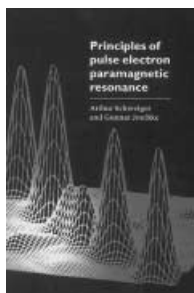


Neue Impulse

Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance. Von *Arthur Schweiger* und *Gunnar Jeschke*. Oxford University Press, Oxford 2001. 578 S., geb. 95.00 £.—ISBN 0-19-850634-1

Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance ist ein neues Lehrbuch zu einer der wichtigsten aktuellen Entwicklungen der elektronenparamagnetischen Resonanzspektroskopie (EPR), nämlich der gepulsten EPR. Die Entwicklung dieser Pulstechnik verlief deutlich langsamer als die der entsprechenden Technik in der NMR. Hierfür sind unter anderem die technischen Probleme verantwortlich, die sich aus den deutlich schnelleren



Relaxationszeiten der Elektronenspins im Vergleich zu denen der Kernspins und den größeren Linienbreiten in der EPR ergeben. Aufgrund von Verbesserungen in der Mikrowellen- und Spektrometertechnologie ist die gepulste EPR inzwischen soweit fortgeschritten, dass seit einigen Jahren auch EPR-Spektrometer mit Pulstechnik kommerziell erhältlich sind. Davor wurde gepulste EPR fast ausschließlich von Arbeitsgruppen betrieben, die sich der Weiterentwicklung dieser Technik in Theorie und Praxis verschrieben hatten. Nachdem in einer zunehmenden Anzahl von Anwendungen das Potential der Methode gezeigt wurde und die technischen Hindernisse ausgeräumt waren, wuchs

das Interesse einer breiteren Umgebung an diesen Spektroskopiemethoden. Es offenbarte sich jedoch ein Theoriedefizit: In den klassischen einschlägigen Lehrbüchern wird fast ausschließlich EPR mit kontinuierlicher Mikrowelleneinstrahlung („continuous wave“-EPR) beschrieben, die gepulste EPR dagegen nur am Rande erwähnt. Als Informationsquellen zur gepulsten EPR war man auf die Originalarbeiten, einige Übersichtsartikel und Sammlungen von Übersichtsartikeln und eine Monographie^[1] über „electron spin echo envelope modulation“ (ESEEM) angewiesen. Ein Lehrbuch zur gepulsten EPR suchte man vergebens. Diese Lücke soll das vorliegende Buch schließen.

Sein Ansatz ist neu, da im Unterschied zu den traditionellen EPR-Lehrbüchern die gepulsten Methoden im Mittelpunkt stehen. Die erste Hälfte des Buches ist den theoretischen Grundlagen der gepulsten EPR gewidmet. Durch eine konsequente Anwendung des Vektorbildes, eine klare Einführung in das Konzept der Phase und eine gründliche Diskussion der Frage, wie die Pulse die Magnetisierung der Probe im Laborachsen- und im rotierenden Koordinatensystem beeinflussen, wird dem Leser vor Augen geführt, wie eine Sequenz von Mikrowellenpulsen das Spinsystem beeinflusst. Erstmals wird in einem EPR-Lehrbuch der Produktoperator-Formalismus eingeführt. Die klare Beschreibung der den Gleichungen zugrunde liegenden Physik und die vielen Abbildungen, die oft zum ersten Mal in ein Lehrbuch aufgenommen sind, erleichtern das Verständnis. Auch die Auswahl der Abbildungen überzeugt, denn vielfach sind hier die didaktisch besten Abbildungen aus den Originalarbeiten wiedergegeben, und, wo nötig, durch eigene Simulationen ergänzt.

Keine Theorie ohne Praxis. Deshalb werden experimentelle und praktische Aspekte der behandelten Verfahren gründlich durchleuchtet, wobei auch mögliche Einschränkungen der Methoden diskutiert werden. Ein Beispiel ist die begrenzte Anregungsbandbreite der Pulse in der EPR. Durch die größere spektrale Breite der Linien in der EPR relativ zur NMR ist oft die vollständige

Anregung des Spektrums nicht möglich. Dies kann, je nach Experiment, unterschiedliche Konsequenzen haben, die hier beschrieben werden. Viele numerische Beispiele ermöglichen es, Gleichungen nachzuvollziehen oder nachzurechnen. Dies wird durch konsequente Verwendung von SI-Einheiten und eine Tabelle der verwendeten Konstanten und Symbole erleichtert.

Ein großer Teil der zweiten Hälfte des Buches ist der Bestimmung der Größe von Hyperfeinwechselwirkungen von Elektronen- und Kernspins gewidmet. Sie sind von Interesse, da Hyperfeinwechselwirkungen mit MO-Koeffizienten verknüpft sind und wesentliche Informationen über die elektronische Struktur geben können. So kann über die Hyperfeinwechselwirkung oft die Anzahl und die Art der Liganden eines Metallzentrums bestimmt werden. Ausgehend von der ESEEM-Technik wird das vorhandene Arsenal der hyperfeinselektiven Techniken diskutiert, u. a. eine Reihe von gepulsten Elektron-Kern-Doppelresonanzmethoden (ENDOR).

Neben diesen Methoden wird so ungefähr die ganze Bandbreite der aktuellen gepulsten EPR-Techniken vorgestellt, seien sie derzeit in Anwendung oder noch in der Entwicklung. Dieser Unterschied wird allerdings nicht immer deutlich. Elektron-Elektron-Doppelresonanz(ELDOR)-Techniken werden in Kapitel 13 beschrieben, wie auch die Nutationsspektroskopie. Auch hier erleichtert die kompakte, klare Darstellung das Verständnis erheblich.

In Kapitel 17 wird die Gretchenfrage der EPR diskutiert, nämlich welches die optimale Magnetfeld-Mikrowellenfrequenz-Kombination ist. Es wird gezeigt, dass die Wahl vom zu untersuchenden System und der Fragestellung abhängt, es mithin also die *beste* EPR-Frequenz nicht gibt, sicher aber die Notwendigkeit für Multifrequenz-Experimente. Letztendlich muss die Feldabhängigkeit aller Messparameter analysiert werden, inklusive der Feldabhängigkeit der Relaxationszeiten.

Gegen Ende des Buches finden sich einige Kapitel, z. B. Kapitel 16, in denen neuere Entwicklungen und diverse As-

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an die Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-69451 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland senden. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

pekte der gepulsten EPR behandelt werden. Angesichts der Heterogenität des Stoffes geht hier leider etwas vom didaktischen Charakter der übrigen Darstellung verloren. Im abschließenden Kapitel 18 wird ein systematischer Ansatz zur Bestimmung der elektronischen Struktur mithilfe der EPR gesucht – ein ehrgeiziges Ziel. Abschnitt 18.1 vermittelt, vielleicht eher unfreiwillig, die Problematik, wenn nicht die Unmöglichkeit dieses Versuches. Das ist auch nicht verwunderlich, denn die Aufgabe ist vergleichbar mit der, eine systematische Vorschrift zum Synthetisieren jeder denkbaren organischen Verbindung zu erstellen. Trotzdem ist das Kapitel eine wichtige Zusammenfassung, in der viele praktische Fragen der vorherigen Kapitel in neuem Licht betrachtet werden. Besonders dort, wo die Autoren wieder auf ihr Spezialgebiet zurückkommen und beschreiben, wie man die Anzahl und die Art der Kerne eines paramagnetischen Zentrums mittels Hyperfein-Spektroskopie bestimmen kann (Abschnitt 18.2.4) geben sie eine klare Anleitung mit Strategien zur Auswahl der jeweils optimalen Techniken.

Füllt das Buch die eingangs konstatierte Lücke in der EPR-Literatur? Die Antwort ist definitiv ja. Vermag das Buch aber die traditionellen EPR-Lehrbücher zu ersetzen? Das erscheint in zweierlei Hinsicht unwahrscheinlich. Erstens bieten Bücher wie die von Atherton^[2] und Weil, Bolton und Wertz^[3] unverzichtbare Informationen zu den Eigenschaften paramagnetischer Systeme wie organischer Radikale oder Übergangsmetallkomplexe^[3, 4], die im besprochenen Buch nicht zu finden sind. Zweitens ist die Theorie, gerade als Einstieg in die EPR, doch nicht so leicht zugänglich. Wir sind natürlich auf eine neue Generation von Studierenden gespannt, die, nach „einem Monat in einer Hütte in den Alpen“ (freie Übersetzung aus der Einleitung), mit einem praktischen Verständnis der gepulsten EPR zurückkehren, werden es uns aber vielleicht doch nicht verkneifen können, ihnen beispielsweise auch das Lehrbuch von Atherton mitzugeben.

[1] S. A. Dikanov, Y. D. Tsvetkov, *Electron Spin Echo Envelope Modulation (ESEEM) Spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, 1992.

[2] N. M. Atherton, *Electron Spin Resonance*, Ellis Horwood, New York, 1993.

[3] J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, J. Wiley, New York, 1994.

[4] J. R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, Oxford, 1990.

Martina Huber

Huygens Laboratory, MAT Group
Leiden University, Leiden (Niederlande)

Instruments and Experimentation in the History of Chemistry. Herausgegeben von *Frederic L. Holmes* und *Trevor H. Levere*. Aus der Serie „Dibner Institute Studies in the History of Science and Technology“. The MIT Press, Cambridge, MA 2000. XXI + 415 S., geb. 50.00 \$.— ISBN 0-262-08282-9

Obwohl die Chemie von den Anfängen der Alchemie bis in die heutige Zeit immer eine Wissenschaft war, die stark Experiment-orientiert ist, haben sich Historiker mehr mit der Entwicklung der Theorie beschäftigt als mit den Gerätschaften und experimentellen Techniken, die diese Theorie gefördert haben. Eine bemerkenswerte Ausnahme ist *The History and Preservation of Chemical Instrumentation* (John T. Stock und Mary Virginia Orna, veröffentlicht von D. Reidel, Dordrecht/Boston/Lancaster/Tokio, 1986), eine Sammlung von Referaten, die auf einem Symposium während dem 190. National Meeting der ACS im September 1985 in Chicago gehalten wurden. Eine sehr willkommene Erweiterung des Literaturangebots zu diesem spärlich behandelten Thema ist die aus 14 Beiträgen bestehende Sammlung, die 14 Wissenschaftshistoriker aus den USA (7 Autoren), Kanada (2), Frankreich (1) und Großbritannien (4) verfasst haben. Herausgegeben wurde dieses Werk von Frederic L. Holmes, Avalon-Professor und Vorsitzender der Section of the History of Medicine an der Yale University und Trevor H. Levere, Professor für Wissenschaftsgeschichte am Institute for the History and Philosophy of Science and Technology der University of Toronto.

Auf die anfänglichen Tätigkeiten der Alchemisten und praktischen Handwerker zurückgehend wurde die Definition

der Chemie durch die Gerätschaften und Apparaturen in den Laboratorien bestimmt, die der Untersuchung von in der Natur vorkommenden Stoffen und der Herstellung von Materialien dienen. Deshalb beschäftigten sich Geschichtsforscher der Chemie immer mit Aktivitäten, die mit physikalischen Instrumenten und chemischen Experimenten zusammenhingen. Aber dadurch, dass im Allgemeinen Themen wie Ursprung, Aufbau und Veränderungen einer Theorie, die Karriere von Chemikern oder Institute, an denen berühmte Chemiker arbeiteten, im Mittelpunkt des Interesses standen, wurde diese Beziehung in den Hintergrund gedrängt. Das Ziel des vorliegenden Buchs ist es, unser Interesse für chemische Geräte und Experimente zu wecken. Die Hauptthemen sind Dauerhaftigkeit und Wechsel, Genauigkeit, der Aufbau und die Veränderung von Apparaturen, die Verbreitung von chemischen Gerätschaften sowie die Verknüpfung von Disziplinen mithilfe dieser Instrumente.

Ein wichtiger Grund, warum chemische Geräte und Apparaturen in der Wissenschaftsgeschichte vernachlässigt wurden, ist das Fehlen von materiellen Beweisen, denn die meisten Geräte waren aus Glas oder Keramik gefertigt und somit zerbrechliche Gebrauchsartikel. Zudem sind sie in der Regel weder von besonderem Design noch schön und bieten im Gegensatz zu beispielsweise Astrolabien oder Mikroskopen Sammlern keine Anreize. Folglich ist das, was in nachgestellten Laboratorien und Museen an alten chemischen Gerätschaften zu sehen ist, weder umfassend noch repräsentativ. Beispielsweise blieben im Laboratorium eines so herausragenden und historisch bedeutenden Chemikers wie Lavoisier weniger als ein Prozent der ehemals ca. 6000 Glaswaren erhalten.

Das Buch ist chronologisch in drei Abschnitte eingeteilt. Im ersten Abschnitt, „The Practice of Alchemy“ (74 Seiten, 3 Kapitel), werden Materialien, bildhafte Symbole, schriftliche Aufzeichnungen und das Problem der Reproduzierbarkeit behandelt. Im Kapitel „The Archaeology of Chemistry“ (30 Seiten) berichtet Robert G. W. Anderson* (Ich habe die Namen der mit dem Dexter-Award in the History of Chemistry ausgezeichneten Personen mit „*“ mar-