

schicht an der Oberfläche in eine Hydridschicht umgewandelt wird, erhält man dasselbe Ergebnis (Kurve b), d.h. auch die Hydridooberfläche ist praktisch „perfekt“<sup>[36]</sup>. Nur nach kürzeren kathodischen Verweilzeiten tritt eine Oberflächenrekombination auf (Kurve c-g): Die Zahl der Rekombinationszentren nimmt mit längeren Polarisationszeiten  $t_k$  ab (die Durchlaufzeit  $\tau$  bei der Messung selbst ist viel kleiner als  $t_k$ ).

Wie Kapazitätssmessungen ergeben haben, entspricht der Zeitraum, in dem Zentren auftreten, genau derjenigen Zeit, die für den Wechsel von einer Hydroxid- zu einer Hydridschicht notwendig ist. Nach Gl. (21) liegt es nahe anzunehmen, daß die Rekombinationszentren identisch sind mit den als Zwischenzustand postulierten Oberflächenradikalen  $\text{Ge}^{\bullet}$ . Wie schon erwähnt wurde, wird durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zum Elektrolyten in einer Art Kreislaufprozeß die Hydridwieder in eine Hydroxidoberfläche umgewandelt, und somit werden immer wieder Radikale erzeugt (Gl. (21) bis (23)), so daß im stationären Fall eine gewisse Konzentration von Radikalen vorhanden ist<sup>[37]</sup>. Die glei-

[35] H. U. Harten u. W. Schultz, Z. Physik 141, 319 (1955).

[36] R. Memming u. G. Neumann, Physics Letters 24 A, 19 (1967).

[37] R. Memming u. G. Neumann, Surface Sci., im Druck.

che Eigenschaft zeigen auch die Rekombinationszentren: Selbst nach einer sehr langen kathodischen Polarisationszeit bleibt die Rekombination genau so groß wie man sie ohne  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach sehr kurzen Polarisationszeiten gefunden hat (Abb. 13, Kurve f.)

Ein Vergleich zwischen den experimentell gefundenen kinetischen Eigenschaften der Zentren – hinsichtlich ihrer Zahl – mit den auch theoretisch behandelten Eigenschaften der Radikale läßt den Schluß zu, daß in diesem Fall die Oberflächenzustände mit den Radikalen identisch sind. Die Zahl der Zustände oder Radikale beträgt, wie man aus Kapazitätssmessungen abschätzen kann, nur ungefähr 0,1% der gesamten Belegung.

Es ist schon verschiedentlich vermutet worden, daß Oberflächenzustände durch Oberflächenatome mit ungepaarten Elektronen hervorgerufen werden. Während solche Überlegungen bisher aber weitgehend hypothetisch sind, vermitteln die elektrochemischen und elektrischen Untersuchungen an Germanium-Elektroden einen recht guten Einblick in die Eigenschaften von Oberflächenzuständen.

Eingegangen am 1. Dezember 1966 [A 601]

## Zur Gamma-Resonanzspektroskopie (Mössbauerspektroskopie) in der Chemie<sup>[\*\*]</sup>

VON V. I. GOLDANSKII<sup>[\*]</sup>

Lebenswichtige Beiträge der Kernphysik zur modernen Naturwissenschaft und Technik liegen auf dem Gebiet der Kernenergie und der Isotopenmarkierung. In den letzten Jahren hat die Kernphysik die äußerst rasche Entwicklung eines für Physik, Chemie, Biologie, Geologie und Technik vergleichsweise wichtigen Gebietes angeregt, nämlich die Entwicklung der Gamma-Resonanzspektroskopie, die auf dem Mössbauer-Effekt beruht<sup>[1-3]</sup>. – Der vorliegende Artikel befaßt sich kurz mit den Grundlagen des Mössbauer-Effekts und mit den Charakteristika der Mössbauer-(Gamma-Resonanz-)Spektren. Anschließend werden typische Anwendungsbeispiele dieser neuen spektroskopischen Methode, insbesondere in Chemie und Biologie, betrachtet. Es sind dies Aufgabenbereiche, die in den letzten Jahren in unserem Laboratorium für Kern- und Strahlenchemie des Instituts für Chemische Physik der Akademie der Wissenschaften der UdSSR bearbeitet worden sind. Die Anwendung des Mössbauer-Effekts in der Chemie wurde bereits in mehreren Aufsätzen und Monographien behandelt<sup>[4-12]</sup>. Die vorliegende Arbeit stützt sich in der Hauptsache auf Ergebnisse sowjetischer Forscher.

### I. Der Mössbauer-Effekt

Wir wollen uns zuerst dem Mössbauer-Effekt zuwenden, d. h. dem Phänomen der rückstoßfreien Resonanzabsorption und -emission von Gammaquanten, das 1958 in Deutschland entdeckt wurde und drei Jahre später Rudolf Mössbauer den Nobelpreis für Physik eingebracht hat.

Resonanzphänomene sind in zahlreichen Beispielen aus Mechanik, Akustik, Optik und Radiotechnik bekannt. Wenn wir unser Radio auf einen Sender abstimmen, ändern wir die Frequenz des Empfänger-Schwingungskreises und bringen

[\*\*] Diesem Übersichtsartikel liegt ein Bericht zugrunde, der anlässlich der Jahresversammlung der Akademie der Wissenschaften der UdSSR am 8. Februar 1966 in Moskau vorgetragen wurde.

[1] R. L. Mössbauer, Z. Physik 151, 124 (1958).

[2] R. L. Mössbauer Naturwissenschaften 45, 538 (1958).

[3] R. L. Mössbauer, Z. Naturforsch. 14a, 211 (1959).

[4] V. I. Goldanskii: The Mössbauer Effect and its Applications in Chemistry. Consultants Bureau, New York 1964; Russische Fassung erschien im Verlag der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau, 1963. Atomic Energy Rev. 1, No. 4, 3 (1964).

[\*] Prof. Dr. V. I. Goldanskii  
Institute of Chemical Physics  
Vorobjevskoje Shaussee 2-B  
Moskau, B-334/USSR

diese mit der des Sender-Schwingungskreises in Übereinstimmung. Manchmal können wir den Abstimmknopf ganz erheblich drehen, ohne daß der Empfang wesentlich beeinflußt wird, während ein anderes Mal schon die geringste Drehung den Empfang verschlechtert. Dies bedeutet, daß die Resonanz im letztgenannten Fall schärfer ist, oder mit anderen Worten, empfindlicher auf irgendwelche Interferenzen reagiert.

Quantensysteme, also Moleküle, Atome oder Atomkerne, stellen resonanzfähige Empfänger und Sender dar. Die Strahlungsfrequenzen  $\omega$  sind durch die Energiedifferenz  $E_r$  zwischen angeregtem und Grundzustand bestimmt:

$$E_r = \hbar\omega$$

wobei  $\hbar = 6,6 \cdot 10^{-16}$  sec-eV die Plancksche Konstante ist (siehe Abb. 1). Eine andere wichtige Größe ist die Breite  $\Gamma$  der Resonanz, die mit der durchschnittlichen Lebensdauer des angeregten Zustandes  $\tau$  zusammenhängt:

$$\Gamma = \hbar/\tau$$

Das Verhältnis  $\Gamma/E_r$  charakterisiert die Schärfe der Resonanz; je kleiner es ist, desto besser ist die Selektivität des Resonanzsystems.

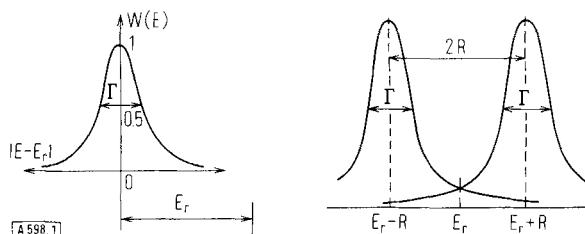


Abb. 1. Darstellung des Kern-Gammaresonanz-Phänomens.  
links: Wahrscheinlichkeit der Resonanzregung  $W(E)$  als Funktion der Abweichung der transmittierten Energie  $E$  von der genauen Resonanzenergie  $E_r$ .  $\Gamma$  ist die natürliche Resonanzbreite.  
rechts: Emissions- und Absorptionslinien, gegenüber  $E_r$  um die Rückstoßenergie  $R = E_r^2/2mc^2$  nach niedrigerer bzw. höherer Energie verschoben.

Zwei typische Fälle von Resonanz, nämlich die eines atomaren Systems (Natrium-D-Linie) und die eines nuklearen Systems (Übergang vom angeregten 23,8-keV-Zustand des Kerns  $^{119}\text{Sn}$  in den Grundzustand), sind in Tabelle 1 einander gegenübergestellt.

Die Resonanzbreiten der Atomhülle und des Atomkerns sind offensichtlich ungefähr gleich; dagegen ist die Übergangsenergie beim Atomkern um vier Zehn-

- [5] E. Fluck, W. Kerler u. W. Neuwirth, Angew. Chem. 75, 461 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 277 (1963).
- [6] E. Fluck, Advances inorg. Chem. Radiochem. 6, 433 (1964). Fortschr. chem. Forsch. 5, 395 (1966).
- [7] R. Herber, J. chem. Educ. 42, 180 (1965).
- [8] R. Herber, Annu. Rev. phys. Chem. 17, 261 (1966).
- [9] G. K. Wertheim: Mössbauer Effect. Principles and Applications. Academic Press, New York-London 1964; Science (Washington) 144, 253 (1964).
- [10] J. Duncan u. R. Golding, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 19, 36 (1965).
- [11] N. N. Greenwood, Chem. in Britain 3, 56 (1967).
- [12] Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid-State Physics (Report of a Panel Discussion, Vienna; 16.-30. April 1965). Int. Atomic Energy Agency, Wien 1966.

Tabelle 1. Hauptmerkmale charakteristischer atomarer und nuklearer Resonanzübergänge.

Parameter	Atomhülle (Natrium-D-Linie)	Atomkern ( $^{119}\text{Sn}$ )
Übergangsenergie $E_r$ (eV)	2,1	23 800
Lebensdauer des angeregten Zustandes $\tau$ (sec)	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
naturliche Resonanzbreite $\Gamma$ (eV)	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$
Resonanzschärfe $\Gamma/E_r$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$10^{-12}$
Rückstoßenergie $R$ (eV)	$10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Verhältnis von Rückstoßenergie zu Übergangsenergie $R/E_r$	$\approx 4,8 \cdot 10^{-11}$	$\approx 10^{-7}$
Verhältnis von Rückstoßenergie zu Resonanzbreite $R/\Gamma$	$\approx 2,3 \cdot 10^{-3}$	$\approx 10^5$

nerpotenzen größer, die Selektivität der Kernresonanz somit tausende von Malen besser als die der Atomresonanz. Schon eine Änderung der Energie eines emittierten oder absorbierten Gammaquants um ein Billionstel genügt, um Resonanzbedingungen zu zerstören oder wiederherzustellen. Wäre diese Genauigkeit  $10^{-12}$  bei astronomischen Messungen erreichbar, so entspräche dies der Vermessung des gesamten Sonnensystems auf die Höhe eines zweistöckigen Gebäudes genau. Gerade diese Selektivität, verbunden mit der großen Gammaquanten-Energie, war jedoch Ursache dafür, daß die Gammaresonanz erst so spät entdeckt wurde.

Ein Gammaquant, das den Atomkern (oder ein Lichtquant, das die Atomhülle) verläßt, erteilt einen Rückstoß in entgegengesetzter Richtung. Diesem Rückstoß entspricht die Energie

$$R = E_r^2/2mc^2$$

wobei  $m$  die Masse der Strahlungsquelle und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeuten.

Für die Atomhülle, besser das Gesamtatom, ist die Rückstoßenergie viel geringer als die Resonanzbreite ( $R \ll \Gamma$ ); demzufolge behindert der Rückstoß die Beobachtung der Resonanzerscheinungen hier nicht. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Atomkernen. Die Rückstoßenergie wird um das Hundertmillionenfache größer; die Emissionslinie wird weit verschoben, und zwar um  $2R$  von der Lage der Absorptionslinie ( $E_r + R$ ) nach niedrigeren Energien ( $E_r - R$ ). Die Lage der Absorptionslinie ist dadurch bestimmt, daß auf den absorbierenden Kern, der mit der Energie  $E_r$  angeregt wird, eine zusätzliche kinetische Rückstoßenergie  $R$  übertragen wird. Resonanz scheint nur für den Bereich der teilweisen Überlagerung der wegen des Rückstoßes getrennten Absorptions- und Emissionslinie möglich. Weiterhin sind die Linienformen wegen der thermischen Bewegung der Kerne und der damit verbundenen Doppler-Verschiebung der Gammaquanten-Frequenz verzerrt.

Die rückstoßfreie Kern-Gammaresonanz (KGR) wurde von Mössbauer unter Bedingungen entdeckt, unter denen die emittierenden und absorbierenden Kerne ( $^{191}\text{Ir}$  im ersten Versuch) im Kristallgitter über chemische Bindungen an Milliarden anderer Kerne gleicher Art gebunden waren. Der Rückstoß bei der Emission oder Absorption von Gammaquanten reicht nicht aus, um diese Bindungen zu lösen. Deshalb kann die Rückstoßenergie nur für die Anregung von Atom-

schwingungsquanten im Gitter, d.h. von Phononen, verbraucht werden. Besonders bei niedrigen Temperaturen kann der Fall eintreten, daß keine Phononenanregung bewirkt wird. Im Nenner des Ausdrucks für die Rückstoßenergie steht dann nicht die Masse eines einzelnen Kerns, sondern die Gesamtmasse aller Teilchen des Gitters. Wie beim Abfeuern einer unendlich schweren Kanone wird die Rückstoßenergie nahezu Null. Sie wird viel kleiner als die Resonanzbreite ( $R \ll \Gamma$ ) und behindert deren Beobachtung nicht. Auf dem Hintergrund verschobener und verbreiterter Absorptions- und Emissionsspektren mit Linien, die durch den Rückstoß um den Energiebetrag  $2R$  voneinander getrennt sind, erscheint eine intensive Resonanzlinie mit der ursprünglichen Lage und Breite (siehe Abb. 2).

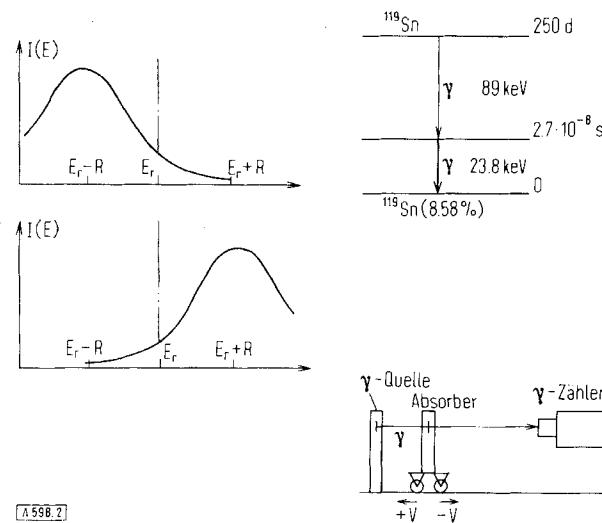


Abb. 2. Darstellung des Mössbauer-Effekts.

Links: Spektren der Gammaquanten-Emission und -Absorption. Man beobachtet vor dem Hintergrund verschobener und verbreiterter Spektren eine Resonanzlinie natürlicher Breite (Maßstab 1:200 für  $^{191}\text{Ir}$  bei  $88\text{ }^{\circ}\text{K}$ ). Formeln für die Mössbauer-Effekt-Wahrscheinlichkeit  $f'$  in der Debye-Näherung ( $\Theta$ =Debye-Temperatur):

$$f' = \exp\{-2W(T)\}; T \ll \Theta; \\ W = \frac{3}{4} \cdot \frac{R}{k\Theta}; T \gg \Theta; W = \frac{3}{4} \cdot \frac{R}{k\Theta} + 4 \cdot \frac{\Gamma}{\Theta}$$

oben, Mitte und rechts: die Zerfallsschemata der Kerne  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$ . Es sind Halbwertszeiten, Übergangsentnergien und natürliche Häufigkeiten von Zinn und Eisen angegeben.

unten, Mitte und rechts: Schematische Darstellung eines Gammaresonanz-Experiments, d.h. der Abhängigkeit der Gammaquanten-Zählrate von der Absorber- (oder Strahler-)Geschwindigkeit und die ungefähre Gestalt eines solchen Gamma-Resonanzspektrums.

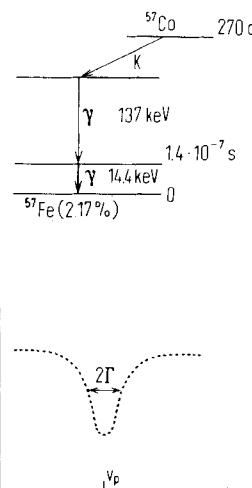
$$V \approx c \frac{\Gamma}{E_r} \approx (10^{-12} \div 10^{-15})c \approx (10^{-2} \div 10^{-7}) \text{ cm/sec.}$$

Bemerkenswerterweise erklärte Mössbauer seine experimentellen Ergebnisse auf der Grundlage der Lambischen Theorie über das Auftreten einer ähnlichen Linie bei Versuchen zur Neutronenstreuung. Diese infolge übertriebener Spezialisierung unbeachtet gebliebene Theorie wurde bereits zwanzig Jahre vor der Entdeckung der rückstoßfreien Kern-Gammaresonanz entwickelt.

Diese Erläuterungen zeigen, daß Kernresonanzlinien natürlicher Breite eine Art Indikator höchster Empfindlichkeit darstellen. Wie wird der Mössbauer-Effekt nun experimentell und quantitativ studiert?

Zunächst braucht man einen Sender und einen Empfänger in Form eines angeregten emittierenden Kerns bzw. eines stabilen Kerns des gleichen Isotops, d.h. einen Resonanzabsorber für Gammaquanten. Ab-

bildung 2 zeigt die Zerfallsschemata für die beiden in der Gamma-Resonanzspektroskopie am meisten verwendeten Kerne, nämlich  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{57}\text{Fe}$  (in der Strahlungsquelle durch K-Elektroneneinfang aus  $^{57}\text{Co}$ -Mutterkernen gebildet). Weiter ist es notwendig, die Gammaquanten-Energie ändern zu können. Die Frequenz und der Ton eines akustischen Signals ändern sich bekanntlich bei räumlicher Verschiebung der Tonquelle als Folge des Doppler-Effekts. Den gleichen Effekt verwendete Mössbauer, um die Gammaquanten-Energie in der GR-Spektroskopie zu ändern, in der wegen der extrem scharfen Resonanz eine ganz kleine Geschwindigkeit des Absorbers relativ zur Strahlungsquelle genügt. Diese Geschwindigkeit  $V = \Gamma \cdot c/E_r$  wird, je nach der Größe von  $\Gamma/E_r$ , d.h. je nach den Eigenschaften des untersuchten Kerns, zu Bruchteilen



von mm/sec ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ) und gelegentlich zu Bruchteilen von  $\mu\text{m/sec}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) abgeschätzt.

Die Messung der Impulse in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des zwischen Quelle (Strahler) und Zähler angeordneten Absorbers ist der wichtigste experimentelle Schritt in der Gammaresonanz-Spektroskopie. Die ungefähre Gestalt dieser Funktion, das Gamma-Resonanz- oder Mössbauer-Spektrum (GR-Spektrum) ist in Abbildung 2 gezeigt. Das Minimum, oder die Resonanzlinie, entspricht einer minimalen Zählrate, d.h. maximaler Absorption bei einer bestimmten Absorbergeschwindigkeit. So besteht das Wesentliche der Aufnahme eines Gamma-Resonanzspektrums darin, alle äußeren Faktoren, die die Übergangsentnergie beeinflussen, durch geeignete Verschiebung des Absorbers oder der Strahlungsquelle zu kompensieren und dadurch quantitativ zu untersuchen.

Die Entdeckung Mössbauers gab den Forschern ein Instrument zur genauen Messung von Änderungen der Gammaquanten-Energie in die Hand. Jedoch war damit noch nicht die Gamma-Resonanzspektroskopie als solche geschaffen. Zunächst schien das Phänomen in den Problembereich der Kernphysik allein zu gehören. Erst als Ergebnis der Arbeiten vieler Wissenschaftler in verschiedenen Ländern gelang eine Anwendung der GR-Spektroskopie auf die Festkörperphysik, die Chemie, die Biologie, die Geologie und auf technische Probleme.

## II. Parameter der Gamma-Resonanzspektroskopie

Die Bewegungen der Atome in den Molekülen und in den Kristallgittern sowie Wechselwirkungen der Ladung und der elektrischen und magnetischen Momente der Kerne mit der umgebenden Elektronenhülle beeinflussen die Gammaquanten-Energie. Demzufolge

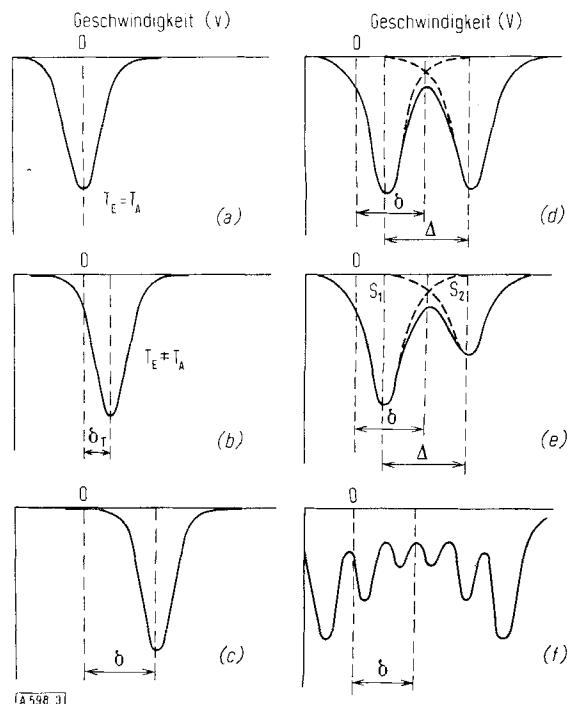


Abb. 3. Parameter der Gamma-Resonanzspektren und die darin enthaltenen Informationen (E Strahler, A Absorber).

(a) Strahler  $\equiv$  Absorber, die Fläche unter der Linie ist  $f'(T) \sim \exp[-\bar{r}^2/\lambda^2]$  proportional, wobei  $\bar{r}^2$  die mittlere quadratische Verschiebung des Atoms und  $\lambda = \lambda/2\pi$  ist;

(b) Strahler  $\equiv$  Absorber, die Temperaturverschiebung der Linie  $\delta_T = \frac{1}{2} \frac{\bar{V}^2}{E_T} \frac{c^2}{c^2}$  liefert  $V^2$  das mittlere Geschwindigkeitsquadrat des Atoms bei der Schwingung;

(c) Strahler  $\neq$  Absorber, die Isomerieverziehung (chemische Verschiebung) der Linie

$$\delta \sim \frac{\Delta R}{R} \left( |\psi(O)|_A^2 - |\psi(O)|_E^2 \right)$$

liefert Daten über die s-Elektronendichten (Quadrat der Wellenfunktion) am Kern;

(d) Strahler  $\neq$  Absorber, aus der Quadrupolaufspaltung  $\Delta \sim Qq$  erhält sich der Wert des elektrischen Feldgradienten am Kern  $q = \partial^2 V / \partial z^2$ ;

(e) Strahler  $\neq$  Absorber, die Asymmetrie der Quadrupolaufspaltung liefert Information über die Anisotropie der Atombewegung in Molekülen und Gittern:  $x^2 \neq y^2 \neq z^2$ , oder über die paramagnetische Elektronenrelaxation;

(f) Strahler  $\neq$  Absorber, die magnetische Aufspaltung ( $1/2 \rightarrow \pm 1/2$ ;  $3/2 \rightarrow \pm 3/2$ ,  $\pm 1/2$ ):

$\Delta M = \mu/I \cdot H$  (wobei I der Spin und  $\mu$  das kernmagnetische Moment bedeuten) charakterisiert ein lokales Magnetfeld H am Kern.

lassen sich auch alle diese Effekte mit der Gammaresonanz-Spektroskopie untersuchen. In Abbildung 3 sind die Parameter des Mössbauer-Spektrums und die darin enthaltenen Informationen schematisch zusammengefaßt.

Wir beginnen mit der Wahrscheinlichkeit  $f'$  des Mössbauer-Effekts, die sich aus der Fläche unter der Resonanzbande ergibt (Abb. 3a). Der  $f'$ -Wert definiert den Bereich der thermischen Atomschwingungen in Molekülen und Kristallgittern, d.h. ihr mittleres Amplitudenquadrat  $\bar{r}^2$ . Eine ausführliche Theorie, die den  $f'$ -Wert und seine Temperaturabhängigkeit mit dem Schwingungsspektrum eines komplizierten Kristallgitters und eingebauten Fremdatomen in Zusammenhang bringt, ist von Kagan<sup>[13, 14]</sup> entwickelt worden. Ein wichtiger Teil dieser Theorie beschäftigt sich mit der Rolle der optischen Zweige der Schwingungsspektren für die Wahrscheinlichkeit der rückstoßfreien Gamma-Resonanz. Die optischen Zweige entsprechen vergleichsweise hohen Energien (und demzufolge kleinen Amplituden) und charakterisieren die Bewegung einzelner Atome relativ zu ihren nächsten Nachbarn im Gegensatz zur gleichzeitigen Verschiebung vieler Atome in den akustischen Schwingungszweigen. Die Existenz optischer Zweige ist wesentlich, weil sie die Beobachtung von Gammaresonanz-Spektren sowohl in Systemen, die leichte Atome enthalten (diese sind für die Chemie besonders wichtig), als auch bei ziemlich hohen Temperaturen erlaubt. Die Theorie sagte auch die Möglichkeit zur Anisotropie des Mössbauer-Effekts bei Einkristallen<sup>[15]</sup> voraus, die mit der Verschiedenheit der Amplituden der Atomschwingungen in Richtung der einzelnen Kristallachsen ( $x^2 \neq y^2 \neq z^2$ ) zusammenhängt. Tatsächlich wurde bald darauf eine solche Anisotropie an Einkristallen<sup>[16-18]</sup> gefunden.

Auch die Breite einer Resonanzlinie gibt gewisse Informationen über die Diffusion von Atomen<sup>[19, 20]</sup>. Wenn Strahler und Absorber chemisch gleich und auf gleicher Temperatur sind, beobachtet man maximale Absorption bei ruhendem Absorber ( $V = 0$ ). Wird die Absorbertemperatur  $T_0$  auf  $T_1$  geändert, so wird sich das Absorptionsmaximum um einen Wert  $\delta_T$  verschieben, wie in Abbildung 3b gezeigt wird. Diese Temperaturverschiebung<sup>[21]</sup> definiert die durchschnittliche kinetische Energie der Atomschwingungen im Gitter, also das mittlere Geschwindigkeitsquadrat  $\bar{V}^2$  der Atome.

Ein sehr wichtiger Parameter ist die Isomerieverziehung (chemische Verschiebung) der Resonanzlinie (Abb. 3c), die auf den Unterschied des chemischen Bindungszustands der Atome des Strahlers und Absorbers zurückzuführen ist. Diese Verschiebung wurde erstmals von Kistner und Sunyar<sup>[22]</sup> für Eisenverbin-

[13] Ju. M. Kagan u. V. A. Maslov, Ž. eksper. teoret. Fiz. 41, 659, 1296 (1961).

[14] Ju. M. Kagan u. Ja. A. Iosilevskii, Ž. eksper. teoret. Fiz. 42, 259 (1962); 44, 284 (1963).

[15] Ju. M. Kagan, Doklady Akad. Nauk SSSR 140, 794 (1961).

[16] N. A. Alekseevskii, Fam Sui Chien, V. G. Šapiro u. V. S. Spinel', Ž. eksper. teoret. Fiz. 43, 790 (1962).

[17] P. Craig, N. Erickson, D. Nagle u. R. Taylor: Proc. of the Second Mössbauer Effect Conference. Saclay France 1961. Wiley, New York 1962, S. 280.

[18] H. Pollak, M. de Coster u. S. Amelinckx: Proc. of the Second Mössbauer Effect Conference. Saclay, France, 1961. Wiley, New York 1962, S. 112.

[19] M. I. Podgoretskij u. A. V. Stepanov, Ž. eksper. teoret. Fiz. 40, 561 (1961).

[20] M. A. Krivoglaz, Ž. eksper. teoret. Fiz. 40, 1812 (1961).

[21] B. D. Josephson, Physic. Rev. Letters 4, 337 (1960).

[22] O. C. Kistner u. A. W. Sunyar, Physic. Rev. Letters 4, 412 (1960).

dungen beobachtet. Die Isomerieverschiebung wird durch Änderungen der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie zwischen Kern und Elektronenhülle verursacht.

Die Isomerieverschiebung ist durch das Produkt zweier Größen gegeben, von denen die eine durch den Kern (relative Änderung des Kernladungsradius infolge der Anregung des Kerns), die andere durch das gesamte Atom oder Molekül bedingt wird. Die zweite Größe, d.h. der Unterschied zwischen den Quadraten der Elektronenwellenfunktionen (d.h. zwischen den Elektronendichten) im Bereich der absorbierten und emittierenden Kerne, ist für Chemiker von besonderem Interesse, da sie von den Strukturen der s-Elektronenschalen und der Beteiligung der s-Elektronen an chemischen Bindungen bestimmt ist.

Die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Quadrupolmoment des Kerns (im Grundzustand und/oder angeregten Zustand) und einem inhomogenen elektrischen Feld führt zu einer Quadrupolaufspaltung der Gammaresonanzlinie (Abb. 3d), die dem Produkt von Quadrupolmoment Q und elektrischem Feldgradienten q proportional ist. Von den beiden Größen ist die erste wieder nuklearen Ursprungs; die zweite ist eine Molekülgröße, die von den Eigenschaften der p- und d-Elektronenschalen abhängt. Die Möglichkeit, die Beiträge der s-, p- und d-Elektronen zur chemischen Bindung getrennt zu beschreiben, indem man die Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen in Korrelation bringt, ist ein wesentlicher Vorteil der chemischen Gamma-Resonanzspektroskopie. Man kann damit zum Beispiel zwischen einer Änderung des Ionencharakters und dem Ausmaß der Hybridisierung chemischer Bindungen unterscheiden<sup>[22a]</sup>.

Die Quadrupolaufspaltung erweist sich oft als asymmetrisch, selbst für vollkommen isotrope polykristalline Substanzen, wie in Abbildung 3e gezeigt ist. Eine solche Flächenasymmetrie zweier Linien wurde zum ersten Mal in unserem Institut an Spektren von Organozinnverbindungen beobachtet<sup>[23, 24]</sup> und interpretiert<sup>[25]</sup>. Diese Asymmetrie ist Ergebnis der Anisotropie des Mössbauer-Effekts in jedem einzelnen Kristalliten ( $x^2 \neq y^2 \neq z^2$ ). Diese Beobachtung eröffnet Möglichkeiten, die Struktureigenschaften von Einkristallen an polykristallinem Material zu untersuchen (vgl. das Prinzip der Röntgen-Pulveraufnahme). Kürzlich wurde die obengenannte Ursache der Asymmetrie der Quadrupolaufspaltung quantitativ untersucht und am Beispiel von Einkristallen und Polykristallen von Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) bestätigt<sup>[25a]</sup>.

Weiter ist wichtig, daß die Erklärung der „anisotropen“ Asymmetrie der Quadrupolaufspaltung verwirrende triviale Hypothesen beseitigt hat. Danach sollte die Asymmetrie durch Überlappung der Spektren verschiedener hypothetischer Beimischungen oder Strukturisomerer verursacht sein.

[22a] V. I. Goldanskii, E. F. Makarov u. R. A. Stukan, J. chem. Physics, im Druck.

[23] V. I. Goldanskii, G. M. Gorodinskii, S. V. Karjagin, L. A. Korytko, E. F. Makarov, I. P. Suzdalev u. V. V. Chrapov, Doklady Akad. Nauk SSSR 147, 127 (1962).

[24] V. I. Goldanskii, E. F. Makarov u. V. V. Chrapov, Ž. eksper. teoret. Fiz. 44, 752 (1963).

[25] S. V. Karjagin, Doklady Akad. Nauk SSSR 148, 1102 (1963).

[25a] I. A. Vinogradov, V. I. Goldanskii, E. F. Makarov u. I. P. Suzdalev, Ž. eksper. teoret. Fiz., im Druck.

Eine weitere Variante der asymmetrischen Quadrupolaufspaltung hängt mit der Wechselwirkung zwischen dem elektrischen und dem magnetischen Feld zusammen<sup>[26]</sup>, die am Kernort unter dem Einfluß ungepaarter Elektronen der Atomhülle auftritt. Diese „paramagnetische“ Asymmetrie ist um so größer, je länger die paramagnetische Relaxationszeit ist, d.h. je langsamer die Elektronenspins umklappen. Aus diesem Grund wird die „paramagnetische“ Asymmetrie gewöhnlich im Gegensatz zur „anisotropen“ Asymmetrie mit steigender Temperatur kleiner. Die ausgerichteten ungepaarten Elektronen oder solche mit langen Relaxationszeiten haben eine Polarisation der inneren Elektronen zur Folge und verhindern dadurch eine vollkommene Kompensierung des magnetischen Effekts antiparalleler Spins zweier s-Elektronen der kernnächsten Schale. Als Folge davon werden innerhalb des Atoms sehr große Magnetfelder aufgebaut. Sie können aus der magnetischen (Zeeman-)Aufspaltung der Gamma-Resonanzlinien bestimmt werden (Abb. 3f).

Eine Reihe theoretischer Arbeiten (vgl. z.B.<sup>[27]</sup>) befaßte sich mit Problemen der magnetischen Aufspaltung der Gamma-Resonanzlinien, die von einer einzelnen Linie bis zu gut aufgelösten Hyperfeinstrukturen führen kann. Das Spektrum ist temperaturabhängig, wobei die Breite der einzelnen Linien von der paramagnetischen Relaxationszeit sowie vom Übergang paramagnetischer in ferromagnetische oder antiferromagnetische Zustände abhängt.

Die Theorie der Kohärenzerscheinungen<sup>[28, 29]</sup>, so der verhinderten Gamma-Resonanzabsorption an einer regelmäßigen Anordnung von Kernen, verglichen mit einem einzelnen Kern oder einem ungeordneten System, spielt in der Literatur über die Gamma-Resonanz eine wichtige Rolle. Als Folge der Kohärenz kann die Lebensdauer eines angeregten Kerns in einem geordneten Gitter größer als im freien Kern sein, d.h. die energetische Breite des angeregten Zustands wird kleiner als die natürliche Resonanzbreite sein. Aber auch abnehmende Lebensdauer und rascherer Zerfall sind möglich<sup>[28c]</sup>. Von ganz besonderem Interesse sind Kohärenzerscheinungen bei der Emission und Fortpflanzung von Gammaquanten, deren Wellenlänge viele tausend Male kleiner als die des sichtbaren Lichts ist. Zweifelsohne werden Fortschritte in der Lösung hier vorhandener Probleme sehr eng mit dem Mössbauer-Effekt verknüpft sein.

Für die moderne Strukturforschung stehen erstaunlich viele experimentelle Methoden, so der optischen Spektroskopie, der Elektronenspinresonanz, der Kernspinresonanz und der Quadrupolresonanzen, der Röntgenstrukturanalyse, der Elektronen- und Neutronenbeugung, der Neutronenstreuung usw. zur Ver-

[26] M. Blume, Physic. Rev. Letters 14, 96 (1963).

[27] A. M. Afanas'ev u. Ju. M. Kagan, Ž. eksper. teoret. Fiz. 45, 1660 (1963); 47, 1108 (1964).

[28] Ju. M. Kagan u. A. M. Afanas'ev, a) Ž. eksper. teoret. Fiz. 48, 327 (1965); b) 50, 271 (1966); c) Z. eksper. teoret. Fiz., Pis'ma v Redakciju 2, 130 (1965).

[29] M. I. Podgoretzkii u. I. I. Rojzen, Ž. eksper. teoret. Fiz. 39, 1473 (1960).

fügung. Selbstverständlich reicht keine dieser Methoden für die Lösung sämtlicher Probleme der Kristall- oder Molekülstruktur aus. Die neue Methode der Gamma-Resonanzspektroskopie macht in dieser Hinsicht keine Ausnahme, obwohl sie sehr reich an Möglichkeiten ist; ihre Kombination mit anderen Methoden ist daher sehr wünschenswert.

Der größte Nachteil der Gamma-Resonanzspektroskopie liegt darin, daß der Mössbauer-Effekt nur an der festen Phase und nur bei einem Teil der chemischen Elemente beobachtet werden kann (siehe Abb. 4; man darf aber erwarten, daß sich die Liste der Mössbauer-Atome noch verlängern wird). Insbesondere ist wegen der im allgemeinen mit abnehmender Kernmasse größer werdenden Energie der niederen Niveaus die Rückstoßenergie für Kerne der leichten Elemente so groß, daß der Mössbauer-Effekt verschwindend klein wird. Im Augenblick ist Kalium das leichteste Element, bei dem der Mössbauer-Effekt beobachtet worden ist.

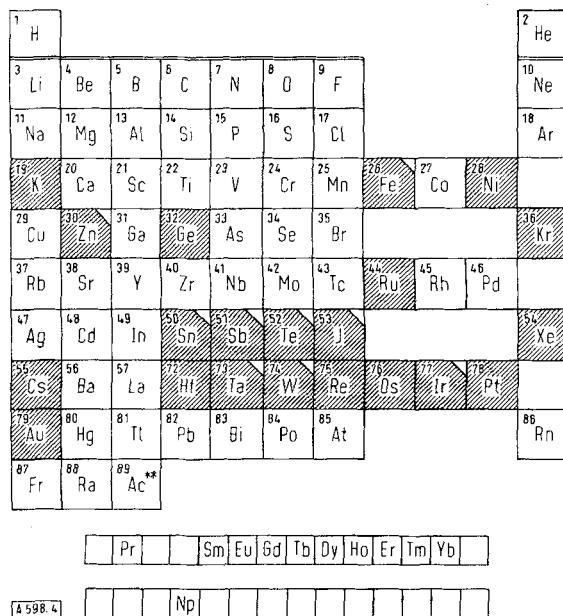


Abb. 4. Elemente, bei denen der Mössbauer-Effekt beobachtet worden ist (schraffierte Felder).

(Die nicht schraffierte obere rechte Ecke in den schraffierten Feldern zeigt an, daß der Effekt schon bei Zimmertemperatur beobachtet werden kann. Der Effekt sollte bei fast allen Lanthaniden und Aktiniden zu finden sein. Hier sind die Elemente angegeben, bei denen der Mössbauer-Effekt bereits beobachtet wurde. Silber ist nicht schraffiert, da das Verhältnis  $\Gamma/E_r$  hier besonders klein ( $\approx 10^{-22}$ ) ist und Experimente einer Doppler-Verschiebung der Gammaquanten-Absorption deshalb nicht durchgeführt worden sind.)

Obwohl so häufig vorkommende Elemente wie Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff oder Silicium in der „Mössbauer-Liste“ fehlen, ist der Anwendungsbereich der Gamma-Resonanz erfreulich breit, da Gamma-Resonanz-Kerne häufig auch als Sonden in anderen Systemen benutzt werden können. Im folgenden sei an einigen wichtigen und augenfälligen Beispielen gezeigt, wie die Gamma-Resonanzspektroskopie auf verschiedenen Gebieten der Chemie und der Biologie angewendet werden kann.

### III. Einige Anwendungen der Kern-Gamma-Resonanz in der Festkörperphysik

*Brjuchanov, Deljagin und Kagan*<sup>[30]</sup> haben Zinn in Vanadium eingebbracht und die Temperaturabhängigkeit der beobachteten Gamma-Resonanz-Wahrscheinlichkeit (Abb. 5a) mit denjenigen verglichen, die sich aus der Theorie der Fremdkernschwingungen im kubischen Gitter<sup>[13]</sup> abschätzen lässt. Das Spektrum der Schwingungen des Gastgitters, das man für solche Abschätzungen benötigt, wurde in unabhängigen Streuexperimenten mit kalten Neutronen ermittelt<sup>[30a, 30b]</sup>. Die vollkommene Übereinstimmung zwischen Abschätzung und Experiment zeigt die weiten Möglichkeiten der quantitativen Gamma-Resonanzspektroskopie einfacher und komplexer Kristallgitter.

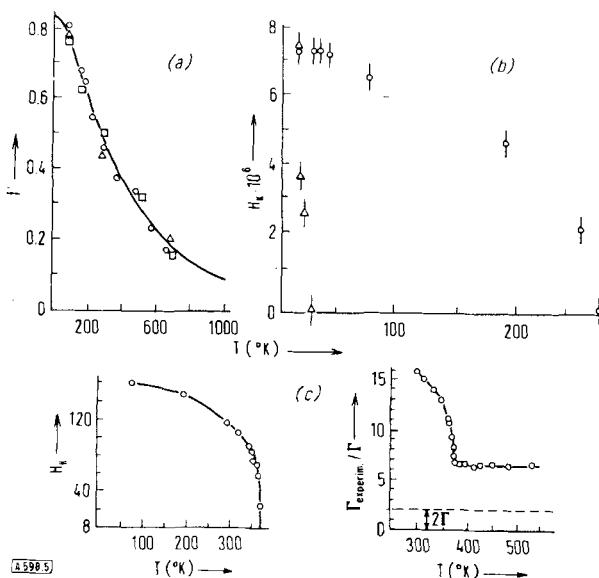


Abb. 5. Zur Anwendung des Mössbauer-Effekts in der Festkörperphysik.

- (a) Die Temperaturabhängigkeit der Wahrscheinlichkeit des Effekts f' (T) für  $^{119}\text{Sn}$ -Kerne in Vanadium;

(b) die Temperaturabhängigkeit der lokalen Feldstärke  $H_K$  am Ort von  $^{161}\text{Dy}$ -Kernen in Gadolinium;  $H_K(0) = 7,2 \text{ MOe}$ ;

(c) die Temperaturabhängigkeit der Feldstärke am Ort von  $^{57}\text{Fe}$ -Kernen (in kiloersted) und die Breite der GR-Linie des  $^{119}\text{Sn}$  in  $\text{FeSn}_2$ .

Die Stärke lokaler Magnetfelder infolge der Wechselwirkung zwischen ungepaarten Elektronen der äußeren Schalen und inneren s-Elektronen des Atoms ergibt sich direkt aus der Hyperfeinstruktur der GR-Spektren, da das magnetische Moment des absorbierenden Kerns (d.h. des Kerns im Grundzustand) im allgemeinen aus anderen Experimenten bekannt ist. Abbildung 5b zeigt die Temperaturabhängigkeit des Feldes (vor kurzem<sup>[31]</sup> im Kurchatov-Institut für Atomenergie untersucht) bei  $^{161}\text{Dy}$ -Kernen, die im Gitter metallischen Gadoliniums durch Neutroneneinfang und zwei folgende  $\beta$ -Zerfälle gebildet worden sind. Bei  $5\text{ }^{\circ}\text{K}$  beträgt die lokale Magnetfeldstärke 7,3 MOe. Wie der Verringerung der Feldstärke mit steigender Temperatur zu entnehmen ist, existieren hier zwei Zustände des Dysprosiums (für den ersten Zustand verschwand das lokale Feld bei etwa  $20\text{ }^{\circ}\text{K}$ , für

[30] W. A. Brjuchanov, N. N. Deljagin u. Ju. M. Kagan, Ž. eksper. teoret. Fiz. 45, 1372 (1963).

[30a] A. T. Stewart u. B. N. Brockhouse, Rev. mod. Physics 30, 250 (1958).

[30b] N. A. Černopljokov, M. G. Zemljjanov u. A. G. Čičerin, Ž. eksper. teoret. Fiz. 43, 2080 (1962).

[31] I. I. Lukaševič, V. V. Skljarevskii, B. N. Samoilov, E. P. Stepanov, K. P. Alešin u. N. I. Filippov, Ž. eksper. teoret. Fiz., Pis'ma v Redakciju 3, 81 (1966).

den zweiten – gleichzeitig mit dem Verschwinden des Ferromagnetismus des Gadoliniums – bei einer Curie-Temperatur von ungefähr 290 °K).

Die gleichzeitige Abnahme makroskopischer Eigenschaften wie der spontanen Magnetisierung des Teilgitters von antiferromagnetischem  $\text{FeSn}_2$  und der lokalen Magnetfelder am Ort der Kerne wurde im gleichen Institut nachgewiesen<sup>[32]</sup>. In dieser Arbeit wurden die magnetischen Feldstärken sowohl für Eisen als auch für Zinn (Abb. 5c) bestimmt, und zwar für Eisen direkt aus der Linienspaltung, für Zinn aus der Breite der Linie mit unaufgelöster Hyperfeinstruktur (die Breite nimmt mit abnehmender Feldstärke am Kern ab).

Sicherlich bedingt die zufällige Orientierung der Elektronen-spins, d.h. ihr fortwährendes rasches Umlappen, das Verschwinden der magnetischen Hyperfeinstruktur der GR-Spektren, da das lokale Feld am Kern im zeitlichen Mittel Null wird. Für die allgemeine Theorie der Gamma-Resonanz in Systemen mit ungepaarten Elektronen, die alle diese Umstände berücksichtigt, sollen hier nur zwei augenfällige Beispiele für Änderungen der GR-Spektren angeführt werden. Abbildung 6a zeigt  $^{161}\text{Dy}$ -Spektren<sup>[33]</sup>, die an einem unterhalb 2,49 °K ferromagnetischen und oberhalb 2,49 °K (dem Néel-Punkt) paramagnetischen Dysprosium-Aluminium-Granat beobachtet wurden. Der Übergang in den paramagnetischen Zustand hat hier kein plötzliches Verschwinden der Hyperfeinstruktur mit kürzer werdenden Relaxationszeiten der Elektronen, d.h. mit rascher werdenden Umlapp-Prozessen der Spins bei steigender Temperatur, zur Folge. Eine solche Beschleunigung der Umlapp-Prozesse hat in Übereinstimmung mit der Theorie<sup>[27]</sup> eine Verbreiterung der Hyperfeinstruktur zur Folge.

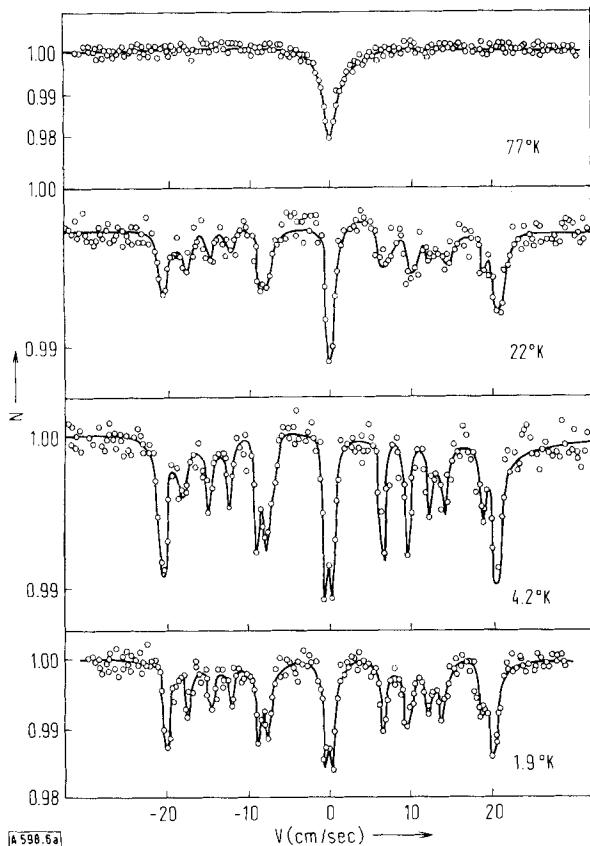
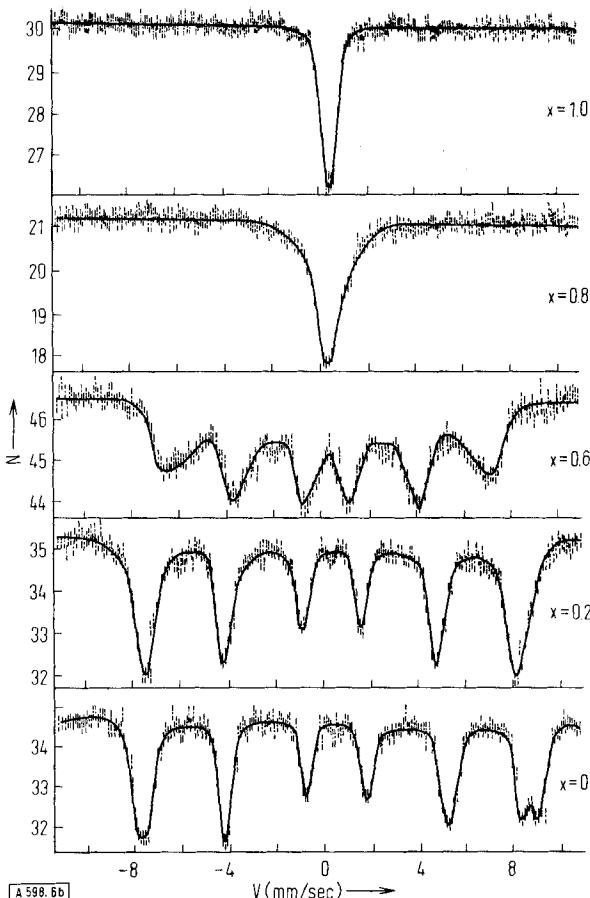


Abb. 6. Zur Anwendung des Mössbauer-Effekts in der Festkörperphysik.

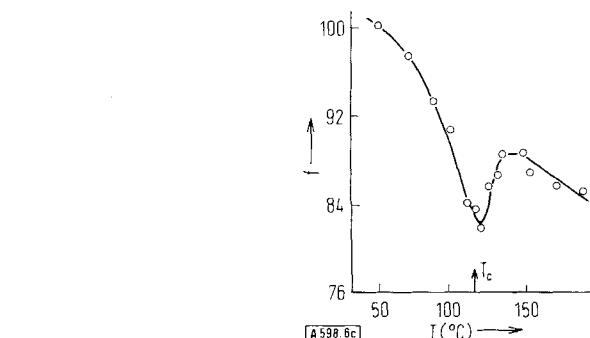
(a) GR-Spektren von  $^{161}\text{Dy}$  in einem Dysprosium-Aluminium-Granat bei verschiedenen Temperaturen (Ordinate: Impulse in willkürlichen Einheiten);

[32] V. I. Nikolaev, Ju. I. Ščerbina u. S. S. Jakimov, Ž. eksper. teoret. Fiz. 45, 1372 (1963).

[33] I. Nowik u. H. H. Wickman, Physic. Rev. 140, A 869 (1965).



(b) GR-Spektren von  $^{57}\text{Fe}$  in einem Nickel-Zink-Ferrit-Spinell, in dem im tetraedrischen Gitter Eisen teilweise durch Zink ersetzt ist (Ordinate: Impulse in willkürlichen Einheiten);  $(\text{Zn}_x \text{Fe}_{1-x})[\text{Ni}_{1-x} \text{Fe}_{1+x}] \text{O}_4$ ;



(c) die Abnahme der Mössbauer-Effekt-Wahrscheinlichkeit als Ergebnis der zunehmenden Atombeweglichkeit im ferrielektrischen Gitter des  $\text{Pb}_2(\text{FeNb})\text{O}_4$  in der Nähe des Curie-Punkts (114 °C) (Ordinate: relative Wahrscheinlichkeit  $I'$  des Mössbauer-Effekts).

Abbildung 6b zeigt Spektren<sup>[34]</sup> von Eisenspinellen des Typs  $(\text{Zn}_x \text{Fe}_{1-x})[\text{Ni}_{1-x} \text{Fe}_{1+x}] \text{O}_4$ . Eisen ist hier (zusammen mit Zink) im tetraedrischen und (zusammen mit Nickel) im oktaedrischen Teilgitter untergebracht. Die Wechselwirkung zwischen diesen Teilgittern ruft einen unkompenzierten Antiferromagnetismus, den sogenannten Ferrimagnetismus, hervor. Wenn Eisenionen im tetraedrischen Teilgitter durch Zinkionen verdrängt werden, nimmt die Wechselwirkung zwischen den Teilgittern ab, und der ferromagnetische Stoff wird in einen paramagnetischen mit einer sehr kurzen Spin-Gitter-Relaxationszeit übergeführt: Die magnetische Aufspaltung der Spektrallinie verschwindet.

Die Eigenschaften von Ferriten sind auch von praktischem Interesse, da ihre Magnetisierung selbst bei sehr hohen Fre-

[34] V. I. Goldanskii, V. F. Belov, M. N. Deviševa u. V. A. Truchtanov, Ž. eksper. teoret. Fiz. 49, 1681 (1965).

quenzen nicht mit wesentlichen Energieverlusten durch Wirbelströme verbunden ist. Von ähnlich großem Interesse ist der Mössbauer-Effekt zum Studium der Ferroelektrika, die selbst in Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes eine dielektrische Polarisation aufweisen. Die elektrischen Eigenschaften der Ferroelektrika gleichen in vieler Hinsicht den ferromagnetischen Magnetisierung. Für beide existiert eine

von etwa 30 kOe – zeigen, daß die Spinausrichtung in dieser Legierung antiferromagnetisch ist. Die sogenannte indirekte (oder „super-exchange“)-Wechselwirkung ungepaarter Elektronen erfolgt hier über die Leitungselektronen und nicht so sehr über homöopolare Valenzbindungen wie z. B. in magnetischen Oxiden oder Ferriten, z. B. Ni-Zn-Ferrit ( $Zn_xFe_{1-x}[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$ ).

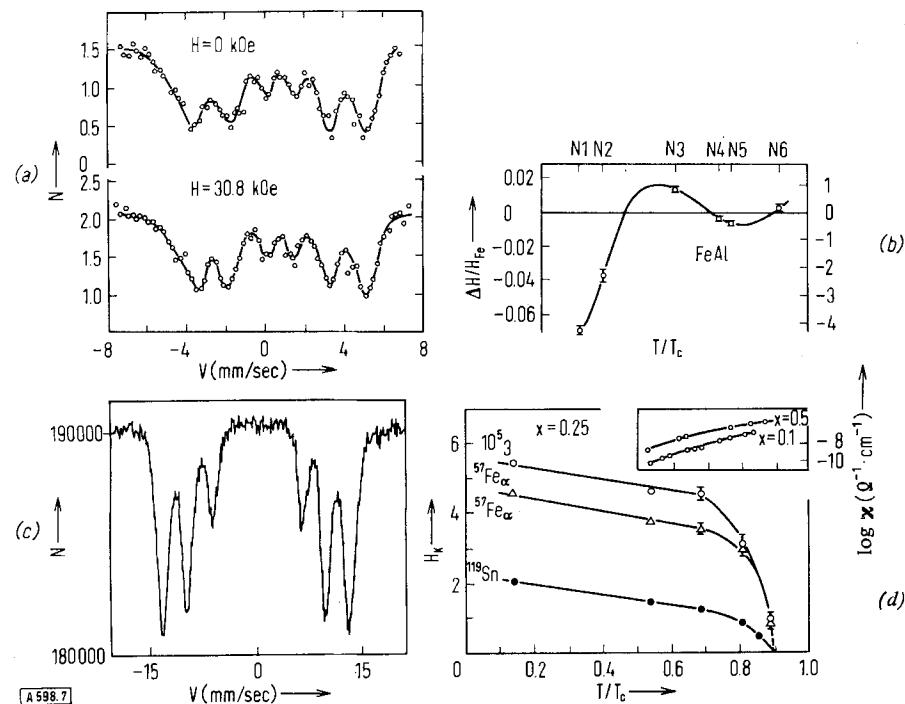


Abb. 7. Zur Anwendung des Mössbauer-Effekts in der Festkörperphysik.

- (a) GR-Spektren von  $^{57}\text{Fe}$  in Eisen-Gold-Legierungen ( $\text{F}_{0,5}\text{Au}_{0,5}$ ) in Abwesenheit und in Gegenwart eines äußeren axialen Magnetfeldes (Ordinate: Impulse in willkürlichen Einheiten);
- (b) Magnetfeldstärke am Ort der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne als Funktion des Abstandes zwischen Eisenatomen und den nächsten Aluminiumatomen (die Rolle des indirekten Effektes über Leitungselektronen); FeAl;
- (c) das  $^{119}\text{Sn}$ -GR-Spektrum der Verbindung  $\{\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\}[\text{Sn}_x\text{Fe}_{2-x}]$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ ) (Ordinate: Impulse in willkürlichen Einheiten);
- (d) Temperaturabhängigkeit der lokalen Magnetfeldstärke an den Eisenkernen in zwei Teilgittern und an den Zinnkernen, sowie die elektrische Leitfähigkeit des Ferrits (obere rechte Ecke).

kritische Temperatur (Curie-Temperatur), oberhalb derer die thermische Bewegung die Ausrichtung der elektrischen und magnetischen Momente zerstört und damit die ferroelektrischen und ferromagnetischen Eigenschaften beseitigt. Skljarevskii et al.<sup>[35]</sup> hatten in einem ferroelektrischen Gitter in der Nähe der Temperatur, bei der der ferroelektrische in den paraelektrischen Zustand übergeht, d.h. bei einer Phasenumwandlung zweiter Art, ein plötzliches Ansteigen der Atombeweglichkeit beobachtet. Tatsächlich zeigt Abbildung 6c, daß im ferroelektrischen  $\text{Pb}_2[\text{FeNb}]O_2$  in der Nähe der Curie-Temperatur ( $114^\circ\text{C}$ ) ein plötzlicher Abfall der Gamma-Resonanz-Wahrscheinlichkeit des Eisens eintritt.

Die Beobachtung des Mössbauer-Effekts führte auch zur Entdeckung neuartiger magnetischer Phänomene. So fanden z. B. Borg et al.<sup>[36]</sup> sowie Craig et al.<sup>[37]</sup> eine magnetische Ausrichtung der Elektronenspins in verdünnten festen Lösungen von Eisen- (5 %) in Gold (95 %). Die Aufrechterhaltung der gleichen magnetischen Hyperfeinstruktur, die Anzahl der Linien und ihre Breite sowie die Größe der Aufspaltung (Abb. 7a) – bei einem äußeren axialen Magnetfeld

Eine quantitative Analyse der indirekten Wechselwirkung zwischen 3d-Elektronen des Eisens über 4s-Leitungselektronen ist von einer anderen amerikanischen Gruppe<sup>[38, 38a]</sup> an Eisen, das mit wenig Al dotiert war, durchgeführt worden. Abbildung 7b zeigt die Änderungen der Feldstärke an den Eisenkernen als Funktion des Abstandes zwischen den Eisenatomen und den nächsten Aluminiumatomen.

Das magnetische Feld ist der Elektronenspindichte an einem  $^{57}\text{Fe}$ -Kern proportional. Die Elektronenspindichte ist aus Anteilen der inneren s-Elektronen und der Leitung-s-Elektronen zusammengesetzt. Es wurde experimentell nachgewiesen, daß in Fe-Al-Legierungen die Anteile der inneren s-Elektronen über einen weiten Konzentrationsbereich konstant bleiben. Daraus wird geschlossen, daß die Änderung des Feldes, die mit Hilfe eines Computers aus dem GR-Spektrum des Eisens bei verschiedenen Aluminium-Konzentrationen berechnet wurde (s. Abb. 7b), von der Änderung der Spindichte der Leitungselektronen verursacht wird. Auf diese Weise wurde gezeigt, daß das nächste und zweitnächste Al-Atom das Feld des Eisens verringert, d.h. die indirekte Wechselwirkung zwischen den lokalisierten 3d-Spins über das 4s-Leitungsband ist in diesen Fällen antiferromagnetisch.

Ein noch eigenartigeres Beispiel der indirekten magnetischen Wechselwirkung ist die „super-exchange“-Induktion der

[35] V. V. Skljarevskii, I. I. Lukaševič, V. N. Romanov, N. I. Filippov, Ju. N. Venetzze u. A. S. Viskov, Ž. eksper. teoret. fiz., Pis'ma v Redakciju 3, 212 (1966).

[36] R. J. Borg, R. Booth u. C. E. Violet, Physic. Rev. Letters 11, 463 (1963).

[37] P. P. Craig u. W. A. Steyer, Physic. Rev. Letters 13, 802 (1964).

[38] M. B. Stearns u. S. S. Wilson, Physic. Rev. Letters 13, 313 (1964).

[38a] A. W. Overhauser u. M. B. Stearns, Physic. Rev. Letters 13, 316 (1964).

Magnetfelder an den Kernen diamagnetischer Zinnatome, die in Yttrium-Ferrite des Typs  $(Y_{3-x}Ca_x)[Sn_xFe_{2-x}](Fe_3)O_{12}$  eingebracht sind. Dieser Effekt wurde vor drei Jahren unabhängig von Goldanskii et al.<sup>[39]</sup> sowie von Belov et al.<sup>[40]</sup> beobachtet. Abbildung 7c zeigt das Zinn-Mössbauer-Spektrum dieses Stoffes. Die Parameter des Spektrums, die chemische Verschiebung (gleich der Verschiebung von  $SnO_2$ ), die Quadrupolaufspaltung (sie bleibt hier aus, was auf gleichartige Sn-Bindungen hinweist) und die Mössbauer-Effekt-Wahrscheinlichkeit sowie ihre Temperaturabhängigkeit (charakteristisch für Zinn mit der Koordinationszahl 6) führen zu dem sicheren Schluß, daß in diesen Yttrium-Ferriten Zinn nicht direkt, sondern über Sauerstoff an Eisen gebunden ist:  $Sn-O-Fe$ . Trotzdem wurde am Kernort des diamagnetischen Zinnatoms ein beträchtliches Magnetfeld – über 200 kOe bei 77 °K – beobachtet, wie aus der Zeeman-Aufspaltung der Spektrallinie in sechs Komponenten hervorging; es verschwand zusammen mit dem Feld an den Eisenkernen am Curiepunkt (siehe Abb. 7c). Spätere Messungen<sup>[39a]</sup> zeigten, daß das lokale Magnetfeld am Zinnkern (ebenso wie das an den Eisenatomen im gleichen oktaedrischen Teilgitter) gleiches Vorzeichen hat wie das angelegte äußere Magnetfeld.

Bei Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Ferriten ergeben sich recht niedrige Werte:  $10^{-10}$  bis  $10^{-8}$  ohm $^{-1}$  cm $^{-1}$  (obere rechte Ecke in Abb. 7d). Die Leitfähigkeit nimmt mit der Temperatur zu, während die Feldstärke abnimmt.

Damit war sichergestellt, daß das ungepaarte Elektron des Eisens die inneren s-Elektronen des Zinns auf Kosten der „super-exchange“-Wechselwirkung über zwei Fe–O–Sn-Bindungen polarisierte.

Mit anderen Worten: Es konnte die Delokalisierung des ungepaarten Eisen-Elektrons in einem anorganischen System beobachtet werden. Dabei wurde gefunden, daß sich diese Delokalisierung in der polarisierenden Austausch-Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und den inneren s-Schalen äußert.

#### IV. Beispiele für die Anwendung der Gamma-Resonanzspektroskopie in der Chemie

Das letzte Beispiel führt uns zur Strukturchemie. Für die Chemie wird der Mössbauer-Effekt von immer größerer Bedeutung. Wir begannen unsere Arbeiten<sup>[41]</sup> zur chemischen Gamma-Resonanzspektroskopie vor etwa sieben Jahren.

Unsere ersten Untersuchungen, hauptsächlich an Organozinnverbindungen, zeigten Ergebnisse, die zur allgemeinen chemischen Gamma-Resonanzspektroskopie weiterführten. So wurde der Mössbauer-Effekt beispielsweise an polymeren und an amorphen Körpern beobachtet. Es erwies sich, daß die rückstoßfreie Gamma-Resonanz wegen der optischen Zweige der Schwingungsspektren am besten in Systemen, die hauptsächlich aus leichten Atomen wie H, C, N oder O bestehen, beobachtet werden kann. Weiter wurde gezeigt, daß es möglich ist, sowohl den Einfluß chemischer Bindungen in unmittelbarer Nähe des „Mössbauer-Atoms“ als auch den Einfluß fernerer Bindungen zu untersuchen. Schließlich wurde die asymmetrische

[39] V. I. Goldanskii, V. A. Truchtanov, M. N. Deviševa u. V. F. Belov, Ž. eksper. teoret. Fiz., Pis'ma v Redakciju 1, 31 (1965); Physics Letters 15, 317 (1965).

[39a] V. I. Goldanskii, M. N. Deviševa, E. F. Makarov, G. V. Novikov u. V. A. Truchtanov, Ž. eksper. teoret. Fiz., Pis'ma v Redakciju 4, 63 (1966).

[40] K. P. Belov u. I. S. Ljubutin, Ž. eksper. teoret. Fiz., Pis'ma v Redakciju 1, 26 (1965).

Dublettstruktur an der Quadrupolaufspaltung eines polykristallinen Materials beobachtet und untersucht.

Einige Beispiele für die Anwendung der GR-Spektroskopie in verschiedenen Laboratorien für die Lösung strukturchemischer Fragen zeigen die Abbildungen 8 und 9. Der beträchtliche Unterschied zwischen dem  $SnF_4$ -Spektrum und den Spektren der anderen Zinnhalogenide (Abb. 8) sowie das Studium der chemischen Verschiebung, der Quadrupolaufspaltung und der Resonanz-Wahrscheinlichkeit ließen den Schluß zu, daß  $SnF_4$  oktaedrische Struktur besitzt. Zinn hat die Koordinationszahl 6; die Bindungen des Zinns zu den vier Brücken-Fluoratomen in der Ebene, die für den Aufbau des anorganischen Polymeren verantwortlich sind, unterscheiden sich von den beiden anderen Fluoratomen hinsichtlich der Bindungslängen und des Anteils an Ionenbindung. In Salzen vom Typ des  $K_2SnF_6$  sind dagegen alle sechs Sn–F-Bindungen äquivalent, und die Quadrupolaufspaltung verschwindet<sup>[41]</sup>. Nach den Mössbauer-Spektren hat Zinn in vielen Organozinnverbindungen die Koordinationszahl 5 oder 6.

In Abbildung 8 sind die Spektren zweier altbekannter komplexer Eisenverbindungen, nämlich von Berliner Blau und Turnbulls Blau, wiedergegeben. In einer

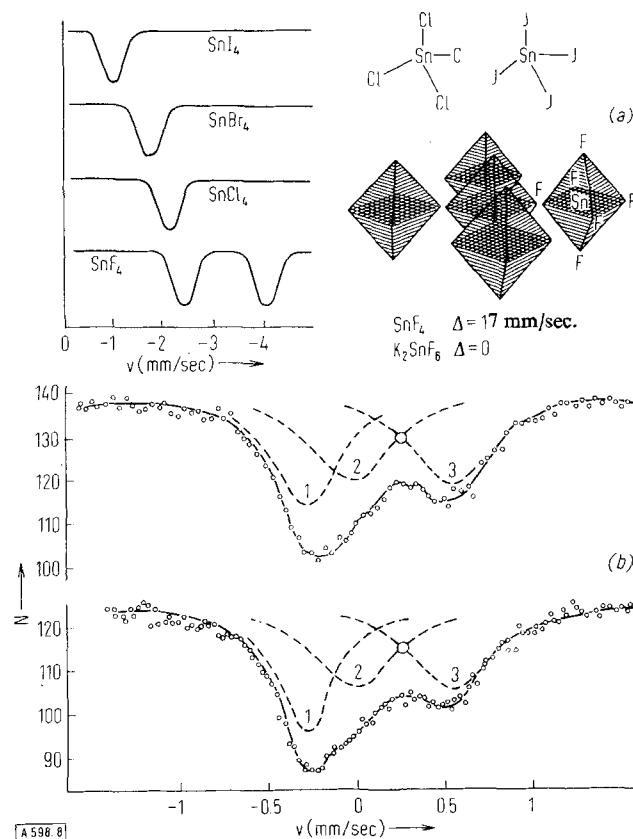


Abb. 8. Zur Gamma-Resonanzspektroskopie in der Chemie.

(a) GR-Spektren von Zinnhalogeniden und deren Strukturen;

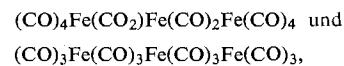
(b) GR-Spektren von Berliner Blau  $Fe(III) + [Fe(CN)_6]^{4-}$  (oben) und Turnbulls Blau  $Fe(II) + [Fe(CN)_6]^{3-}$  (unten); 1:  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -Singulett; 2,3:  $Fe(III)$ -Dublett. In beiden Fällen lautet die Struktur:  $[Fe(III)]_x [Fe(II)(CN)_6]_y$  (Ordinate: Impulse in willkürlichen Einheiten).

[41] V. I. Goldanskii, E. F. Makarov, R. A. Stukan, T. N. Sumarokova, V. A. Truchtanov u. V. V. Chrapov, Doklady Akad. Nauk SSSR 156, 400 (1964).

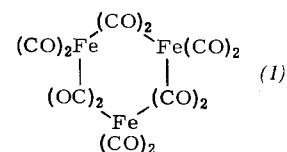
Reihe von Laboratorien [5, 42–45] wurden für die beiden Verbindungen identische Spektren gefunden. Im allgemeinen (Ausnahme: [45]) wurden diese Spektren als Überlagerungen des Doublets des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions und der einzelnen Linie des komplexen Hexacyanoferrat-(II)-Ions  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  betrachtet. Berliner Blau und Turnbulls Blau erwiesen sich so als die gleiche, auf zwei verschiedenen Wegen hergestellte Verbindung. Man nimmt jetzt an, daß das Eisen im Komplex zweiwertig ist, während das Eisen in der äußeren Koordinationssphäre als  $\text{Fe}(\text{III})$  vorliegt.

Die  $^{129}\text{Xe}$ -Kern-Gamma-Resonanzspektren erlaubten die Ermittlung der Elektronenstrukturen von  $\text{XeF}_2$  und  $\text{XeF}_4$  (siehe Abb. 9a) [46–48]. Quadrupolaufspaltungen, die gleichgroß sind (aber verschiedene Vorzeichen haben), müssen diesen beiden Strukturen zugeordnet werden. Unter Verwendung der radioaktiven Jodverbindung  $\text{K}^{129}\text{JCl}_4$  als  $\gamma$ -Strahler wurde gezeigt, daß beim  $\beta$ -Zerfall von Jod (das in  $^{129}\text{Xe}$  übergeht) eine bis dahin unbekannte Verbindung  $\text{XeCl}_4$  gebildet wird. Sie wurde durch ihr Gamma-Resonanzspektrum, das dem des Xenontetrafluorids ähnlich ist, identifiziert (siehe Abb. 9b). (Analog entstehen beim  $\beta$ -Zerfall von  $\text{K}^{129}\text{JO}_3$  und  $\text{K}^{129}\text{JO}_4$  die Xenonoxide  $\text{XeO}_3$  und  $\text{XeO}_4$ .)

Die Strukturaufklärung des Eisendodekacarbonyls,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , ist ein charakteristisches Beispiel für die fruchtbare Anwendung der Kern-Gamma-Resonanz in der Strukturchemie. Bisher (siehe z. B. [8, 9, 11]) wurden drei Strukturvarianten diskutiert, nämlich die linearen Strukturen



die mit 4,2,2,4 und 3,3,3,3 bezeichnet werden, und die cyclische Struktur (1). In allen Fällen sind die Eisenatome über Carbonylgruppen verknüpft. Die Röntgenstruktur-Untersuchungen [49] führten zur Wahl



der cyclischen Struktur (1), in der jedoch alle drei Eisenatome äquivalent sind, während Beobachtungen des Mössbauer-Effekts ein aus drei Linien bestehendes komplexes Gamma-Resonanzspektrum ergeben hat-

- [42] L. M. Epstein, J. chem. Physics 36, 2731 (1962).
- [43] J. F. Duncan u. P. W. R. Wigley, J. chem. Soc. (London) 1963, 1120.
- [44] W. Kerler, W. Neuwirth, E. Fluck, P. Kuhn u. B. Zimmermann, Z. Physik 173, 321 (1963).
- [45] K. Ono u. A. Ito, Rev. mod. Physics 36, 459 (1964).
- [46] C. L. Chernick, C. E. Johnson, Y. G. Malon, G. Y. Perlow u. M. R. Perlow, Physics Letters 5, 103 (1963).
- [47] G. J. Perlow u. M. R. Perlow, Rev. mod. Physics 36, 353 (1964).
- [48] G. J. Perlow u. M. R. Perlow, J. chem. Physics 41, 1157 (1964).
- [49] L. Dahl u. P. Rundle, J. chem. Physics 26, 1751 (1957).

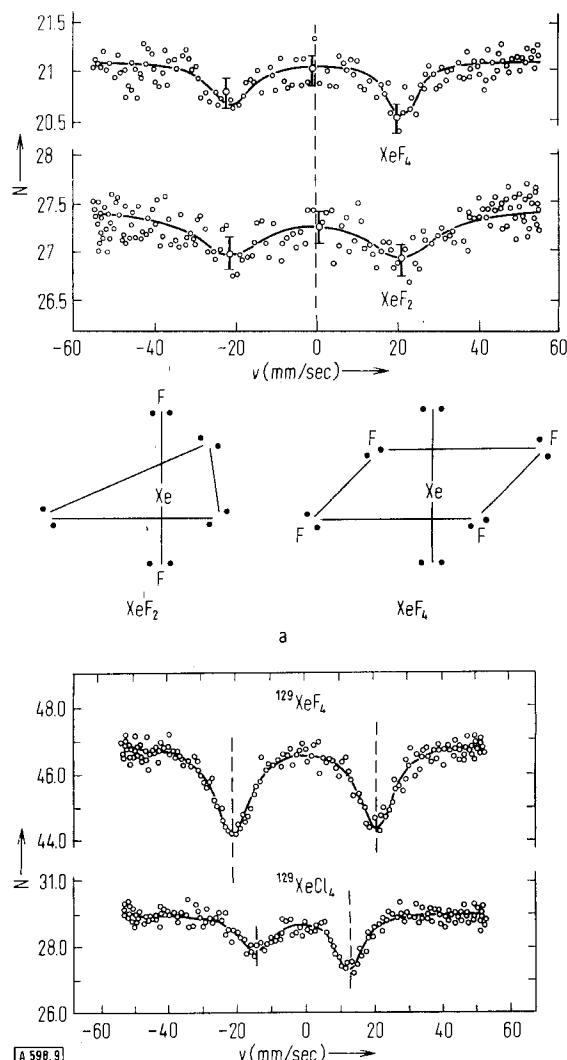
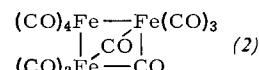


Abb. 9. Zur Gamma-Resonanzspektroskopie in der Chemie (Ordinate: Impulse in willkürlichen Einheiten).  
(a) GR-Spektren und Strukturen von  $\text{XeF}_2$  und  $\text{XeF}_4$ .  
(b) GR-Spektren von  $\text{XeF}_4$  und  $\text{XeCl}_4$ , durch  $\beta$ -Zerfall von  $\text{K}^{129}\text{JCl}_4$  hergestellt.

ten, das aus der Überlagerung eines Singulets und eines Quadrupol-Doublets entstand. Dieses Spektrum schließt die cyclische Struktur (1) aus und räumt unter den beiden linearen Varianten der 3,3,3,3-Strukturen höhere Wahrscheinlichkeit ein. Allerdings widerspricht diese Struktur wiederum den Aussagen der Röntgenanalyse. Schließlich machten die Befunde der Kern-Gamma-Resonanz eine neue Röntgenstrukturanalyse [50] und die Korrektur der cyclischen Struktur (1) zu Struktur (2) nötig.



Natürlich gibt es viele Fälle, bei denen die Interpretation der Ergebnisse mehr oder weniger komplizierte Berechnungen, etwa die Anwendung der Molekülorbital-Methode, erfordert. In diesem Zusammenhang sei auf die verschiedenen Erklärungen für die Unterschiede in den Spektren von Ferrocen und Ferrocenium-Verbindungen hingewiesen [4, 51].

[50] L. Dahl u. J. Blount, Inorg. Chem. 4, 1373 (1965).

[51] U. Zahn, P. Kienle u. H. Eicker, *Wissenschaft*, 220 (1962).

Die Anwendung der Gamma-Resonanzspektroskopie in der chemischen Kinetik und der physikalischen Chemie von Oberflächenphänomenen ist in den Abbildungen 10 und 11 illustriert. Abbildung 10a zeigt die kinetischen Kurven für die Luftoxidation von festem Dibutylzinn zu Dibutylzinnoxid [52]. Die Kurven wurden aus der zeitlichen Intensitätsänderungen der Gamma-Resonanzspektren der ursprünglichen Verbindungen und der Reaktionsprodukte erhalten. Im nächsten Beispiel werden die Zinnatome als Indikatoren für die Eigenschaften polarer aprotischer Lösungsmittel benutzt [53]. Dimethylformamid und Tetrahydrofuran beispielsweise haben großen Einfluß auf die Kinetik nucleophiler heterolytischer Reaktionen. Es scheint, daß die Lösungsmittelleigenschaften quantitativ aus der Zunahme der Quadrupolaufspaltung der GR-Spektren gelöster polarer Verbindungen wie Dibutylzinndichlorid (vgl. Abb. 10b) beschrieben werden können.

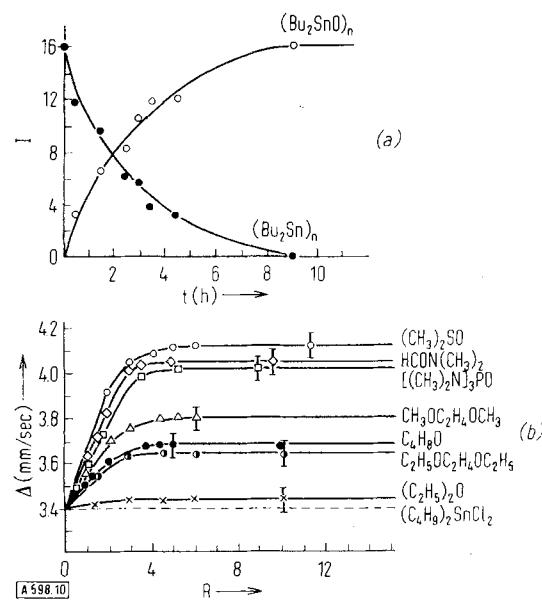
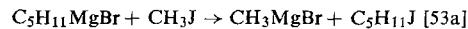


Abb. 10. Zur Gamma-Resonanzspektroskopie in der Chemie.  
Oben: Kinetische Kurven für die Abnahme des Dibutylzinn( $\text{Bu}_2\text{Sn})_n$ -Gehaltes und die Zunahme seines Oxidationsproduktes Dibutylzinnoxid ( $\text{Bu}_2\text{SnO})_n$ , wie sie aus der Analyse der Zinn-GR-Spektren erhalten wurden (Ordinate: Intensität des Mössbauer-Effekts in willkürlichen Einheiten).  
Unten: Zunehmende Quadrupolaufspaltung der Zinn-GR-Linie des Dibutylzinndichlorids, das in verschiedenen dipolaren aprotischen Lösungsmitteln gelöst war (Abszisse: mol Lösungsmittel pro mol  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ ).

Tatsächlich sind sowohl die Zunahme der Quadrupolaufspaltung als auch die kinetischen Effekte (z.B. die Änderung der Geschwindigkeit bei der Austauschreaktion)

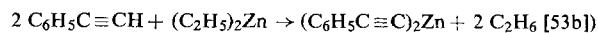


oder bei der Metallierung

[52] V. I. Goldanskii, V. Ya. Ročev u. V. V. Chrapov, Doklady Akad. Nauk SSSR 156, 909 (1964).

[53] V. I. Goldanskii, O. Yu. Ochlobystin, V. Ya. Ročev u. V. V. Chrapov, J. organometallic Chem. 4, 160 (1965).

[53a] L. I. Zacharkin, O. Ju. Ochlobystin u. K. A. Toilevič, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. 7, 1347 (1964).



durch starke Reaktionen der Lösungsmittel mit den kationoiden Teilen des Moleküls, nicht jedoch mit den anionoiden, verursacht. Die schwach solvatisierten Anionen scheinen im Gegensatz zu den stark solvatisierten Kationen äußerst reaktiv zu sein [53c, 53d].

Die GR-Spektren geben sowohl über den chemischen Zustand (durch die chemische Verschiebung und die Quadrupolaufspaltung) als auch über die Dynamik der Oberflächenatome (durch die Asymmetrie der Quadrupolaufspaltung) Auskunft. Zum Beispiel ergeben die Spektren des auf einer Silicagel-Oberfläche adsorbierten Zinns [54], daß zwei Oxide, nämlich  $\text{SnO}$  und  $\text{SnO}_2$ , gebildet werden. (Dabei wurde wie folgt

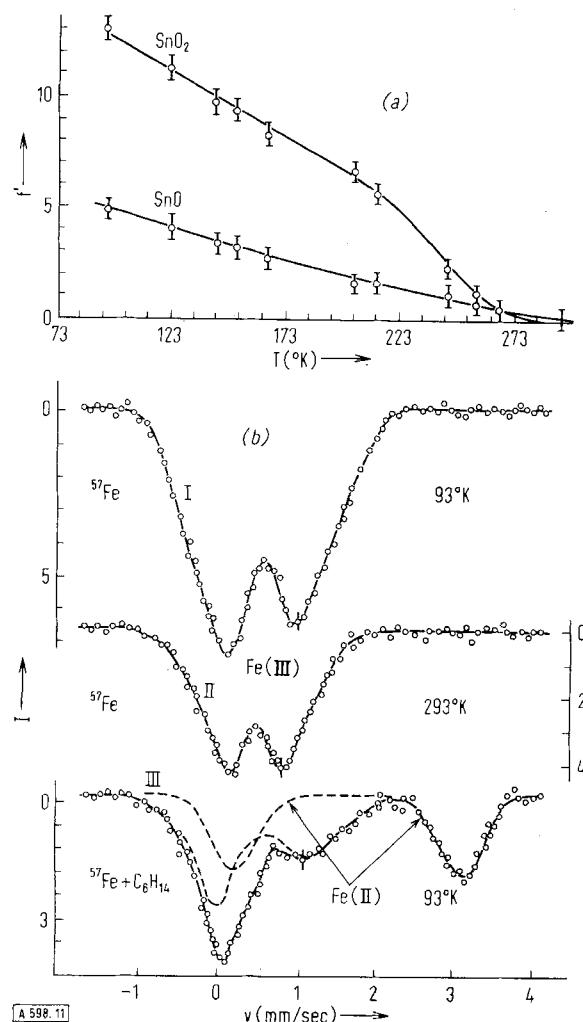


Abb. 11. Zur Gamma-Resonanzspektroskopie in der Chemie.

(a) Temperaturabhängigkeit der Mössbauer-Effekt-Wahrscheinlichkeit  $f'$  für zwei Oxidationsformen von Zinn auf einer Silicagel-Oberfläche ( $\text{SnO}$  und  $\text{SnO}_2$ ) (Ordinate:  $f'$  in willkürlichen Einheiten).

(b) Temperaturabhängigkeit der Mössbauer-Effekt-Wahrscheinlichkeit  $f'$  des  $^{57}\text{Fe}$  im Mordenit vor (I und II; 93 und 293 K) und nach (III; 93 K) Adsorption von Hexan (I = Intensität des Mössbauer-Effekts in willkürlichen Einheiten).

[53b] L. I. Zacharkin u. O. Ju. Ochlobystin, J. organometallic Chem. 3, 257 (1965).

[53c] A. J. Parker, Quart. Rev. 16, 163 (1962).

[53d] O. Ju. Ochlobystin, Uspechi Chim. 36, 34 (1967).

[54] I. P. Suzdalev, V. I. Goldanskii, E. F. Makarov, A. S. Plačinda u. L. A. Korytko, Ž. eksper. teoret. Fiz. 49, 1424 (1965).

vorgegangen: Ionenaustausch zwischen  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{H}^+$  der OH-Gruppen von Silicagel, danach zwischen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SnCl}_2$  in Formamid.) Aus der starken Temperaturabhängigkeit der Mössbauer-Effekt-Wahrscheinlichkeit  $f'$  für das adsorbierte  $\text{SnO}_2$  (Abb. 11a) kann entnommen werden, daß das Oxid  $\text{SnO}$  chemisorbiert ist, während das Dioxid  $\text{SnO}_2$  nur durch van-der-Waals-Kräfte gebunden ist. Die mittleren Amplituden der thermischen Schwingungen in der Oberflächenebene ( $0,07 \text{ \AA}$ ) und senkrecht dazu ( $0,13 \text{ \AA}$ ) wurden aus der Asymmetrie der Quadrupolaufspaltung des  $\text{SnO}$  ermittelt. Bei  $\text{SnO}_2$  ergab sich, daß die Mössbauer-Effekt-Wahrscheinlichkeit von zwei Faktoren abhängig war, nämlich den Schwingungen des Sn-Atoms im Molekül und den Schwingungen der Moleküle auf der Oberfläche des Silicagels.

Die GR-Spektren synthetischer Zeolithe, die u.a. als wirksame Trenn- und Trockenreagentien für Mischungen interessant sind, wurden kürzlich zum erstenmal beobachtet [55]. Zur Untersuchung der Strukturen und Adsorptionseigenschaften des Faujasits (F) und des Mordenits (M) haben wir Natrium gegen Eisen, das stark mit dem Isotop  $^{57}\text{Fe}$  angereichert war, ausgetauscht. Die Baueinheit dieser Zeolithe ist ein Würfeloktaeder, das aus Silicium-Sauerstoff- und Aluminium-Sauerstoff-Tetraedern besteht. Die Würfeloktaeder sind durch Brückenbindungen über Sauerstoffatome miteinander verknüpft und bilden Kanäle (innere Oberflächen).

Die in Abbildung 11b wiedergegebenen Spektren bestätigten den Vorschlag [56], wonach zwei Typen von Adsorptionszentren, lokalisierte und nichtlokalierte, existieren. Man fand, daß die  $\text{Fe}(\text{III})$ -Ionen schon im leeren Zeolith lokalisiert waren, während die Lokalisierung der  $\text{Fe}(\text{II})$ -Ionen erst eintrat, als die Zeolithkanäle mit adsorbierten Verbindungen (z.B. Hexan) gefüllt waren. Dementsprechend wurde vor der Adsorption ein Dublett des GR-Spektrums des dreiwertigen Eisens beobachtet, während nach der Adsorption ein weiteres, von zweiwertigem Eisen herührendes Dublett mit viel größerer Quadrupolaufspaltung auftrat.

Zur vielseitigen Anwendung der GR-Methode auf dem Polymerengebiet seien einige Beispiele gegeben: Abbildung 12 zeigt das Zinn-Spektrum eines Polymethylmethacrylates, in dem die Methylgruppen teilweise durch Triäthylzinn-Gruppen ersetzt sind. Dieses erste Mössbauer-Spektrum eines Polymeren wurde bereits 1961 [57] erhalten. Es wurden die Spektren löslicher und unlöslicher Polyferrocene [58], d.h. linearer Polymerer (3), bei denen nur einer der beiden Cyclopentadienyl-Ringe jedes Eisenatoms an der Kette beteiligt ist, bzw. Polymerer, bei denen beide Cyclopentadienyl-Ringe an einem dreidimensionalen Netz-

[55] V. I. Goldanskii, I. P. Sudzalev, A. S. Placinda u. L. G. Štyrkov, Doklady Akad. Nauk SSSR 169, 872 (1966).

[56] M. M. Dubinin, Doklady Akad. Nauk SSSR 159, 166 (1964).

[57] V. A. Brjuchanov, V. I. Goldanskii, N. N. Delfagin, E. F. Makarov u. V. S. Špinel, Ž. eksper. teoret. Fiz. 42, 637 (1962).

[58] V. F. Belov, T. P. Višnjakova, V. I. Goldanskii, E. F. Makarov, Ja. M. Pauškin, T. A. Sokolinskaja, R. A. Stukan u. V. A. Truchtanov, Doklady Akad. Nauk SSSR 159, 831 (1964).

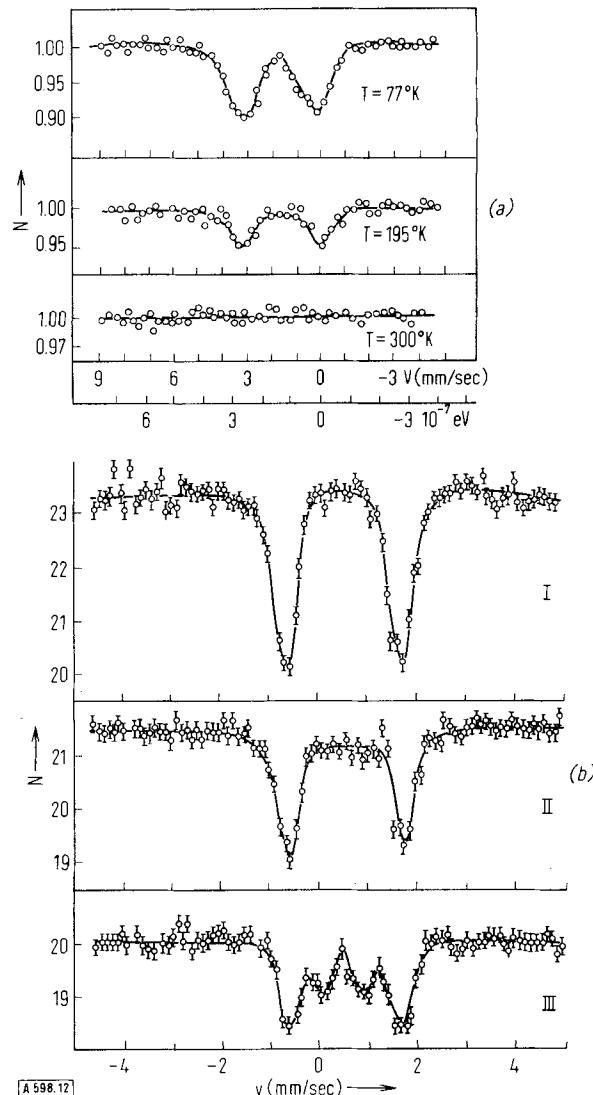
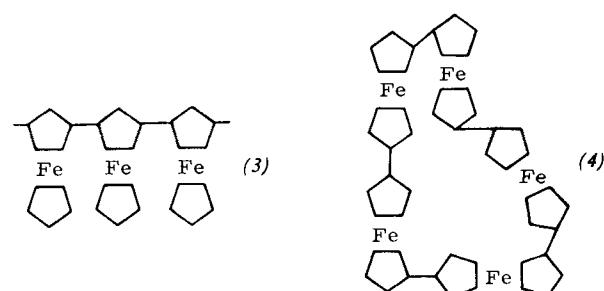


Abb. 12. Zur Gamma-Resonanzspektroskopie in der Chemie (Ordinate: Impulse in willkürlichen Einheiten).

(a) Erstes GR-Spektrum eines Polymeren: Spektrum des Polymethylmethacrylates mit Triäthylzinngruppen (Einbau von Triäthylzinn-methacrylat);

(b) GR-Spektren von Ferrocen (I), von löslichem (II) und unlöslichem (III) Polyferrocen (3) bzw. (4).

werk beteiligt sind, aufgenommen. Das Spektrum eines solchen unlöslichen Polymeren (4) (Abb. 12b) besteht aus zwei Doublets. Die vernetzten Bereiche zeigen eine kleinere Quadrupolaufspaltung und eine relativ große Gamma-Resonanz-Wahrscheinlichkeit. Bei Zimmertemperatur beobachtet man Gamma-Resonanz nur für diese vernetzten Bereiche. Aus den Spektren kann man die Vernetzungsgrade im Polyferrocen bestimmen und darüber hinaus den Abzug



von Elektronen in die Leitungsniveaus der vernetzten Bereiche erkennen, was für die Beschreibung der Eigenschaften organischer Halbleiter wichtig ist.

Sehr merkwürdige Ergebnisse wurden beim Studium der Strahlungsschäden an Polyäthylen, dem Stabilisatoren wie Dibutylzinn-maleat zugesetzt waren,<sup>59</sup> beobachtet. Die starke, durch die Co- $\gamma$ -Strahlung bedingte Änderung der chemischen Verschiebung in den Zinn-GR-Spektren (Abb. 13a) zeigt die Ablösung zweier Butylradikale, wobei vierwertiges in zweiwertiges Zinn übergeführt wird. Offensichtlich ist diese Reaktion für die Wirkung der Organozinn-Stabilisatoren als Inhibitoren der oxidativen Alterung von Polymeren verantwortlich.<sup>[59]</sup>

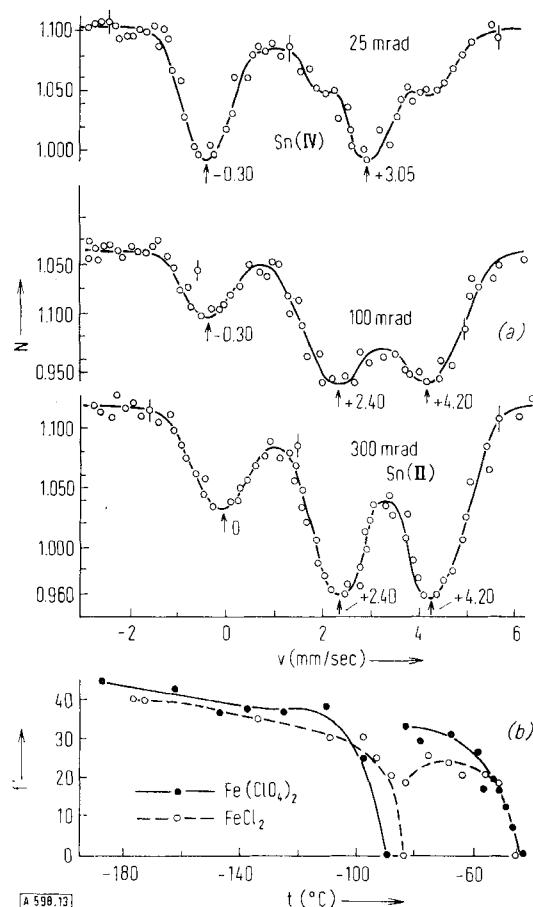


Abb. 13. Zur Gamma-Resonanzspektroskopie in der Chemie.  
(a) GR-Spektren von Dibutylzinn-maleat in Polyäthylen vor und nach Co- $\gamma$ -Bestrahlung. Der Zerfall erfolgt nach dem Schema  
(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Sn(CO<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub> → 2 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> + Sn(CO<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>;  
(Ordinate: Impulse in willkürlichen Einheiten);  
(b) Temperaturabhängigkeit der Mössbauer-Effekt-Wahrscheinlichkeit f für Eisen in gefrorenen wäßrigen Lösungen von Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und FeCl<sub>2</sub> zwischen -196 und -40 °C (Phasenumwandlungspunkt für Eis: -90 °C).

In einer Anzahl von Veröffentlichungen wurde über die Kinetik chemischer Reaktionen (z. B. Polymerisation im festen Zustand<sup>[60]</sup>) berichtet, bei denen in der Nähe eines Schmelzpunktes oder eines anderen Umwandlungspunktes fester Phasen eine plötzliche Beschleuni-

[59] A. Ju. Aleksandrov, S. M. Berljant, V. L. Karpov, S. S. Leščenko, O. Ju. Ochlobystin, E. E. Finkel' u. V. S. Špinel, Vysokomolekuljarnye Soedinenija 6, 2105 (1964).

[60] V. A. Kargin u. V. A. Kabanov, Ž. vses. chim. Obšč. im. D. I. Mendeleva 9, 602 (1964).

gung der Reaktion eintrat, wohl infolge der zunehmenden Atombeweglichkeit im Festkörper. In diesem Zusammenhang sind die Temperaturabhängigkeiten der Gammaresonanz-Wahrscheinlichkeit verschiedener Eisensalze in Eis interessant<sup>[61]</sup>. Man ersieht aus Abbildung 13b, daß innerhalb jenes gewissen Temperaturbereichs um -90 °C die rückstoßfreie Kern-Gammaresonanz der Eisenatome im Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und FeCl<sub>2</sub> verschwindet, was die plötzliche Zunahme der Beweglichkeit der Eisenionen in der Nähe des Eis-Phasenumwandlungspunktes zeigt.

Dieses Ergebnis ist nahe verwandt mit dem Resultat, das später beim Studium von Ferroelektrika (vgl. Abschn. III) für eine Phasenumwandlung zweiter Art erhalten wurde.

## V. Kern-Gammaresonanz als Mittel zur chemischen Analyse

Zuerst sei eine sehr spezielle, aber vielversprechende Anwendungsmöglichkeit des Mössbauer-Effekts zur Analyse der Isotopen-Markierung<sup>[62, 63]</sup> erwähnt. Dadurch, daß die Gammaresonanz nicht für alle, sondern nur für bestimmte Isotope bestimmter Elemente (z. B. <sup>57</sup>Fe) beobachtet wird, scheint für das Studium der Kinetik und des Mechanismus kompliziert verlaufender Reaktionen oder für Strukturuntersuchungen chemischer Verbindungen ein neuer Weg gefunden zu sein. Zu diesem Zweck muß die Abhängigkeit des Kern-Gamma-Resonanzspektrums vom chemischen Zustand des Mössbauer-Isotops untersucht werden.

Schon die frühesten Versuche, den Mössbauer-Effekt mit der Markierungstechnik zu kombinieren, erweisen, daß zwischen Fe(II)- und Fe(III)-Ionen in festen Salzen bei 78 °K<sup>[62]</sup> Elektronenaustausch stattfindet. So gelang es, dem Ferricium-ferrichlorid (5)<sup>[63]</sup> die erste der beiden denkbaren Strukturen (5) und (6) zuzuordnen.

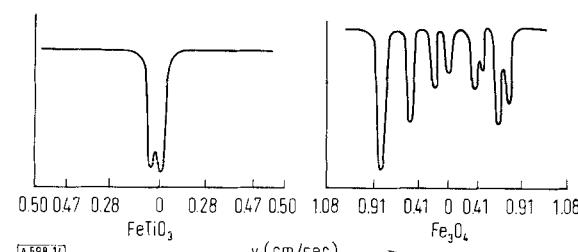
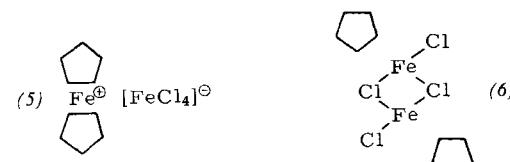


Abb. 14. Zur analytischen Anwendung der Gamma-Resonanzspektroskopie.  
GR-Spektren zweier Eisenmineralien: Ilmenit (FeTiO<sub>3</sub>) und Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (Ordinate: Impulse in willkürlichen Einheiten).

[61] I. Dezci, L. Keszthelyi, B. Molnar u. L. Pocs, Physics Letters 18, 28 (1965).

[62] R. A. Stukan, V. I. Goldanskii u. E. F. Makarov, Doklady Akad. Nauk SSSR 165, 1347 (1965).

[63] R. A. Stukan u. L. P. Jur'eva, Doklady Akad. Nauk SSSR 167, 1311 (1966).

In Abbildung 14 werden die Mössbauer-Spektren zweier Mineralien, des Ilmenits ( $\text{FeTiO}_3$ ) und des Magnetits, die bei Zimmertemperatur erhalten wurden, verglichen<sup>[64]</sup>. Beim Magnetit beobachtet man die magnetische Aufspaltung der Resonanzlinie, nicht dagegen beim Ilmenit. Auf diese Weise kann man ohne chemische Hilfsmittel allein aus der Streuung der von der Oberfläche ausgehenden Gammaquanten zwischen beiden Mineralien unterscheiden. Beispielsweise hängt es vom auf diese Weise rasch bestimmten Ilmenit-Magnetit-Verhältnis ab, ob ein Erz als Eisen(Fe:Ti > 10)- oder Titanerz angesehen wird.

In diesem Zusammenhang: Es gibt bereits wissenschaftliche Arbeiten<sup>[65, 65a]</sup> darüber, wie der Mössbauer-Effekt zur Fernanalyse (vom Raumschiff aus) der mineralischen Zusammensetzung der Mond- und Marsoberfläche eingesetzt werden soll.

Seit 1962 entwickeln sowjetische Wissenschaftler Gammaresonanz-Geräte zur Untersuchung von Erzen und Mineralien auf Zinn-(= Cassiterit-)Gehalte. Von 1963 bis 1965 wurden die Geräte in Zinnlagerstätten getestet. Im Sommer 1965 wurde unser Gerät (Typ MAK-1) von Geologen anerkannt, und seither wird es serienmäßig hergestellt. Abbildung 15b zeigt das Prinzip, und zwar für die Fälle, daß die Gammaquanten vom untersuchten Gegenstand absorbiert oder gestreut werden. Ein tragbarer MAK-1-Gammaresonanz-Zinndetektor, der etwa 3,5 kg wiegt, ist in Abbildung 15a gezeigt.

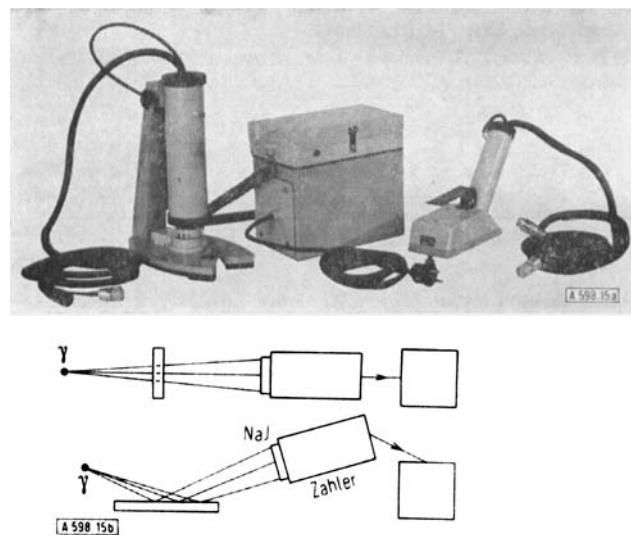


Abb. 15. (a) MAK-1 [\*] Gammaresonanz-Zinn-Detektor für Absorption (links) und Streuung (rechts). (b) Strahlengang für Absorption (oben) und Streuung (unten).

Anstatt das Erz in ziemlich langwierigen Untersuchungen in einem Laboratorium zu analysieren, braucht man jetzt nur noch zu prüfen, ob sich die Gammaquanten-Zählrate bei geringfügiger Bewegung der Strahlungsquelle ändert oder nicht. In einigen Minuten ist der Zinngehalt mit gleicher Genauigkeit wie bei einer chemischen Analyse bestimmt. Ge-

[64] V. I. Goldanskii, B. G. Egiazarov, V. M. Zaporozhetz, Ju. M. Ostanevič u. I. D. Čuprova, Priklad. Geofizika 44, 202 (1965).

[\*] MAK ist die russische Abkürzung für Mössbauer-Analyzer of Cassiterite.

[65] P. J. Klass, Aviation Week and Space Technology Sept. 9, 89 (1963).

[65a] Angew. Chem. 77, 263, speziell 265 (1965) Angew. Chem. internat. Edit. 4, 248 (1965).

logen und Wirtschaftsfachleute behaupten, daß jedes Instrument über 7000 Rubel pro Jahr einspart. Im September 1965 wurde das Gerät auf der Internationalen Chemie-Ausstellung in Sokolniki, Moskau, vorgeführt. Auch aus dem Ausland kamen Bestellungen und Anfragen nach Herstellungslizenzen.

## VI. Einige biologische Anwendungen der GR-Spektroskopie

Die Anwendung des Mössbauer-Effekts in der Biologie<sup>[66, 67a]</sup> wird durch den Umstand begünstigt, daß Eisen – eines der wichtigsten Mössbauer-Elemente – im Hämoglobin und in zahlreichen Enzymen enthalten ist. Desgleichen kommt Eisen in allen natürlichen Nucleinsäuren vor und spielt dort eine offensichtlich wichtige, wenn auch noch nicht erkannte biologische Rolle.

Das Tabakmosaikvirus beispielsweise enthält nur etwa 1/100 Gew.-% Eisen. Wird jedoch diese winzige Eisenmenge entfernt, so ist das Virus seiner infektiösen Eigenschaften beraubt, und das RNS-Molekül zerfällt in kleinere Bruchstücke, wie durch Sedimentationsmessungen nachgewiesen werden konnte. Wird erneut Eisen zugesetzt, so wird die RNS regeneriert, und die infektiösen Eigenschaften des Virus werden wieder zurückgebildet<sup>[67]</sup>. Bevor man an die Erklärung der biologischen Rolle des Eisens denken kann, muß man die Art der chemischen Bindungen an die Nucleinsäuren kennen. Durch Vergleich der GR-Spek-

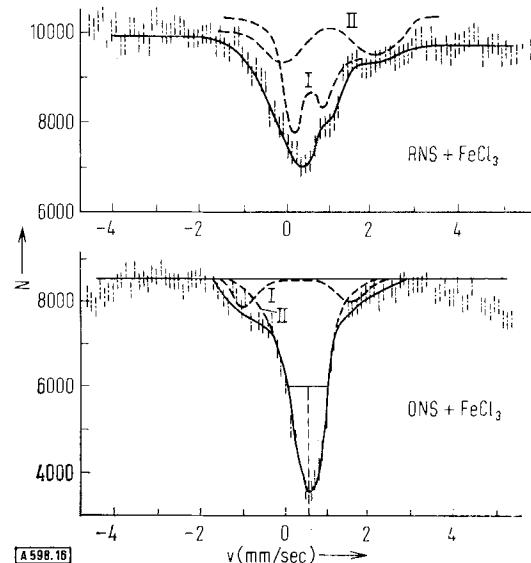


Abb. 16. Zur Gamma-Resonanzspektroskopie in der Biologie.

GR-Spektren von Eisen, das an RNS oder DNS gebunden ist. Im Fall der RNS ist die komplexe Struktur des Spektrums durch die beiden Wertigkeitsstufen des Eisens verursacht:  $\text{Fe}^{3+}$  (I) koordinativ am Ribose und  $\text{Fe}^{2+}$  (II) koordinativ am Ribose gebunden. Im Fall von DNS entsteht das Spektrum aus der Überlappung des Singulets des koordinativ an Desoxyribose gebundenen  $\text{Fe}^{3+}$  und des koordinativ an Basen gebundenen  $\text{Fe}^{3+}$ .

[66] U. Gonser u. R. W. Grant in: Mössbauer-Effekt Methodology, Vol. I, Plenum Press, New York 1965, p. 21.

[67] H. S. Loring, Y. Fujimoto u. L. F. Eng, Proc. nat. Acad. Sci. USA 45, 287 (1959).

[67a] A. J. Bearden, T. H. Moss, W. S. Caughey u. C. A. Beau-dreau, Proc. nat. Acad. Sci. USA 53, 1246 (1965).

tren von  $\text{FeCl}_3$  und seiner Komplexe mit stickstoffhaltigen Basen wie Guanin und Guanosin, mit den Zuckern Ribose und Desoxyribose und schließlich mit Nucleinsäuren wie RNS und DNS (Abb. 16a) wurde vor kurzem im Institut für Chemische Physik [68, 69] gezeigt, daß die Inkorporation von Eisen in RNS und DNS über koordinative Bindungen zwischen Fe(III)-Ionen und Zuckern erfolgt. Die Zuckerreste wirken als Elektronendonatoren im Fall der RNS und reduzieren Eisen zu Fe(II). Dagegen zeigen sie keine Donoreigenschaften im Fall der DNS. Es ist gut möglich, daß diese Ergebnisse zu neuen Aspekten der wichtigen Frage führen, worin der wesentliche biologische Unterschied von DNS und RNS nun eigentlich liege.

Vor kurzem wurde ein GR-Spektrum [70] eines lebenden Objekts aufgenommen, des wasserstoff-übertragenden Bakteriums *Hydrogenomonas Z-1*, das in  $^{57}\text{Fe}$ -angereicherter  $\text{FeCl}_3$ -haltiger Nährösung gezüchtet wurde. Dieses Spektrum weist auf die beiden hauptsächlichen Wertigkeitsstufen des Eisens hin, d.h. Fe(II) und Fe(III) kommen anscheinend im Cytochromsystem dieses Bakteriums vor.

Kürzlich wurde auch der Valenzzustand des Eisens im Zusammenhang mit der Fixierung von Stickstoff bei Azoto-Bakterien beobachtet und untersucht [71].

[68] R. A. Stukan, A. N. Il'ina, Ju. Š. Moškovskii u. V. I. Goldanskii, Biofizika 10, 343 (1965).

[69] Ju. Š. Moškovskii, A. N. Il'ina, R. A. Stukan u. V. I. Goldanskii, Biofizika 11, 524 (1966).

[70] Ju. Š. Moškovskii, E. F. Makarov, G. A. Zavarzin, I. Ja. Vedenina, S. S. Mardanjan u. V. I. Goldanskii, Biofizika 11, 357 (1966).

Eine interessante biomechanische Arbeit stammt von Hillman und Mitarbeitern [72]: Akustische Schwingungen bewegen das Trommelfell des Ohres, auf dem eine winzige  $^{57}\text{Co}$ -Quelle angebracht war ( $^{57}\text{Fe}$  diente als Absorber). Da die Schwingungsfrequenz (10<sup>3</sup> bis 10<sup>4</sup> Hz.) vorgegeben war und die Geschwindigkeit, mit der sich das Trommelfell bewegt (in der Größenordnung von 10<sup>-4</sup> cm/sec), aus der Doppler-Verschiebung der maximalen Absorption im GR-Spektrum bestimmt wurde, konnte die Schwingungsamplitude von einigen Ångström mit einer Genauigkeit von 1 bis 2 Å gemessen werden. Dieses Beispiel aus der Biomechanik ist nahe verwandt mit technischen Anwendungen des Mössbauer-Effekts zur Messung und Kontrolle etwa von Geschwindigkeiten, Verschiebungen und Beschleunigungen. Druckmessungen können auf der Grundlage der Abhängigkeit sowohl der chemischen Verschiebung als auch der Mössbauer-Effekt-Wahrscheinlichkeit von der Kompression des Stoffes durchgeführt werden. Änderungen der Besetzung der GR-Hyperfeinstruktur-Niveaus – wenn nämlich die Größe  $kT$  mit dem Energieunterschied der einzelnen Hyperfeinstrukturlinien ( $kT \lesssim 10^{-5}$  eV, d.h.  $T \lesssim 0,1^\circ\text{K}$ ) vergleichbar wird – gestatten sehr exakte Messungen extrem tiefer Temperaturen.

eingegangen am 4. August 1966,

ergänzt am 24. Juli 1967 [A 598]

Übersetzt von Prof. Dr. E. Fluck, Heidelberg

[71] Ju. Š. Moškovskii, I. D. Ivanov, R. A. Stukan, G. I. Matchakov, S. S. Mardanjan, Ju. M. Belov u. V. I. Goldanskii, Doklady Akad. Nauk SSR 174, 215 (1967).

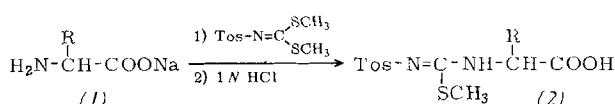
[72] P. Hillman, H. Schechter u. M. Rubinstein, Rev. mod. Physics 36, 360 (1964).

## ZUSCHRIFTEN

### *N-(Methylthio-*N'*-tosylformimidoyl)aminosäuren<sup>11)</sup>*

Von J. Gante<sup>1\*</sup>

Durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen der Natriumsalze der Aminosäuren (1a)–(1d) mit *S,S*-Dimethyl-*N*-tosyl-iminodithiocarbonat [2] (Molverhältnis 1:1) in siedendem Äthanol/Wasser (2:1) und anschließende Zugabe der äquivalenten Menge 1 n HCl erhält man die bisher unbekannten *N*-(Methylthio-*N'*-tosylformimidoyl)aminosäuren (2a)–(2d). Im Falle von (1d) (L-Glutaminsäure) wird das Dinatriumsalz umgesetzt.



Tos = *p*-Toluolsulfonyl

	R	Ausb. (%)	Fp (°C)	opt. Drehung
(2a)	–H	76	173–175	
(2b)	–CH <sub>3</sub>	61	135–136	
D,L-Form				
(2c)	–CH <sub>2</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	85	168–170	
D,L-Form				
(2d)	–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –COOH	64	151–153	$[\alpha]_D^{25} = -24,4^\circ$ (c = 1, Äthanol)
L-Form				

Die Verbindungen (2a)–(2d) sind farblose, kristalline, schwach sauer reagierende Substanzen, die sich in Äthanol gut, in Wasser nur wenig lösen. Aus einem Gemisch beider Lösungsmittel, aus dem sie zunächst häufig als Öle ausfallen, lassen sie sich gut umkristallisieren.

Sie sind der Aminolyse, Äthanolysen und Hydrolyse zugänglich. So setzt sich (2a) (als Natriumsalz) mit überschüssigem Benzylamin in siedendem Äthanol/Wasser (3:1) innerhalb von 8 Std. zu *N*-(*N*<sup>1</sup>-Benzyl-*N*<sup>2</sup>-tosyl-amidino)glycin (3) (Ausb. 41 %, Fp = 196–198 °C), mit überschüssigem Hy-

