



Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry

Die Entwicklung neuer Verbindungen mit wohldefinierten Eigenschaften, Funktionen und Reaktivitäten in der modernen Koordinationschemie basiert auf der Kenntnis des Wechselspiels von Molekülstruktur und Elektronenstruktur. Für die experimentelle Bestimmung der Elektronenstruktur in Übergangsmetallkomplexen steht den Koordinationschemikern ein Repertoire meist komplementärer Methoden wie Magnetismus, EPR, NMR, MCD, Schwingungs- und Photoelektronenspektroskopie sowie Absorptionsspektroskopie vom UV/Vis/NIR-Bereich für Anregung von Valenzelektronen bis hin zur Röntgenstrahlung für die Anregung kernnaher Elektronen zur Verfügung. Erfüllt der Atomkern des Übergangsmetallions zudem bestimmte Voraussetzungen, so ermöglicht die Mößbauer-Spektroskopie weitere tiefe Einblicke in die Elektronenstruktur. Aufgrund der günstigen Eigenschaften des ^{57}Fe -Kerns wurde die ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie in den letzten zwei Jahrzehnten vielfach für die Aufklärung der Elektronenstruktur von molekularen Materialien über biomimetische Katalysatoren bis hin zu Biomolekülen angewendet. Diese Entwicklung haben Philipp Gütlich und Alfred X. Trautwein, nun zusammen mit Eckhard Bill, zum Anlass genommen, ihren Klassiker *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry* aus dem Jahre 1978 neu aufzulegen. Allein die Verdopplung des Seitenumfangs von 280 auf 568 Seiten zeigt, dass es sich hierbei nicht nur um den Nachdruck des alten Buches handelt, sondern dass insbesondere die Entwicklung der letzten zwei Jahrzehnte mit ihren vielfältigen Anwendungen detailliert behandelt wird.

Nach einigen Grundprinzipien der rückstoßfreien Kernresonanzabsorption von γ -Strahlung (Mößbauer-Spektroskopie) wird ein stark erweiterter Überblick über experimentelle Aspekte vorgestellt, der insbesondere für den Anwender von hohem Wert ist. So wird zum einen der prinzipielle Aufbau eines Mößbauer-Spektrometers mit traditionellen Bauelementen beschrieben, zum anderen werden aber auch neue Entwicklungen, z. B. auf dem Gebiet der Detektoren, vorgestellt, die unter anderem auch auf Erfahrungen aus dem Bau eines Mößbauer-Spektrometers (MIMOS II) basieren, das speziell für Marslandungen konzipiert wurde.

Es folgt eine Vorstellung der drei wesentlichen Hyperfeinwechselwirkungen, die zu den klassischen Observablen der Mößbauer-Spektroskopie –

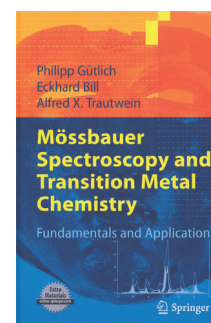
Isomerieverschiebung, Quadrupolaufspaltung und magnetischer Aufspaltung – führen. Dieser Beschreibung und Interpretation mit eher klassischen Modellen folgt ein Kapitel von Frank Neese und Taras Petrenko über die Methodik und den Erfolg der quantenchemischen Berechnung von Mößbauer-Parametern. Hierbei ist es gelungen, neben der Vorstellung der theoretischen Grundlagen ein tiefer gehendes Verständnis für die Interpretation von Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung als experimentelle Parameter zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Rahmen der MO-Theorie zu vermitteln.

Ebenfalls als neues Kapitel wurde die Beschreibung magnetischer Relaxationsphänomene in der Mößbauer-Spektroskopie von Steen Mørup aufgenommen. Neben den Relaxationsmechanismen und ihren Auswirkungen auf die Mößbauer-Spektren folgt eine Beschreibung der Anwendung in superparamagnetischen Proben. Hier wäre neben der Beschreibung von magnetischen Nanopartikeln die Erweiterung auf die molekularen Analoga, den Einzelmolekülmagneten, gewiss lohnenswert gewesen.

Neben dem ^{57}Fe -Kern können auch andere Übergangsmetallkerne Mößbauer-spektroskopisch untersucht werden. Grundlagen, Probleme und Anwendungen Mößbauer-spektroskopischer Untersuchungen dieser anderen Übergangsmetalle werden ausführlich in Kapitel 7 beschrieben. Hierbei wird deutlich, dass für Routinemessungen der ^{57}Fe -Kern weiterhin am besten geeignet ist, was sich unter anderem in der bei weitem größten Häufigkeit von Mößbauer-Messungen an ^{57}Fe -Kernen widerspiegelt.

Das folgende Kapitel „Some special applications“ gab es bereits in der ersten Auflage, jedoch hat sich der Inhalt komplett geändert. Während in der ersten Auflage eher Anwendungen in der Festkörperchemie im Vordergrund standen, werden nun drei große Anwendungsfelder vorgestellt, die die Forschungsinteressen der Autoren in den letzten 20 Jahren widerspiegeln. Die ersten beiden Abschnitte behandeln Spin-Gleichgewichte und Verbindungen mit ungewöhnlichen Spin- und formalen Oxidationszuständen. Der dritte Abschnitt beschreibt den Einsatz des speziell für Untersuchungen auf dem Mars in Rückstreu-Messgeometrie entwickelten Mößbauer-Spektrometers MIMOS II. Neben Details über diese Expeditionen werden auch die Ergebnisse der Messungen vorgestellt. So konnten auf dem Mars einige Eisenminerale identifiziert werden, für deren Bildung das Vorhandensein von Wasser als unausweichlich angesehen wird.

Das letzte Kapitel bietet einen Überblick über das sich neu entwickelnde Gebiet der Mößbauer-Spektroskopie mit Synchrotron-Strahlung. Bei der Kernvorwärtstreuung werden Mößbauer-Spek-



Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry
Fundamentals and Applications.
Herausgegeben von
Philipp Gütlich, Eckhard Bill
und Alfred X. Trautwein.
Springer, Berlin 2011. 620 S.,
geb., 203,25 €. — ISBN 978-
3540884279

tren in der Zeitdomäne erhalten, während bei der inelastischen Kernstreuung mit der Mößbauer-Absorption Schwingungen erzeugt oder vernichtet werden, wodurch elementspezifische Schwingungsmoden für den aktiven Kern bestimmt werden können. Dieses Kapitel hätte bestimmt von einer besseren Abstimmung mit dem Teil über inelastische Kernstreuung aus dem Kapitel von Frank Neese und Taras Petrenko profitiert.

Zusammenfassend ist das Buch von Güttlich, Bill und Trautwein eine hervorragende Kombination aus Grundlagen, Methodik und Anwendungen der Mößbauer-Spektroskopie in der Übergangsmetallchemie. Dieses Buch ist selbstverständlich ein Muss für jeden, der Mößbauer-Spektroskopie betreibt, aber auch für Koordinationschemiker, die sich mit der Elektronenstruktur von Übergangsmetallkomplexen beschäftigen. Einen besonderen Bonus des Buchs stellt eine beiliegende CD dar, die Kurzzusammenfassungen von Forschungsergebnissen vieler Arbeitsgruppen auf dem Gebiet der Mößbauer-Spektroskopie und weitere theoretische Methoden enthält. Darüber hinaus ist die 286 Folien beinhaltende Powerpoint-Datei einer Vorlesungsreihe zur Mößbauer-Spektroskopie von Philipp Güttlich hervorzuheben, da diese insbesondere für den Einsatz in der Lehre hervorragend geeignet ist.

Thorsten Glaser

Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
Universität Bielefeld

DOI: 10.1002/ange.201104962



Chemie über den Wolken ... und darunter

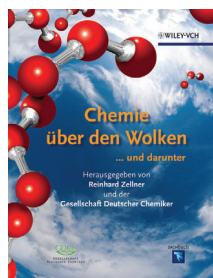
„Das offizielle Buch der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) zum Internationalen Jahr der Chemie 2011“ – das weckt hohe Erwartungen an ein Sachbuch, das sich zum Ziel gesetzt hat, die komplexen Zusammenhänge der Chemie der Atmosphären und deren Rolle für die Umwelt und das Klima kompetent und zugleich leicht verständlich zu präsentieren. Und um es gleich vorwegzunehmen, diesem Ziel ist der Herausgeber Reinhard Zellner mit seinen zahlreichen namhaften Coautoren recht nahe gekommen. Der Titel *Chemie über den Wolken ... und darunter* verzichtet wohl bewusst auf den Terminus „Atmosphärenchemie“. Denn im Vergleich zu dem 2007 in der *Chemie in unserer Zeit* er-

schienenen Themenheft „Chemie der Atmosphäre“, dessen Beiträge in etwas gekürzter Form den Kern des Buches ausmachen, gehen Zellner & Co. jetzt einen Schritt weiter. Einige ergänzende Kapitel, die nicht der engeren Atmosphärenchemie zuzurechnen sind, zeigen auf, wie stark unser tägliches Handeln als anthropogene Komponente einen Einfluss auf atmosphärische Prozesse hat.

Die Ausführungen beginnen mit einer allgemeinen Einleitung in die Funktion unserer Atmosphäre im System Erde. Ganz anders als in vielen Lehrbüchern zur Atmosphärenchemie gliedert sich der Rest des Textes nicht nach atmosphärischen Kompartimenten und Kreisprozessen sondern nach Stoffen und Stoffklassen. Deren Quellen, Senken und Bedeutung wird in unterschiedlichen Facetten beleuchtet. Gerade diese Gliederung ermöglicht es, bisher selten in Büchern zu findende Querbeziehungen herauszuarbeiten. So wird in den Abschnitten zu Kohlenstoffdioxid, Methan und Distickstoffmonoxid nicht nur deren Rolle als wichtige Treibhausgase diskutiert, sondern es folgen Exkurse zur Photosynthese und der Bedeutung des Methans für die Energieversorgung.

Besonders gelungen ist der von Haeckel und Suess verfasste kurze Beitrag zu natürlichen Gashydraten, der unterschiedliche Aspekte zu deren Vorkommen, potenziellen Ausbeutung und der damit verbundenen Gefahren und Chancen zur CO₂-Speicherung im Meeresboden („carbon capture and storage“, CCS) darstellt. Das Kapitel zeigt exemplarisch auf, wie eng die unterschiedlichen Geosphären miteinander verknüpft sind und dass nur eine globale, multidisziplinäre Betrachtungsweise vielen Fragestellungen im Zusammenhang mit Klima und Umwelt gerecht wird. Einem Kapitel zu Luftschadstoffen und photochemischen Smog folgt ein Abschnitt zur aktuell diskutierten Feinstaubproblematik. Auch die Bedeutung des Wassers, angefangen beim globalen Wasserkreislauf bis hin zur Mehrphasenchemie an Wassertropfchen wird ausführlich behandelt. Natürlich fehlt auch die Besprechung der Chemie des OH-Radikals nicht, das als „Waschmittel der Atmosphäre“ wirkt. Dieses umfangreiche Thema wird von Wahner, Hofzumahaus und Moortgat in der notwendigen, auf die wesentlichen Fakten reduzierten Weise sehr eingängig erläutert.

Der Abschnitt „Spurenstoffe im Visier“ gibt zunächst einen kurzen, für meinen Geschmack etwas zu sehr auf differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS) fokussierten Überblick über die vielfältigen experimentellen Verfahren zu erd- und luftgestützten optischen Nachweisverfahren für Spurengase, um dann mit einem eindrucksvoll bebilderten Kapitel zu Satellitenmessungen auf das abschließende Thema, das stratosphärische Ozonloch, hinzuleiten. Die Lektüre



Chemie über den Wolken
... und darunter

Herausgegeben von Reinhard Zellner und der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Wiley-VCH, Weinheim 2011. 238 S., geb., 29.90 €. — ISBN 978-3527326518