

## A Mössbauer spektroszkópia alkalmazásának újabb lehetőségei

BURGER KÁLMÁN\*

### Bevezetés

A Mössbauer spektroszkópia [1. 2] a magnívók energiájának pontos meghatározására alkalmas módszer, mely a visszalökődésmentes  $\gamma$ -sugár rezonancia abszorpción alapul. Ezért jellegzetesen szilárd test vizsgáló eljárás, hiszen visszalökődésmentes  $\gamma$ -sugár emisszió és abszorpció csak akkor jöhet létre, ha mind a forrás, mind az abszorbens merev rácsban megkötve helyezkedik el.

A magot körülvevő elektronhéj szerkezete (az elektronsűrűség, az elektromos térgradiens stb.) ill. annak változása hatást gyakorol a magnívók energiájára. A Mössbauer vonalak a természetes vonalszélességhez közel eső kis szélessége pedig olyan pontos mérést tesz lehetővé, mellyel gyenge elektronszerkezeti változásoknak a magnívókban okozott változása is követhető. Ezért a Mössbauer spektromokból nyert paraméterek (izomer eltolódás, kvadrupol felhasadás, mágneses hiperfinom szerkezet, vonalintenzitások stb.) értékes adatokat szolgáltatnak a vizsgált molekulák elektronszerkezetére, a Mössbauer magot körülvevő elektronhéj és azt befolyásoló kémiai környezet szimmetriájára. Így tájékoztatnak a Mössbauer atom oxidációs állapotáról, kis vagy nagy spinszámú elektronszerkezetéről, a Mössbauer atomot közvetlen szomszédaival összekötő kötések kovalenciájáról stb. [3].

Az elektronszerkezet és Mössbauer paraméterek közötti korreláció kvantitatív leírására többé-kevésbé egzakt kvantumkémiai számítások születtek [4–6]. Ezek azonban csak a viszonylag egyszerű rendszerek jellemzésére bizonyultak alkalmasnak. A kémiai gyakorlat számára fontos bonyolult vegyületek és vegyületesoportok Mössbauer vizsgálata általában kvalitatív következtésekre vezetett. Analóg vegyületekből álló vegyületesoport Mössbauer paramétereinek összehasonlítása útján pl. következtetni lehetett a ligandu-

mok  $\pi$  vagy/és  $\sigma$  donorerősségének sorrendjére, redoxi vagy sav—bázis reakciók okozta szimmetriaváltozásokra, oligo- vagy polimerizációra stb.

### A konfiguráció és koordinációs szám meghatározása őnorganikus komplexekben

A Mössbauer spektroszkópia bonyolult rendszerek szerkezeti- és szimmetriaviszonyainak megismerésére irányuló, a fentiekben vázolt kvalitatív összehasonlító eljárásnál egyértelműbb módjának kidolgozására különböző szemi-kvantitatív eljárások születtek. Ezek között különösen jól bevált a parciális kvadrupolus felhasadás (PQS) módszer [7], melynek lényege az a feltételezés, hogy komplexvegyületekben az egyes ligandumok PÉS hozzájárulásából levezethető a Mössbauer atomokat központi atomként tartalmazó komplexek kísérleti kvadrupolus felhasadása.

A fenti feltételezés nyilvánvalóan egyszerűsítés, hiszen kizárja az egyazon központi atomhoz kötött ligandumok közötti kölcsönhatást. Kimutatták, hogy ez a feltételezés csak olyan rendszerekben lehet igaz, amelyekben a kristálytér felhasadás nem, vagy csak elhanyagolható mértékben járul hozzá az elektromos térgradienshez, tehát csak gömbszimmetrikus  $d$ -elektronhéjú komplexekben (kis spinszámú vas(II), vagy nagy spinszámú vas(III)) vagy üres  $s$  és  $p$  elektronhéjú főcsoportbeli fémeknél (pl. ón(IV) vagy antimon(V)). A későbbi vizsgálatok azt is kimutatták, hogy a PQS értékek a koordinációs számtól, sőt azonos koordinációs számú rendszerekben a konfigurációtól is függnek [8].

Mindezen előzmények alapján ponttöltés modellel alapuló számítások segítségével, figyelembe véve független diffrakciós mérésekből ismert szerkezetű komplexek kísérletileg meghatározott kvadrupolus felhasadás értékeit, számos ligandum PQS adatai meghatározhatók voltak. Ezek segítségével bonyolult rendszerekben is lehetőség nyílt a különböző koordinációs számú vagy konfigurá-

\* József Attila Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke, Szeged

A sztannatrán komplexek izomer eltolódás (IS), kísérleti ( $QS_{exp}$ ) és számított ( $QS_{A1}$ ,  $QS_{B1}$  és  $QS_{tet}$ ) kvadrupolus értékei és a feltételezett szerkezet

Komplex	IS, mm s <sup>-1</sup>	$QS_{exp}$ mm s <sup>-1</sup>	$QS_{A1}$ , mm s <sup>-1</sup>	$QS_{B1}$ , mm s <sup>-1</sup>	$QS_{tet}$ , mm s <sup>-1</sup>	Javasolt szerkezet
$Me_2Sn(OCH_2CH_2)_2NMe$	1,33	3,08	+2,20	+1,625	1,87	hexakoordinált
$Me_2Sn(OCH_2CH_2)_2N-t-Bu$	1,15	2,15	+2,20	+1,625	1,87	Al
$Et_2Sn(OCH_2CH_2)_2NEt$	0,96	2,16	+2,20	+1,625	1,87	Al
$n-Bu_2Sn(OCH_2CH_2)_2NEt$	0,91	2,20	+2,20	+1,625	1,87	Al
$t-Bu_2Sn(OCH_2CH_2)_2NMe$	1,42	2,54	+2,20	+1,625	1,87	Al
$t-Bu_2Sn(OCH_2CH_2)_2N-i-Bu$	1,36	1,85	+2,20	+1,625	1,87	tetraéderes
$t-Bu_2Sn(OCH_2CH_2)_2N-t-Bu$	1,37	1,87	+2,20	+1,625	1,87	tetraéderes
$t-BuPhSn(OCH_2CH_2)_2NMe$	1,29	1,91	+2,00	+1,56	1,53	Al
$Me_2Sn(OCOCH_2)_2NMe$	1,53	4,15	+3,29	+2,73	2,81	hexakoordinált
$Et_2Sn(OCOCH_2)_2NMe$	1,67	4,19	+3,29	+2,73	2,81	hexakoordinált
$n-Bu_2Sn(OCOCH_2)_2NMe$	1,54	3,88	+3,29	+2,73	2,81	hexakoordinált
$t-Bu_2Sn(OCOCH_2)_2NMe$	1,68	2,98	+3,29	+2,73	2,81	Al vagy B1
$t-Bu_2Sn(OCOCH_2CH_2)_2NMe$	1,76	3,24	+3,29	+2,73	2,81	Al
$Me_2Sn(SCH_2CH_2)_2NMe$	1,30	1,31	+1,86	+1,33	2,00	B1
$t-Bu_2Sn(SCH_2CH_2)_2NMe$	1,63	1,90	+1,86	+1,33	2,00	Al vagy tetra- éderes
$Me_2Sn(SCH_2CH_2)_2S$	1,53	1,81	+1,99	+1,186	2,00	Al vagy tetra- éderes
$t-Bu_2Sn(SCH_2CH_2)_2S$	1,64	1,76	+1,99	+1,186	2,00	Al vagy tetra- éderes
$Cl_2Sn(SCH_2CH_2)_2S$	1,28	(-), 1,18	-1,53	-1,18	—	B1
$Me_2Sn(OCH_2CH_2)_2S$	1,21	2,44	+2,33	+1,52	1,87	Al
$n-Bu_2Sn(OCH_2CH_2)_2S$	1,16	2,08	+2,33	+1,52	1,87	Al
$t-Bu_2Sn(OCH_2CH_2)_2S$	1,47	1,96	+2,33	+1,52	1,87	tetraéderes
$Me_2Sn(SCH_2CH_2)_2O$	1,45	1,35	+1,75	+1,45	2,00	B1
$t-Bu_2Sn(SCH_2CH_2)_2O$	1,68	1,57	+1,75	+1,45	2,00	B1
$Cl_2Sn(SCH_2CH_2)_2O$	0,85	1,78	-1,78	-0,91	—	Al
$Me_2Sn(NMeCOCH_2)_2NMe$	1,15	1,96	+2,75	+1,77	—	B1
$t-Bu_2Sn(NMeCOCH_2)_2NMe$	1,45	1,87	+2,75	+1,77	—	B1

IS: izomer eltolódás

QS: kvadrupolus felhasadás

 $QS_{exp}$ : kísérleti QS értékek $QS_{A1}$ ,  $QS_{B1}$  és  $QS_{tet}$ : az Al, B1, ill. tetraéderes konfigurációra számított

QS értékek

Al és B1: a 2. ábrán bemutatott konfigurációk

ciójú komplexek várható kvadrupolus felhasadási értékeinek kiszámítására. A különböző feltételezések alapján számított értékeknek a kísérletileg mért értékekkel való összevetése a koordinációs szám, illetve konfiguráció meghatározásához vezetett.

Jó példája a fenti kezelési módnak *Korecz* és munkatársai [9] sztannatrán-komplexek szerkezetvizsgálatával foglalkozó Mössbauer spektroszkópiai munkája.

A sztannatrán alapvegyületeket az 1. ábra mutatja be. Az első ilyen típusú vegyületek előállításakor kérdéses volt, hogy a nitrogén szabad elektronpárja az ön központi atomhoz koordinálódik-e vagy sem, tehát az ön koordinációs száma a komplexben négy vagy öt. Szilárd fázisban feltételezhető volt a molekulák intermolekuláris kapcsolódása is, amely hatos koordinációs számú képződményhez vezethet. A nitrogén—ön kötés kialakulását feltételezve a sztannatránok ötös koordinációs számú önvegyületeknek tekinthetők, melyek trigonális bipiramis vagy tetragonális pi-

ramis szerkezetet vehetnek fel. Különböző szubsztituensek jelenlétében ezek konfigurációja is többféle lehet. A 2. ábra példaként bemutatja a trigonális bipiramis szerkezetű rendszerben feltételezhető ötféle konfigurációt. Sztereokémiai megfontolások alapján ezekből kettő, az Al vagy/és B1 konfiguráció létezése látszik valószínűnek.

*Tzschach* és munkatársai [10] közel 40 különböző összetételű sztannatrán komplexet állítottak elő. *Korecz* és munkatársai [9] elvégezték a vegyületek Mössbauer vizsgálatát és a PQS modell alapján kiszámították a különböző koordinációs számú és konfigurációjú komplexek várható kvadrupolus felhasadási értékeit. Ezeket a megfelelő kísérleti adatokkal összevetve következtettek az egyes molekulák szerkezetére. Eredményeik egy részét az 1. táblázatban foglaltuk össze. Látható, hogy a vegyületcsoporton belül valóban megkülönböztethetőek voltak a tetraéderes (négyes koordinációs szám) oktaéderes (hatos koordinációs szám) és a pentakoordinált komplexekben kétféle különböző konfigurációjú molekulák.

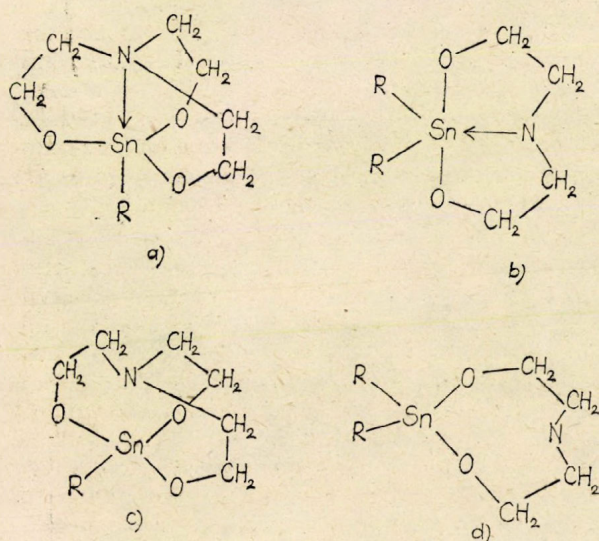
A vegyületcsoport tagjaiból sokáig nem sikerült egykristályokat növesztetni, így szerkezetükre csak a fent ismertetett Mössbauer vizsgálatok alapján következtethettek. Legújabbban e vegyületcsoport több tagjából is készült egykristály. Ezek röntgen szerkezetvizsgálata — egy eset kivételével — megerősítette a Mössbauer mérések alapján kialakított képet [11].

Kétségtelen, hogy a fent leírt kezelési mód nem tekinthető kvantitatív. Használata azonban a korábbi kvalitatív kezeléssel sokkal több és megbízhatóbb eredményhez vezet olyan bonyolult rendszerekben is, amelyek — a tudomány mai állása mellett — teljesen egzaktan még nem kezelhetők.

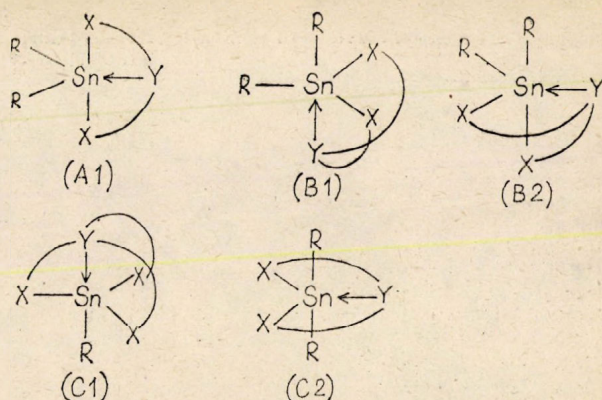
### Oldatszerkezet-vizsgálatok gyorsfagyasztott rendszerek Mössbauer spektroszkópiája útján

Az oldatok és egyéb folyadékok szerkezetvizsgálatában érdekelt kutatók már korábban célul tűzték ki a Mössbauer spektroszkópia alkalmazását folyadékrendszerek tanulmányozására. A viszálökódésmentes  $\gamma$ -sugár rezonancia-adszorpció biztosítására a vizsgálandó folyadékot gyorsfagyasztással üvegszerű jéggé alakították [12, 13]. Feltételezve, hogy a fagyasztás során, ha annak sebessége eléggé nagy, a Mössbauer atomok közvetlen környezete nem változik, a fagyasztott rendszerre nyert Mössbauer paraméterekből az eredeti oldat vagy folyadék szerkezetére lehet következtetni [13].

Bár a fenti feltételezés csak kinetikailag inert rendszerekben tekinthető egyértelműen igaznak, e módszer mégis sok olyan oldatszerkezeti információhoz vezetett, melyek más eljárással nem lettek volna elérhetőek [14]. Így pl. értékes adatok születtek különböző szerves oldószerekben keletkező szolvátok összetételére, szimmetriájára, sőt egyes esetekben stabilitására vonatkozólag is.



1. ábra. Sztannatrán alapvegyületek feltételezett szerkezete  
a) és b): egy ill. két szerves szubsztituenset tartalmazó pentakoordinált  
önorganikus komplex modellje;  
c) és d): a) és b) modellek tetrakoordinált alakjai



2. ábra. Trigonális bipiramis szerkezetű komplexek lehetséges konfigurációi (X és Y a különböző donatoratomok, R szerves szubsztituens)

Meghatározható volt, hogy különböző kémhatású vizes oldatokban keletkező vas(III) hidrolízis termékek közül melyek vesznek részt elektroncsere reakciókban, illetve, hogy a vizet szerves oldószerekkel cserélve hogyan módosul az elektroncsere mechanizmusa.

Mindezen vizsgálatok az izomereltolódás és kvadrupólus felhasadás értékek értékelése útján vezettek a keresett információhoz. Részletesebb említést érdemel az a kezelési mód, mely a mágneses hiperfinom szerkezet alapján enged következtetéseket az oldatszerkezetre vonatkozólag.

Vértes és munkatársai [15] a nagy spinszámú és paramágneses vas(III)-florid különböző szerves oldószerekkel készült oldataiban jelentkező paramágneses spinrelaxáció Mössbauer vizsgálata útján következtettek arra, hogy az oldatban a vas mono-, di- vagy esetleg oligomer formában van jelen.

A paramágneses vas(III)-ionokat tartalmazó rendszer Mössbauer spektruma mágneses hiperfinom szerkezetet (MHS) mutat, ha a paramágneses spinrelaxáció ideje  $\tau_{SR}$  nem rövidebb, mint a mágneses mag Larmor precessziójának reciprokl frekvenciája és a Mössbauer atom gerjesztett állapotának átlagos élettartama. A paramágneses spinrelaxációs idő az alábbi egyenlet szerint a spin-spin ( $\tau_{SSR}$ ) és spin-rács relaxációs időtől ( $\tau_{SLR}$ ) függ:

$$\tau_{SR} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_{SSR}} + \frac{1}{\tau_{SLR}}}$$

A  $\tau_{SLR}$  a hőmérséklettől, a  $\tau_{SSR}$  a paramágneses részecskék közötti spin-spin kölcsönhatástól, tehát vas(III)-oldatok esetén a vas(III)-részecskék egymástól való távolságától függ.

A Mössbauer vizsgálatok céljára a gyorsfagyasztás — a fagyasztási sebesség növelése céljából — folyékony levegő hőmérsékletén történik. Ilyen alacsony hőmérsékleten a spin-rács relaxáció értéke nagy és így hatása a paramágneses spinrelaxációra elhanyagolható. A mágneses hiperfinom szerkezet megjelenése tehát e rendszerben a spin-spin kölcsönhatástól, vagyis a vas(III)-ré-

Szomjas üveg hordozóban kötött folyadékok és oldatok Mössbauer paraméterei ( $\text{mm s}^{-1}$ )  
(IS = izomereltolódás, QS = kvadrupolus felhasadás)

Minta -Hőmérséklet	Szomjas üvegben				Fagyasztott oldat		Szilárd kristály	
	293 K		80 K		80 K		293 K	
	IS	QS	IS	QS	IS	QS	IS	QS
SnCl	0,72	0	0,82	0	0,80	0		
	-0,20	0	-0,02	0				
SnI <sub>4</sub> CCl <sub>4</sub> -ban	-0,04	0	0,13	0	1,60	0		
SnI <sub>4</sub> DMF + CCl <sub>4</sub> -ban	-0,10	0	0,00	0	0,76	0		
SnI <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH + CCl <sub>4</sub> -ban	-0,11	0	0,02	0				
Fe(dip) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> vízben	0,30	0,30	0,35	0,33	0,35	0,34	0,28	0,31
Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> vízben	1,25	3,17						
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O kristályok							1,25	3,20
FeSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O kristályok							1,23	2,70
FeSO <sub>4</sub> , vízmentes							1,31	2,94

szecskek távolságától függ. A vasoldatok koncentrációját úgy választva, hogy az oldott vas(III) részecskek távolsága eléggé nagy — 4 nm, vagy annál nagyobb — legyen, a megfagyasztott oldat spektrumában az MHS megjelenik. Ha azonban di- vagy oligomerizáció következtében a paramágneses vas(III) centrumok egymás közelébe kerülnek, a spin-spin relaxáció megváltozása miatt az MHS szerkezet eltűnik.

Vértes és munkatársai [15] 8 különböző szerkesztésű oldószerben végezték el a vas-klorid fentiekben vázolt vizsgálatát és kimutatták, hogy a benzolban és nitrobenzolban teljes egészében di- vagy oligomer formában, míg acetoneban, acetonitrilben, piridinben és dimetil-formamidban, részben monomer, részben dimer alakban, végül etanolban kizárólag monomer alakban van jelen. Példaképpen a monomert és a dimert jellemző egy-egy Mössbauer spektrumot a 3. és 4. ábra mutatja be.

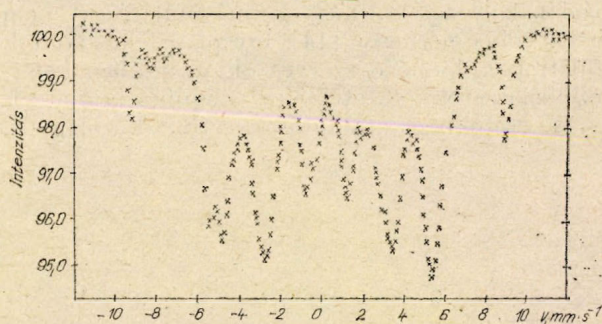
Monomer és dimer részecskéket együtt tartalmazó fagyasztott oldatok Mössbauer spektrumában (5. ábra) a kétféle részecskehez tartozó spektrumrészletek elválaszthatók és ezek integrált intenzitása alapján a kétféle részecske koncentrációja is meghatározható. E módszerrel a monomer-dimer átalakulások egyensúlyi állapotának meghatározása is lehetővé vált.

### Visszalökődésmentes $\gamma$ -sugár rezonancia adszorpció „szomjasüveg” hordozóban, kötött folyadékban

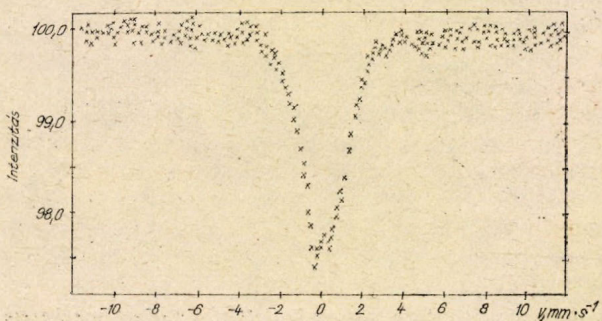
Bármennyire is sokféle és érdekes új eredményekhez vezetett a gyorsfagyasztott oldatok Mössbauer vizsgálata, bármennyire is valószínűsítették a legkülönbözőbb módszerekkel azt a feltételezést, hogy a jégben nyert adatokból az eredeti oldatra lehet és szabad következtetni, a fagyasztással járó hőmérsékletcsökkenés okozta változások veszélye — különösen kinetikailag labilis rendszerben — az egyértelmű értékelést sokszor bizonytalanná teszi. Ezért az oldatkémiában érdekelt kutatók régi vágya volt a vizsgálati módszertan olyan módosítása, mely folyadékok fagyasztás nélküli rögzítésével teszi lehetővé

azok vizsgálatát. Nagy viszkozitású oldatokban már korábban is lehetséges volt a visszalökődésmentes  $\gamma$ -sugár rezonancia adszorpció. Legújában Burger és Vértes [16] egy porózus üveg (ún. szomjas üveg) pórusaiban elhelyezkedő folyadék-részletekben hozták létre a Mössbauer effektust. Az általuk alkalmazott Corning Vycor—2930 üveg átlagos pórusátmérője 4 nm, a pórusok homogén eloszlásúak, zömében hengerek, a hordozó üveg összterfogatának kb. egy negyede az üreges rész.

A vizsgálatok során modell-rendszerként Mössbauer aktív izotópokat tartalmazó folyékony vegyületeket és oldatokat alkalmaztak (2. táblázat). A Mössbauer spektrumok háromféle jelenséget tükröztek az alkalmazott modellek tulajdonságaitól függően [16—19].



3. ábra. A vas(III)-klorid megfagyasztott etanolos oldatának Mössbauer spektruma



4. ábra. A vas(III)-klorid megfagyasztott benzolos oldatának Mössbauer spektruma

a) A Mössbauer aktív vegyület adszorbeálódott az üveghordozó pórusainak felületén. A Mössbauer spektrum csak egyféle olyan részecske jelenlétére utal, amely nagyfokú kölcsönhatásban van a felülettel.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  jelenlétében pl. a 2,52 mm/s kvadrupólus felhasadás érték, amelyet a fagyasztott folyadéknál mértek, 0,7 mm/s-re csökkent a hordozó pórusaiba ágyazott  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -ra gyakorolt felületi hatás következtében [18].

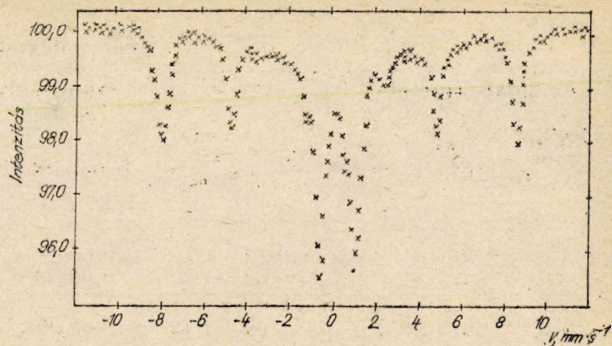
b) A Mössbauer spektrum kétféle részecske jelenlétére utal: az egyik az üvegfelületen adszorbeálódott, a másik az oldószer tömegében található. Az utóbbi Mössbauer paraméterei csak a hőmérsékleteltolódásban különböznek a fagyasztott állapotban mért paraméterektől. Ezt a jelenséget a szobahőmérsékleten folyadék halmazállapotú ón(IV)-klorid esetében tapasztalták [17] (6. ábra).

c) Vizes oldatokban az oldószer bevonja a pórusok felületét a hordozóban, és a Mössbauer spektrumok csak egyféle részecske jelenlétére utalnak. A hordozó pórusaiba ágyazott 0,5 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{FeSO}_4$  oldat Mössbauer paraméterei szobahőmérsékleten megegyeztek a  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  kristályokéival. (Ismeretes, hogy mind a vizes  $\text{FeSO}_4$  oldat, mind az  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  kristályok  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  részecskék formájában tartalmazzák a vasat.) A Mössbauer adatok tehát e rendszerben semmilyen kölcsönhatást nem mutattak a vas és az üvegfelület között [16].

Nyilvánvaló, hogy az üvegfelületen adszorpcióval rögzített Mössbauer aktív folyékony vegyületek visszalökődésmentes  $\gamma$ -sugár rezonancia adszorpcióban vehetnek részt a felülettel való fokozott kölcsönhatásuk következtében; erre utal a Mössbauer paraméterek jelentős változása is. Továbbra is kérdéses azonban, hogy mi tette lehetővé a Mössbauer effektust olyan részecskék esetében, amelyek nincsenek közvetlen kapcsolatban és kölcsönhatásban a hordozó belső szilárd felületével.

A kérdés megvilágítása érdekében Vértés és munkatársai [18] modellszámításokat végeztek, feltételezve, hogy a pórusokban (az átlagos pórusméret 4 nm) a helyhiány és a pórusfalak keménysége gátolja meg a visszalökődést. A számításokhoz nem vettek figyelembe a Mössbauer aktív molekula és hordozó között sem kémiai, sem fizikai kölcsönhatást.

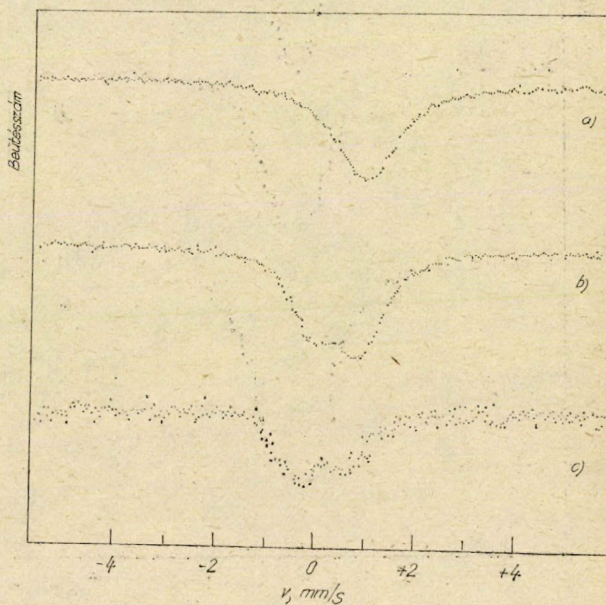
Mivel a felületi hatástól látszólag független paramétereket vizes oldatokban sikerült kapniuk, s minthogy az ilyen oldatoknak jól ismert hidrogénkötésű klaszter szerkezete van [20], nem hagyható figyelmen kívül az üvegfelületen adszorbeálódott vízréteg és a szolvatált részecskékben megkötött víz hidrogénkötésű vízhidakon keresztül létrejövő kölcsönhatása [21]. Ennek tanulmányozására Burger és munkatársai [19] ón(IV)-klorid vizes oldatait használták modellnek. Mindegyik rendszernél először szobahőmérsékleten regisztrálták az üveg-hordozóban kötött folyadék Mössbauer spektrumát, majd a hordozót folyékony nitrogénbe merítve a megfagyasztott folyadék vizsgálata következett. Az így nyert Mössbauer



5. ábra. A vas(III)-klorid piridines oldatának Mössbauer spektruma

paramétereket az eredeti oldat fagyasztása útján nyert jég paramétereivel összevetve kaptak tájékoztatást az üveghordozó falának a Mössbauer paraméterekre gyakorolt hatásáról. Néhány jellemző vizsgálati eredményt a 3. táblázat, egy jellemző spektrumsort a 7. ábra szemléltet.

Összehasonlítva a fagyasztott rendszerekre mért 2-2 izomer eltolódás [IS] értéket, a) a hordozó pórusaiba ágyazott folyadékét és b) a korábban használt gyorsfagyasztási módszerrel megszilárdított folyadékét a folyékony nitrogén hőmérsékletén, látható, hogy az előbbi folyadéknál az IS értékek kisebbnek bizonyultak, mint az utóbbinál. A két megfelelő IS érték közti különbség (0,04—0,10 mm/s) alig volt nagyobb, mint a kísérleti hiba ( $\pm 0,02$  mm/s), mégis kölcsönhatásra utalt az üveghordozó és az ón(IV) között. Mivel az  $\text{SnCl}_4$  és az üvegfelület közvetlen kapcsolata sokkal nagyobb különbséget eredményezett (0,82! mm/s), a vizes oldatra mért adatok világosan mutatják, hogy az oldott anyag csak lazán kötődik az üvegfelülethez (pl. hidrogénkötésű víz-molekula-hidakon keresztül).



6. ábra. Az ón(IV)-klorid Mössbauer spektruma a) fagyasztott állapotban; b) az üveg hordozóban megfagyasztva és c) az üveg hordozóban szobahőmérsékleten

Az  $\text{SnCl}_4$  oldatok Mössbauer paraméterei

Az oldat-összetétel*					Szomjas üvegbe ágyazva 293 K			80 K		Fagyasztott oldat 80 K		
$\text{SnCl}_4$ , mol $\text{dm}^{-3}$	Rea- gens	mol $\text{dm}^{-3}$	IS,** $\text{mm s}^{-1}$	Vonal- szé- les- ség	Intenzitás	IS,** $\text{mm s}^{-1}$	Vonal- széles- ség	Intenzitás	IS,** $\text{mm s}^{-1}$	Vonal- széles- ség	Intenzitás	
1,0	—	—	-0,13	1,18	0,00956	0,09	1,31	0,2249	0,16	1,34	0,2937	
3,0	—	—	-0,02	1,22	0,00671	0,20	1,44	0,0911	0,24	1,54	0,3192	
1,0	NaCl	4,0	+0,02	1,18	0,00460	0,22	1,24	0,2574	0,32	1,17	0,2277	
1,0	NaF	0,77	-0,15	1,12	0,01347	0,04	1,34	0,3247	0,12	1,47	0,3041	
1,0	NaOH	0,1	-0,09	1,18	0,00536	0,11	1,33	0,3188	0,15	1,43	0,3779	
1,0	NaOH	3,0	-0,02	1,50	0,00675	0,04	1,20	0,3721	0,06	1,35	0,2970	
1,0	HCl	30%	Nincs abszorpció			0,49	0,96	0,1566	0,43	1,25	0,2943	
3,0	HCl	30%	Nincs abszorpció			0,50	1,18	0,2468	0,49	1,24	0,2409	
1,0	$\text{HNO}_3$	30%	Nincs abszorpció			0,26	1,14	0,1394	0,29	1,20	0,2977	
			-0,12	1,50	0,00374	0,19	1,24	0,2067	0,30	1,12	0,2290	

\* Az oldószer víz, kivéve az utolsó rendszernél

\*\*  $\text{SnO}_2$ -re vonatkoztatva. Reprodukálhatóság  $\pm 0,02$ 

Oldatszerkezeti vizsgálatokból ismert, hogy vizes oldatban a hidratált részecskék hidrogénkötéssel kapcsolódnak a szomszédos vízmolekulákhoz, amelyek hasonló kötésekkel a további szomszéd vízmolekulákhoz. A vizes oldatok így kialakult klaszter típusú szerkezetében folytonos dinamikus mozgás és átalakulás megy végbe, aminek következtében egyes hidrogénkötések szakadnak, míg mások képződnek. Az oldott anyag az ilyen

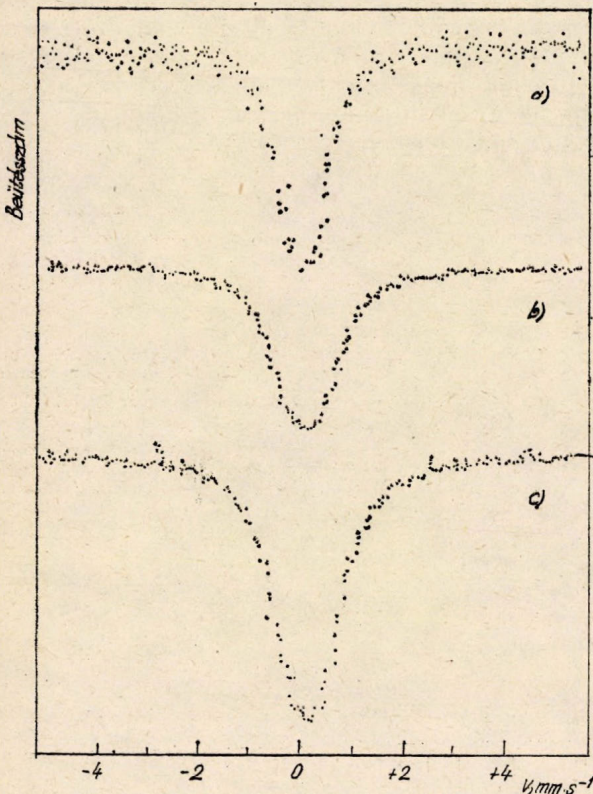
oldatokban mégis valamelyest rögzítve van közvetlen környezetében. A kismértékű IS értékkülönbség (0,04—0,10 mm/s) természetesen nem e kölcsönhatás teljes nagyságát tükrözi, csak azt a kismérvű növekedést, mely a hordozó pórusainak falával való kölcsönhatásból ered.

Ismeretes, hogy a víz oxigén atomjának a szabad hidrogénionokhoz nagyobb az affinitása, mint a szomszédos vízmolekulák protonjaihoz, és ezért az erős savak vizes oldataiban a víz hidrogénkötésű klaszter szerkezete részben vagy teljesen szétesik [20]. A szerzők ezért elvégezték savmentes, ill. sósavat és salétromsavat tartalmazó vizes  $\text{SnCl}_4$  oldatok Mössbauer vizsgálatát. Mössbauer hatás szobahőmérsékleten csak a savmentes oldatnál jelentkezett. Amikor az üveghordozót sósavas vagy salétromsavas  $\text{SnCl}_4$  oldatokkal teltették, szobahőmérsékleten visszalökődésmentes  $\gamma$ -sugár rezonancia adszorpciót nem sikerült kimutatniuk. A Mössbauer hatás az utóbbi minták gyorsfagyasztással történő megszilárdításának eredményeként viszont megjelent.

Ezek a kísérletek azt mutatták, hogy a Mössbauer hatás eléréséhez a pórusokba ágyazott folyadékban szobahőmérsékleten a vizes oldat hidrogénkötésű szerkezete szükséges. A savi protonok és a vízmolekulák kölcsönhatása során képződő részecskék átveszik a visszalökődési energiát, amely megakadályozza a visszalökődésmentes  $\gamma$ -sugár rezonancia adszorpciót.

A fentiekhez hasonló viselkedést mutatnak az oldószerként dimetil-szulfoxidot tartalmazó oldatok. Megjegyezzük, hogy ez utóbbi oldószernek nagy relatív permittivitása és ambidentát jellege (oxigén és kén donoratom) folytán rendezett szerkezete van [22], mely láthatólag feltétele a Mössbauer effektus fellépésének az üveg hordozóban kötött folyadékban.

Az oldatok és az üveg hordozók kapillárisainak fala közötti kölcsönhatás jellemzésére mikrokalorimetriás nedvesedési vizsgálatokat is végeztek.



7. ábra. Az  $\text{SnCl}_4$  vizes oldatának Mössbauer spektruma a) az üveg hordozóban szobahőmérsékleten; b) az üveg hordozóban megfagyasztva és c) fagyasztott állapotban

Ezek mind a vizes, mind a dimetil-szulfoxidos oldatok esetében azt mutatták, hogy az oldott anyag koncentrációja a nedvesedési hő nem, vagy alig változtatja meg. E mérések tehát alátámasztották azt a megállapítást, hogy a poláris oldószerekben az oldószer elválasztja a Mössbauer aktív oldott anyagot a hordozó felületétől és ezzel lehetővé teszi az oldat tömegére jellemző Mössbauer paraméterek fellépését.

A hordozó üvegfelületét kedvezményezetten szolvatálni nem képes apoláros oldószerekben (benzol, szénhidrogének, szénhalogének) mind a Mössbauer paraméterek, mind a nedvesedési hő mérése az oldott anyag és az üvegfal közötti közvetlen kölcsönhatás, adszorpció, kemisorpció fellépésére utal.

Bár a szomjas üvegben végzett Mössbauer vizsgálatok ma még kezdeti stádiumban vannak (a jelenséget először ismertető dolgozat 1983-ban jelent meg) várható, hogy a módszer a Mössbauer spektroszkópia újabb alkalmazási lehetőségeinek nyitja meg az útját.

### Következtetések

E néhány példából és az azokhoz kapcsolódó rövid értékelésből is kitűnik, hogy a Mössbauer spektroszkópia a Mössbauer aktív magok korlátozott száma és a visszalökődésmentes  $\gamma$ -sugár rezonancia adszorpció fellépéséhez szükséges feltételek által megszabott korlátok ellenére nagyon sokféle, értékes, esetenként más eljárásokkal nem is nyerhető, információt nyújt a szerkezet és elektronszerkezet vizsgálatok területén. Segítségével bonyolult rendszerekben is egyértelmű képet kaphatunk többek között a kötésviszonyokat, oxidációs és spin állapotot, környezeti szimmetriát, konfigurációt meghatározó folyamatokról. A kristályos minták és gyorsfagyasztással nyert amorf jegek vizsgálata mellett újabban lehetővé vált alkalmas hordozóban megkötött folyadékok Mössbauer vizsgálata is.

A kézirat beérkezett: 1984. nov. 15.

### IRODALOM

- [1] Mössbauer, R. L.: Z. phys. 151, 124 (1958).
- [2] Mössbauer, R. L.: Naturwissenschaften 45, 528 (1958).
- [3] Vértes, A.—Korecz, L.—Burger, K.: Mössbauer Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, 1979.
- [4] Trautwein, A.—Regnard, J. R.—Harris, F. E.—Maeda, Y.: Phys. Rev., B7, 947 (1973).

- [5] Trautwein, A.—Harris, F. E.—Freeman, A. J.—Desclaux, J. P.: Phys. Rev., B11, 4101 (1975).
- [6] Newport, W. C.—Past, D.—Van Duijnen, P. Th.: Phys. Rev. B17, 91 (1978).
- [7] Bancroft, G. M.: Mössbauer Spectroscopy, McGraw Hill, London, 1973. 121—145 oldalak.
- [8] Bancroft, G. M.—Das, V. G. K.—Sham, T. K.—Clark, M. G.: J. Chem. Soc. Dalton Trans. 643 (1976).
- [9] Korecz, L.—Saghier, A. A.—Burger, K.—Tzschach, A.—Jurkschat, K.: Inorg. Chim. Acta 58, 243 (1982).
- [10] Jurkschat, K.—Mügge, C.—Tzschach, A.—Zschunke, A.—Fischer, G.: Z. Allg. Chem., 463, 123 (1980).
- [11] Dräger, M.: Publikálatlan eredmények, 1983.
- [12] Dézsi, I.—Keszthelyi, L.—Monlár, B.—Pócs, L.: Phys. Lett., 18, 28 (1965).
- [13] Vértes, A.: Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., 63, 9 (1970).
- [14] Lásd a 3. hivatkozásban 230—341. oldalakat.
- [15] Vértes, A.—Nagy—Czakó, I.—Burger, K.: J. Phys. Chem. 82, 1469 (1987).
- [16] Burger, K.—Vértes, A.: Nature 306, 353 (1983).
- [17] Burger, K.—Vértes, A.—Zay, I.: Inorg. Chim. Acta 76, L247 (1983).
- [18] Vértes, A.—Burger, K.—Takács, L.—Horváth, I.: J. Radionucl. Chem. Letters, 86, 195 (1984).
- [19] Burger, K.—Vértes, A.—Suba, M.—Dékány, I.: Inorg. Chim. Acta, 100 17 (1985)
- [20] Horne, R. A.: Water and Aqueous Solutions, Wiley-Interscience Publ. Co., New York, 1972.
- [21] Strauss, I. M.—Symons, M. C. R.: J. Chem. Soc. Faraday I. 74, 2146, 2518 (1978).
- [22] Burger, K.: Solvation Ionic and Complex Formation Reactions in Non-Aqueous Solvents, Elsevier, Amsterdam—Oxford—New York, 1983.

### SUMMARY

The author has shown on typical examples taken mainly from his own results some new applications of Mössbauer spectroscopy. The application of the partial quadrupole splitting concept for the determination of paramagnetic spin relaxation studies in solution chemistry and a new procedure based on the Mössbauer study of liquids trapped in the pores of a „thirsty glass” carrier have been discussed.

### РЕЗЮМЕ

Автором показаны новые характеристические возможности применения Мессбауэрской спектроскопии в областях координационной химии и химии растворов, в первую очередь на основе исследований автора. Представлены применение концепции парциального квадрупольного расщепления в определении конфигурации и координационного числа органических комплексов олова, роль исследования парамагнитной спинрелаксации в познании структуры растворов, и самый новый метод применения Мессбауэрской спектроскопии в химии растворов, основанный на изучении жидкостей, закрепленных на «жаждущее стекло» носитель.