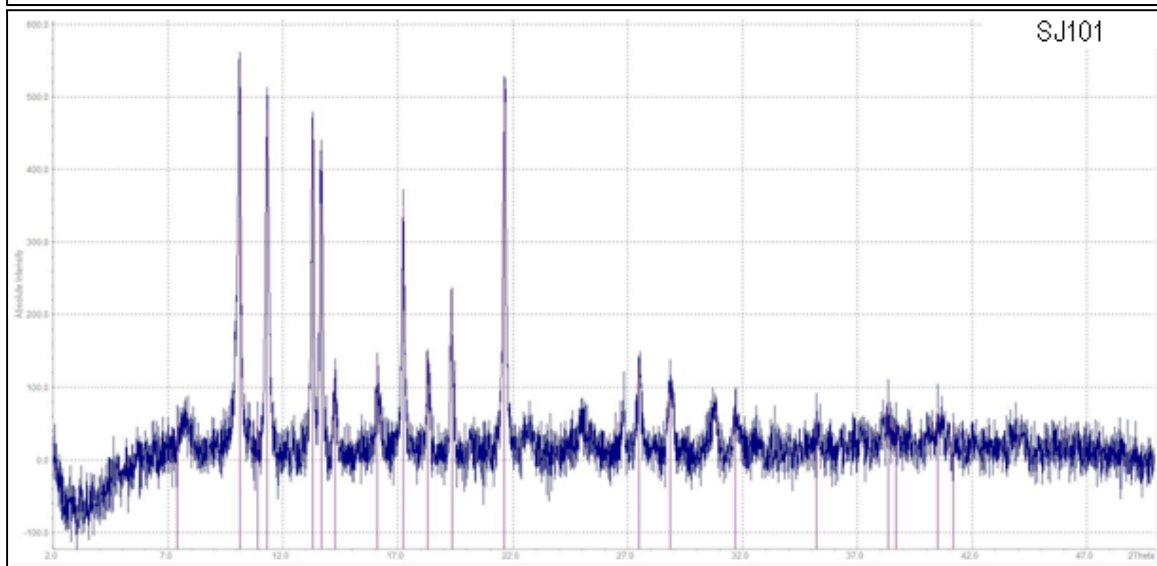
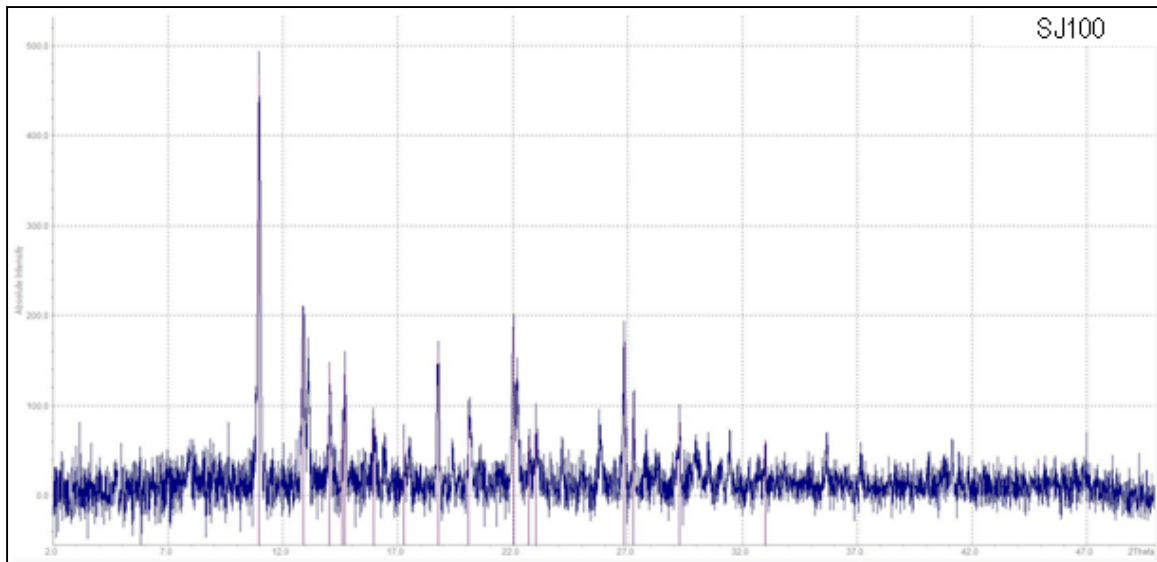


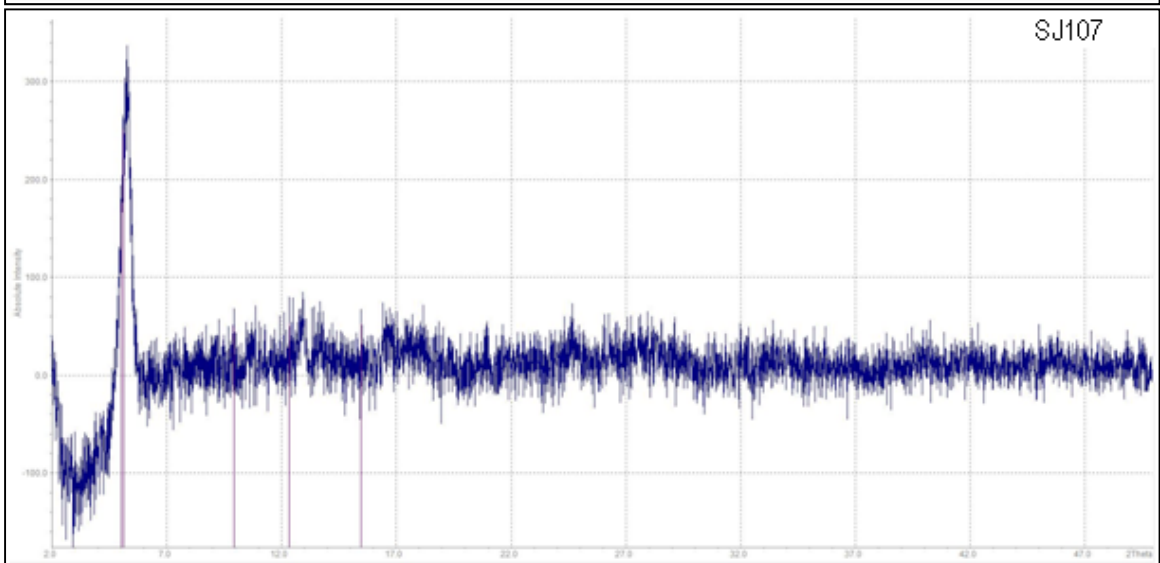
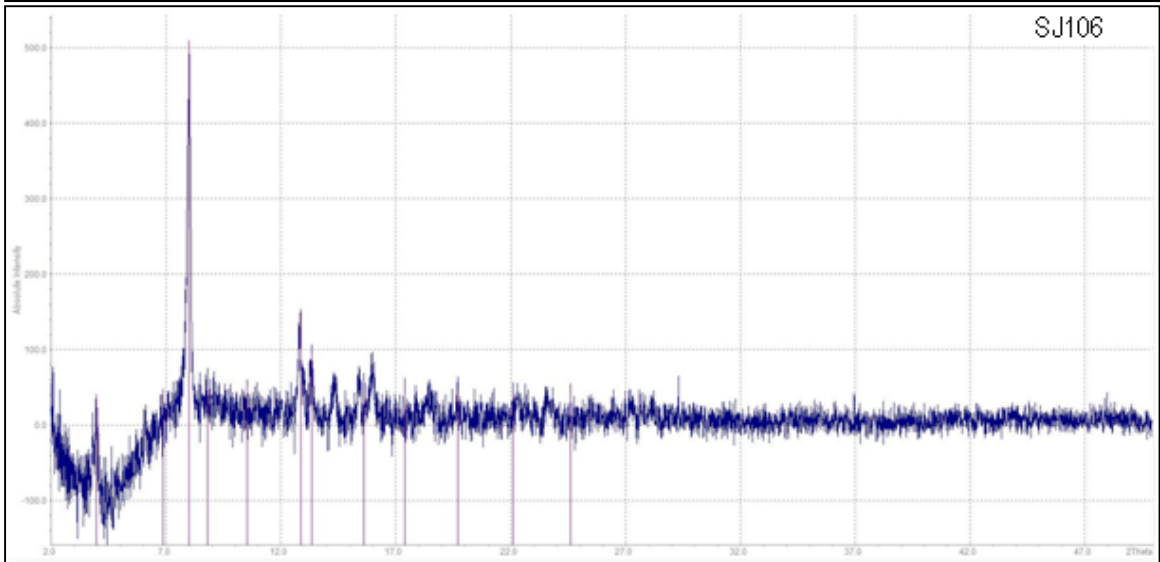
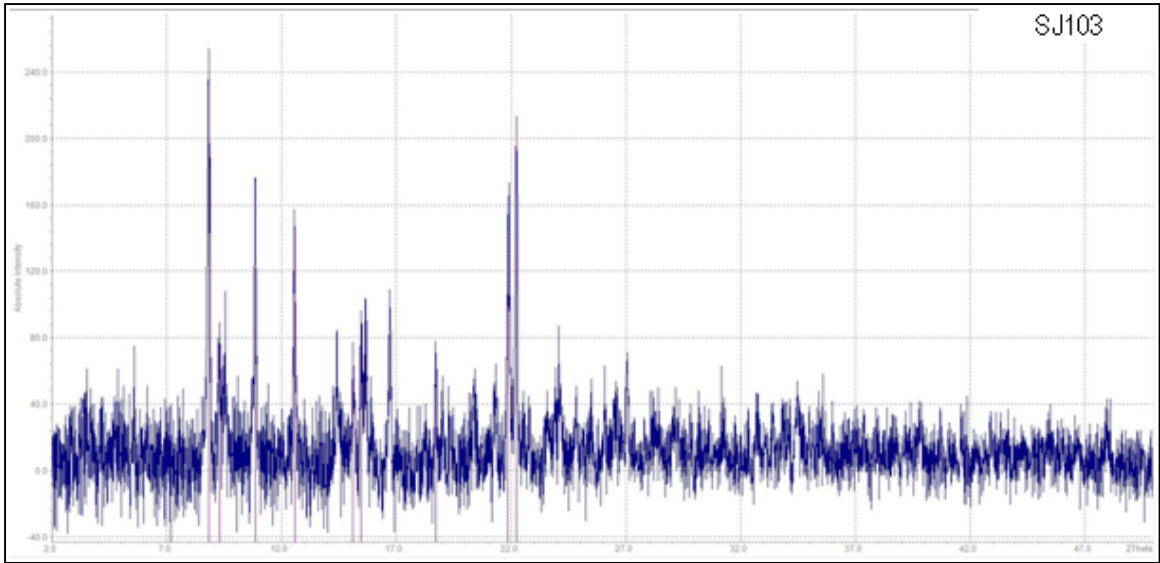


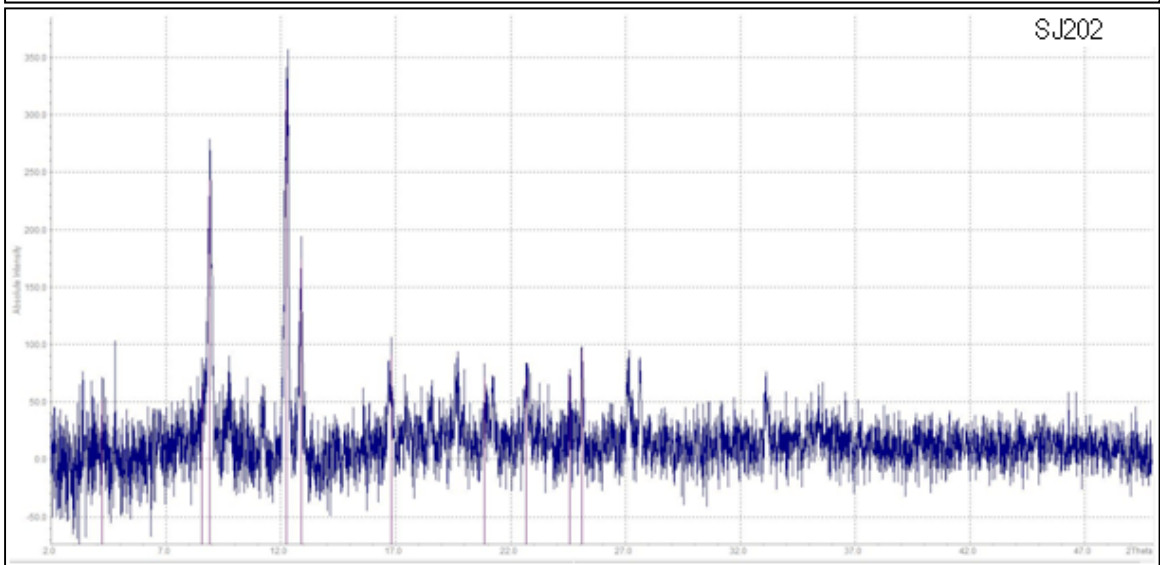
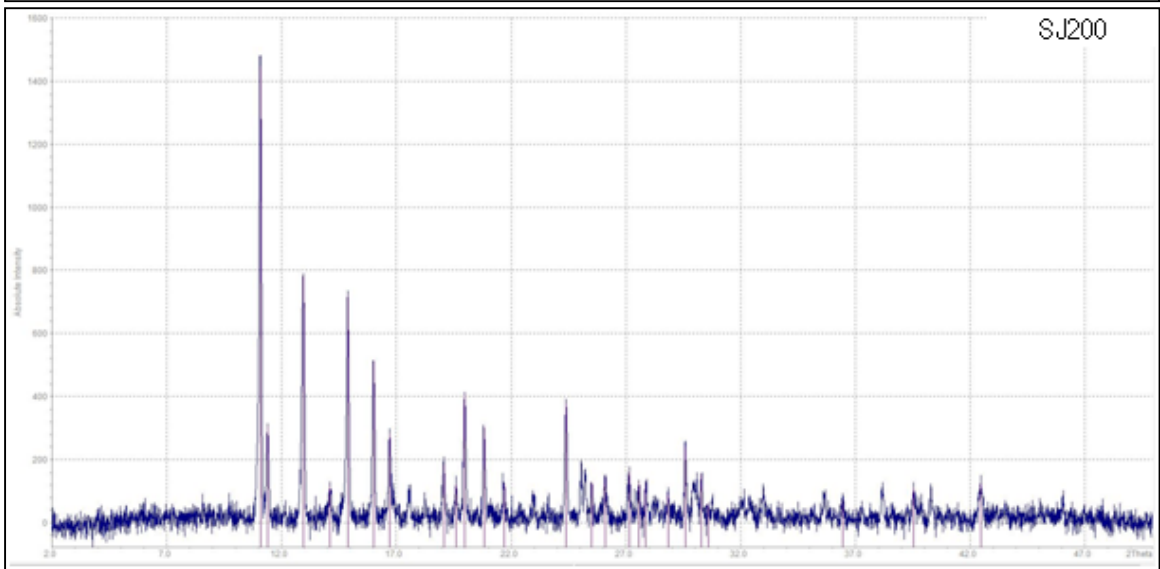
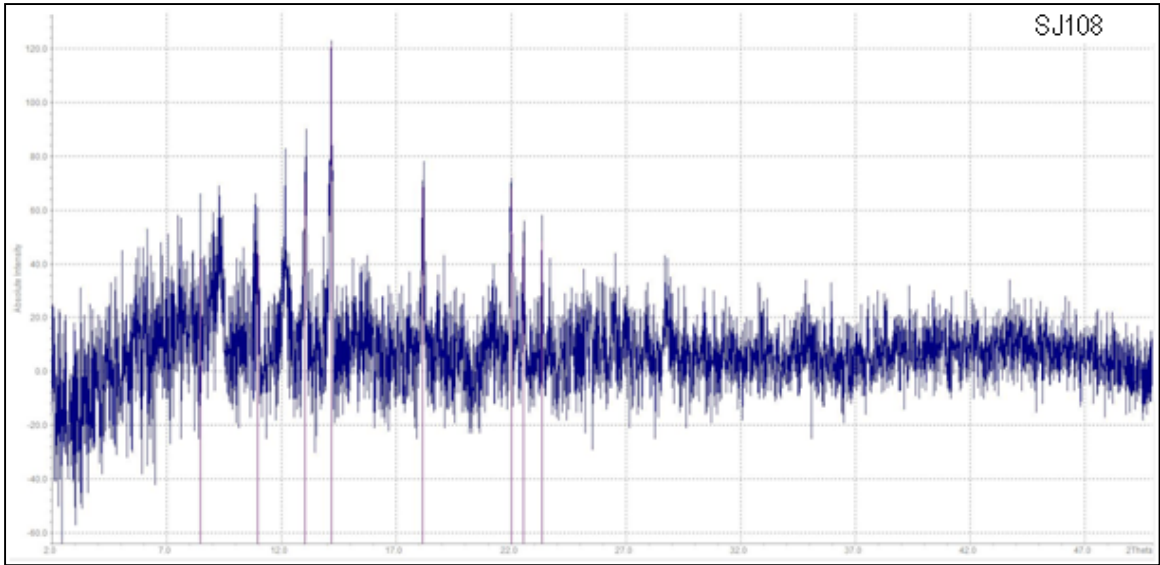


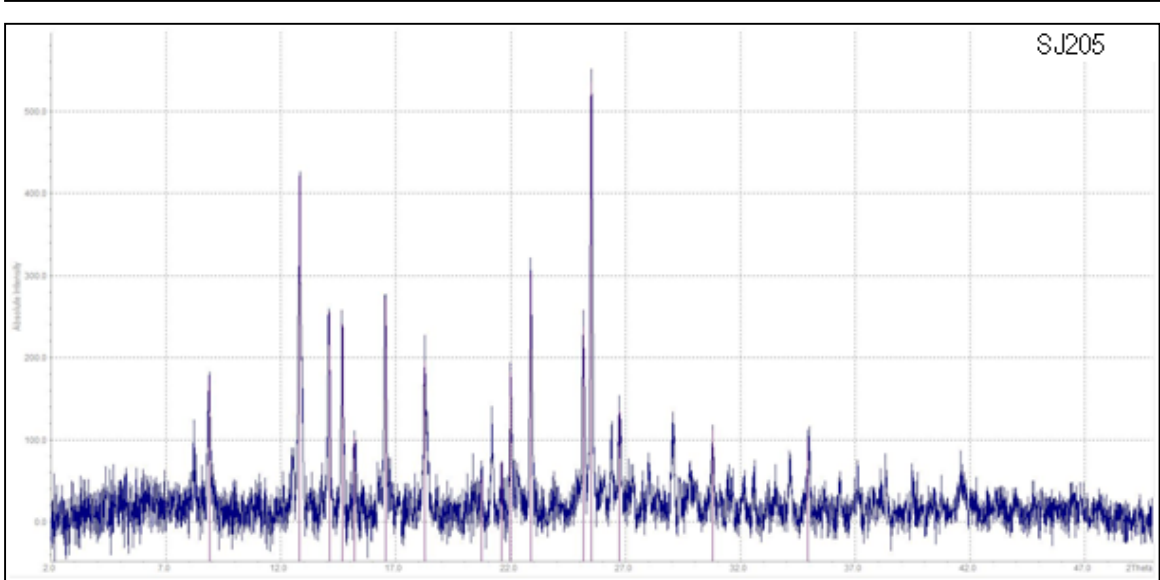
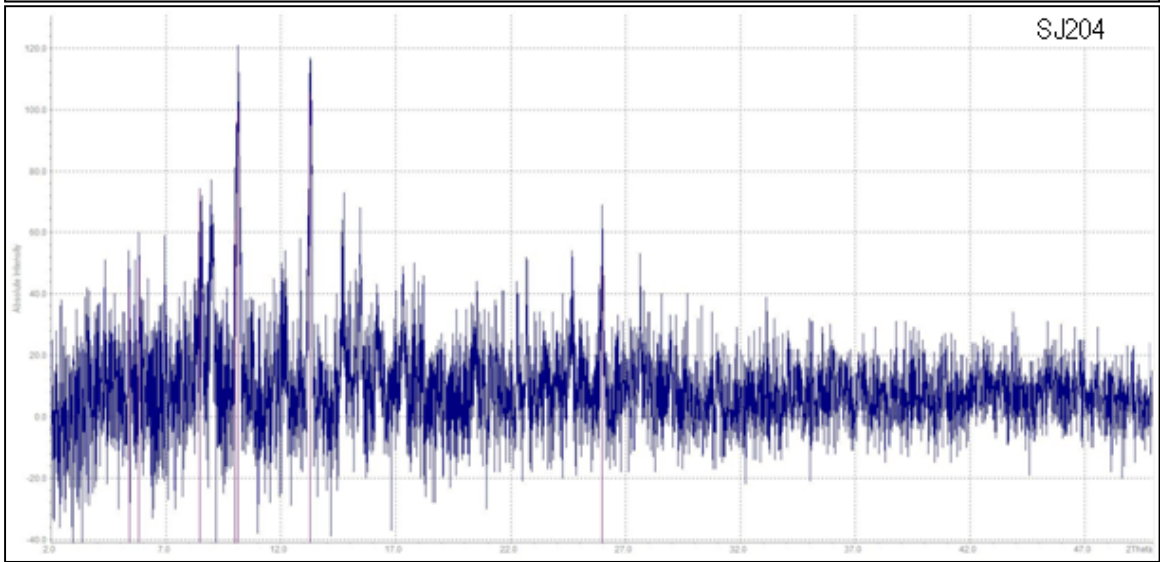
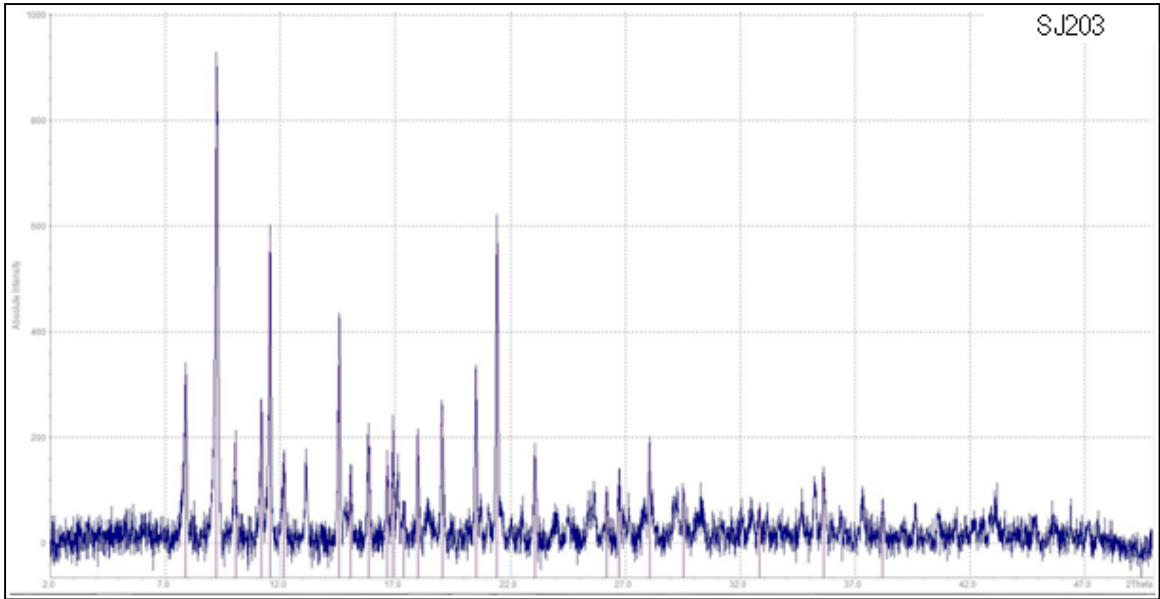












Danksagung.

Meinem Referenten und Doktorvater Prof. Dr. Franz Renz danke ich ganz herzlich für die Unterstützung bei dieser Arbeit.

Ebenso bedanke ich mich bei allen meinen Kollegen aus dem Arbeitskreis Renz, darunter insbesondere bei Dr. Michael Klein und Dipl.-Chem. Patrick Homenya für ihre Hilfen bei Problemen und Fragestellungen jeglicher Art.

Des Weiteren geht mein Dank an die Mitarbeiter und Sekretärinnen der Arbeitskreise von Prof. Dr. Binnewies, Prof. Dr. Behrens, Prof. Dr. Vogt und allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie sowie den Mitarbeitern im LNQE, die mich so unkompliziert aufgenommen haben und mir bei Problemen und Denkanstößen gerne zur Seite standen.

Danke an Dr. Gerald Dräger und seinen Mitarbeitern vom Institut für Organische Chemie für die ESI- und EI-Untersuchungen.

Ebenfalls geht mein Dank an Dr. Robert Mikutta vom Institut für Bodenkunde sowie seinen Kollegen und Mitarbeitern für die ICP-OES-Messungen.

Danke an Dr. Michael Menzel und Prof. Dr. Richard Stößer von der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) für diverse Mößbauer-Messungen sowie sämtliche ESR-Untersuchungen.

Ein großer Dank geht an Melanie Renz für ihre großartige Unterstützung.

Zum Schluss bedanke ich mich bei allen Freunden und Bekannten und natürlich bei meiner Familie, die mir immer zur Seite stehen.

Lebenslauf

■ Persönliche Daten

Geburtsdatum: 15.11.1981
Geburtsort: Dernbach/WW
Familienstand: ledig

■ Schulbildung

08/1988 – 07/1992 Grundschohle in Herschbach/Oww.
08/1992 – 06/2001 Konrad-Adenauer-Gymnasium in Westerburg
06/2001 Allgemeine Hochschulreife

■ Wehrdienst

11/2001 – Wehrdienst bei der 5./FJgBtl 740 in Koblenz/Rhein
07/2002

■ Ausbildung

10/2002 Beginn des Studiums an der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz im Fachbereich Chemie
09/2004 Diplom-Vorprüfung in Anorganischer Chemie, Organischer Chemie, Physikalischer Chemie und Physik
10/2007 – Abschluss als Diplom-Chemiker an der Johannes-Gutenberg Universität
09/2008

■ Weiterer Werdegang

08/2008 – Wissenschaftliche Hilfskraft im Arbeitskreis von Prof. Dr. Franz Renz an der Johannes-Gutenberg-Universität
09/2008
Seit 10/2008 Doktorand im Arbeitskreis von Prof. Dr. Franz Renz an der Leibniz Universität in Hannover

■ **Publikationen**

“Molecular Switching complexes with Iron and Tin as central atom”

(Polyhedron, 28 (2009) 1818-1821; Proceedings of the 11th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM 2008))

“Spin transition in heptanuclear star-shaped iron(III)-antimony(V) NCS- and CN-bridged compounds”

(Polyhedron, 28 (2009) 2036-2038; Proceedings of the 11th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM 2008))

”Molecular switching in iron complexes bridged via tin-cyanides observed by Mössbauer and ESR spectroscopy”

(S. Jung et al., 2010, J. Phys.: Conf. Ser. **217**, 012027 doi: 10.1088/1742-6596/217/1/012027)

■ **Postervorträge**

Spin transition in heptanuclear star-shaped iron(III)-antimony(V) NCS- and CN-bridged compounds (ICMM 2008)

Mass spectrometry of molecular switches (ICMM 2008)

Hexa-cyano-ferrate linked to tetradentate Fe(III)-systems (ICMM 2008)

Nitro-prussiate linked to tetradentate Fe(III)-systems (ICMM 2008)

ESI Mass-spectrometry of molecular switches (ICMM 2008)

Molecular Switching complexes with Iron and Tin as central atom (ICMM 2008)

Molecular switching in iron complexes bridged via tin-cyanides observed by Mössbauer and ESR spectroscopy (ICAME 2009)

Bridging units tune the molecular switching behavior (PDSTM 2010)

Molecular switching for functional materials (NanoDay 2010)

Molecular switching in complex compounds (NanoDay 2010)

Molecular switching on the base of dendrimers (NanoDay 2010)

Molecular switching in Fe-Sn-Sb complexes observed by Mössbauer- and ESR-spectroscopy (NanoDay 2010)

■ **Co-Autor bei Podiumsvorträgen**

Nitroprussiat + Spin-Crossover and other Molecular Switching Effects
(8th Spin Crossover Family Meeting 2010)