

**Einführung in die Theoretische Chemie.** Bd. 2: Die chemische Bindung. Von *W. Kutzelnigg*. Verlag Chemie, Weinheim 1978. XXXI, 594 S., 104 Abb., 31 Tab., Ln. DM 98.—.

Mit diesem Band unternimmt der Autor den Versuch, eine deduktive und einheitliche Theorie der chemischen Bindung vorzustellen. Dies ist, wie jeder mit dieser vielfältigen und komplexen Materie Vertraute zugeben wird, kein leichtes Unterfangen. Erschwerend kommt hinzu, daß der Autor auf eine möglichst vollständige Erfassung aller Erscheinungsformen molekularer Strukturen abzielt. Dieses schwierige Vorhaben ist geglückt.

In elf Kapiteln wird der Leser von der quantenmechanischen Beschreibung des Wasserstoffmoleküls und des Wasserstoffmoleküls über kovalente, polare und ionische zweiatomige Moleküle zur halbempirischen und empirischen Beschreibung mehratomiger Moleküle und ausgedehnter  $\pi$ -Elektronensysteme geführt. Elektronenmangelverbindungen – mit eingeschlossen die chemische Bindung in Metallen –, Elektronenüberschußverbindungen, Übergangsmetallkomplexe und zwischenmolekulare Kräfte werden in eigenen Kapiteln behandelt. Neben dem Rechnen mit komplexen Zahlen werden im Anhang die für den Chemiker wichtigen Begriffe der Gruppentheorie sowie die numerischen Methoden der ab-initio-Quantenchemie erklärt.

Ausgangspunkt und Voraussetzung für die Lektüre dieses Bandes sind die quantenmechanischen Grundlagen, wie sie im ersten Band<sup>[\*]</sup> vorgestellt wurden. Die stationäre Schrödinger-Gleichung für die Elektronenbewegung bildet den roten Faden, der durch das Buch leitet. In Hinblick auf den Umfang des Gesamtwerkes erscheint die Separation von Kern- und Elektronenbewegung (Born-Oppenheimer-Näherung) trotz ihrer fundamentalen Bedeutung für die Quantenchemie von Molekülen zu kurz behandelt. Das häufige Fehlen von Anknüpfungspunkten für die Molekülspektroskopie wird mancher als Mangel empfinden.

Breiten Raum nimmt eine Analyse der für die chemische Bindung maßgeblichen physikalischen Phänomene ein. Der Autor folgt dabei im wesentlichen den Gedanken von *Hellmann* und *Ruedenberg*. Ausführlich wird auch die Rolle der Elektronenkorrelation für das Zustandekommen stabiler Moleküle behandelt. Hier kann sich der Autor auf das reiche Erfahrungsmaterial stützen, das von ihm und seinen Mitarbeitern gesammelt wurde.

Wohlthuend hebt sich das Kapitel über quantenchemische Näherungsverfahren von den zahlreichen Monographien und Beiträgen zu Sammelbänden auf diesem Gebiet ab. Anstelle einer ermüdenden Aufzählung von Parametrisierungsvarianten wird der gelungene Versuch einer rigorosen Analyse der einzelnen Näherungen und der Voraussetzungen für ihre Gültigkeit präsentiert. Grundlage hierfür ist ein geeigneter Ausdruck für die molekulare Bindungsenergie.

Besonders hervorzuheben sind die Versuche des Autors, zahlreiche heuristische Begriffe aus der qualitativen Theorie der chemischen Bindung, welche einer quantenchemischen Grundlage entbehren, zu analysieren und wenn möglich auf eine besser fundierte Basis zu stellen. Man wird nahezu alle „Phänomene“, Effekte und Regeln behandelt finden, welche in der Theoretischen Chemie eine Rolle spielen oder spielten, z. B. Hyperkonjugation, d-Orbitalbeteiligung, Oktetaufweitung, die Walshschen Regeln und das Gillespiesche Modell.

In einem eigenen Abschnitt wird gezeigt, wie man durch Lokalisierung von MO-Wellenfunktionen Anschluß an die

Valenzstrichformeln des Chemikers finden kann. An einigen Stellen verläßt der Autor die konventionellen Vorstellungen zugunsten einer einheitlicheren Darstellung: Er überträgt, sehr sinnvoll, den Begriff der Hypervalenz auch auf Elektronenmangelverbindungen. Wasserstoffbrücken und Donor-Acceptor-Komplexe, häufig zu den zwischenmolekularen Wechselwirkungen gezählt, werden zusammen mit Polyhalogenidionen, Edelgasverbindungen und einigen anderen Molekülen in die Klasse der Elektronenüberschußverbindungen eingereiht.

Zusammenfassend kann man das vorliegende Werk als einen geglückten ersten Versuch werten, die vielen „Gesichter“ der chemischen Bindung unter einen einheitlichen, quantenchemisch fundierten Überbau zu stellen. Ob der Autor das selbst gestellte, zweifellos sehr hohe, wenn nicht gar unerreichbare Ziel einer deduktiven Theorie der chemischen Bindung erreicht hat, sei dahingestellt, denn auch dieses Buch kann die beim Übergang zu komplizierteren molekularen Strukturen unerläßlichen Sprünge in der Konsistenz von Beschreibungsweise und Argumentation nicht vermeiden. Nichtsdestoweniger bietet es eine ausgezeichnete Einführung in das gesamte Gebiet der stationären Quantenchemie von Elektronenzuständen in Molekülen. Es kann im Anschluß an den ersten Band Chemiestudenten der höheren Semester und interessierten Chemikern wärmstens empfohlen werden. Aber auch mancher Physiker wird dieses Buch mit großem Genuß lesen. Dem Hochschullehrer kann es eine Fundgrube von interessanten und für die Vorbereitung von Vorlesungen sehr nützlichen Einzelheiten sein.

Peter Schuster [NB 457]

**Structure Reports.** Herausgegeben von *J. Trotter* für die International Union of Crystallography. Bohn, Scheltema & Holtema, Utrecht. Vol. 40 B (Part 1 + 2) for 1974, Organic Section. Publ. 1976, 1227 S., geb. Hfl. 272.00; Vol. 41 A for 1975, Metals and Inorganic Section. Publ. 1977, 477 S., geb. Hfl. 127.50; 60-Year Structure Index 1913–1973. A. Metals and Inorganic Compounds. Publ. 1976, 229 S., geb. Hfl. 68.00; Supplement for 1974–1975. Publ. 1977, 47 S., geb. Hfl. 10.00; 60-Year Structure Index 1913–1973. B. Organic and Organometallic Compounds. Publ. 1976, 437 S., geb. Hfl. 161.50; Strukturbericht. Cumulative Index for Vol. 1–7 (1913–1939). Publ. 1976, 91 S., geb. Hfl. 42.50 (Preise für Abonnenten).

Röntgenographische Strukturbestimmungen erlauben die weitestgehenden Aussagen über die Struktur chemischer Verbindungen und werden mit der enormen Entwicklung automatischer Meßverfahren und eleganter Rechenmöglichkeiten in steigendem Maße angewendet. Damit steigt auch die Fülle der Ergebnisse, die aber von den zahlreichen potentiellen Nutznießern – Kristallographen, Chemikern, Biologen, Mineralogen, Physikern, Metallkundlern und anderen – nur bei einer sachgerechten Sammlung und Erschließung rationell ausgewertet werden kann.

Die International Union of Crystallography hat daher die 1931 von *P. P. Ewald* und *C. Hermann* begonnenen „Strukturberichte“ 1956 als „Structure Reports“ fortgesetzt; mit den vorliegenden Bänden gelang der Anschluß an die aktuelle Literatur, soweit dies mit einem traditionellen Referatewerk möglich ist.

Während zu Beginn der Reihe jede Arbeit von „strukturellem Interesse“ kritisch und ausführlich referiert wurde, hat sich inzwischen notgedrungen eine Reduktion auf den Kern

[\*] Vgl. Angew. Chem. 88, 420 (1976).

der strukturellen Aussage ergeben: Chemische Formel, Substanzname, Literaturzitat (mit Hinweis auf ältere Arbeiten), Elementarzelle, Raumgruppe, Meßbedingungen, Strukturbeschreibung (z. T. mit Bild), Atomabstände und Bindungswinkel (ausgewählte Werte), Atomkoordinaten (nur für einfachere Strukturen). Heute führt jeder Band die im angegebenen Jahr publizierten Strukturen auf, wenn sich die genannten Daten der Arbeit entnehmen lassen.

In den Bänden der Reihe A sind die Strukturen nach steigender Komplexität unter Beachtung chemischer Verwandtschaften (z. B. Legierungen, Sulfide, Oxide, Phosphate, Silicate) geordnet. In den Bänden der Reihe B ist eine Klasseneinteilung versucht worden (z. B. aliphatische Amine, N-Heterocyclen, Metallkomplexe (N-Ligand)). Strukturen, über die unvollständige Angaben vorliegen, sind tabellarisch zusammengefaßt.

Der Leser erhält einen anregenden Überblick, der Benutzer wird auf die Register zurückgreifen: Autoren-, Substanznamen- (rationelle und Mineral-Namen), Summenformel-Register. Da für die gezielte Struktursuche das Publikationsjahr zweitrangig ist, sind die neuen 60-Jahres-Register für die Besitzer aller Bände ein sehr bedeutsames Hilfsmittel. Eine Erhöhung des Nutzens ist durch klassifizierende Register versucht worden. Im Teil A ist das Register für einige Klassen nach der Summenformel und für andere nach dem Periodensystem geordnet. Außerdem enthält der Band ein alphabetisches Mineralnamenregister und ein Strukturtypenregister nach *Pearson* für die metallischen Stoffe. Teil B enthält neben dem üblichen Summenformelregister ein klassifizierendes Summenformelregister, das nach organisch-chemischen Klassen und nach Verbindungen der Übergangsmetalle sortiert ist. Da in den ersten Bänden der Reihe (Strukturbericht 1–7) auch weitergehende strukturelle Informationen erfaßt worden waren, sind diese Bände zusätzlich mit einem eigenen Sammelregister erschlossen. Es enthält insbesondere ein Sach- und Substanznamenregister, das die Originalregister nach Modernisierung und Übersetzung ins Englische zusammenfaßt.

Der Wert eines Referatewerkes muß sich an den Kriterien Vollständigkeit, Zuverlässigkeit, Vielseitigkeit des Zugriffs und Aktualität messen lassen. Während die Jahressbände gute Hilfsmittel sind und vielfach den mühsamen Weg zur Originalliteratur ersparen, sucht man in den wichtigen 60-Jahres-Registern vieles vergebens. Viele Summenformeln der Einzelregister sind untergegangen. In die klassifizierenden Register gehen die Verbindungen nur einmal ein, doch weiß man nicht wo. So findet man z. B. „Tricarbonyl (hexaethylborazine) chromium(0)“ bei Metall- $\pi$ -Komplexen (Arene), aber nicht bei Bor-Verbindungen. Im feiner klassifizierenden Register der anorganischen Verbindungen macht die uneinheitliche Nomenklatur das Suchen noch problematischer. So steht  $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$  nicht bei Indaten, wie z. B.  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ , sondern bei Cupraten als „Copper Indium Oxide“;  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  nicht bei Aluminaaten, wie z. B.  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , sondern bei Cupraten als „Copper(II) Aluminate“. Durch die einfachen, scheinbar naheliegenden Klasseneinteilungen (Nitrate, Telluride usw.) darf man sich nicht darüber hinwegtäuschen lassen, daß chemische Verwandtschaften nur unvollkommen wiedergegeben werden. Die Suche nach Verbindungen mit mehreren relevanten Komponenten erfordert große Sorgfalt. Man findet die Roussin'schen Verbindungen  $\text{CsFe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7(\text{H}_2\text{O})$  bei Sulfiden,  $\text{Fe}_4(\text{NO})_4\text{S}_4$  bei Nitrosylen und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2)$  im organischen Teil bei Metallkomplexen mit Schwefelligand.

Für die Suche nach Kristallstrukturen organischer und metallorganischer Verbindungen stehen bessere Register zur Verfügung; für Metalle und anorganische Verbindungen ist das vorliegende trotz aller Mängel z. Z. das vollständigste Nachschlagewerk. Besonders ist hier das fast 2000 Verbindungen enthaltende Strukturtypenregister (nach *Pearson*) zu nennen.

Daß sich das Problem der Erfassung und Erschließung großer Datenmengen auch auf neuen Wegen angehen läßt, zeigt das Werk „Molecular Structure and Dimensions“<sup>[\*]</sup>.

Günter Bergerhoff [NB 440a]

**Optoacoustic Spectroscopy and Detection.** Herausgegeben von Yoh-Han Pao. Academic Press, New York–London 1977. XI, 244 S., zahlr. Abb. und Tab., geb. \$ 19.00.

Die Optoakustische oder Photoakustische Spektroskopie gehört zu den modernsten Verfahren der Instrumentellen Analytik, obwohl das physikalische Phänomen, auf dem das Verfahren basiert, bereits 1880 von A. G. Bell publiziert worden ist. Es handelt sich dabei um eine Variante der klassischen Absorptionsspektroskopie im UV/sichtbaren und IR-Bereich, bei der ein Mikrophon als Detektor verwendet wird. Diese Kombination von Optik mit Akustik hat zur Bezeichnung Optoakustische oder Photoakustische Spektroskopie geführt. In der vorliegenden ersten Monographie über dieses neue Verfahren berichten neun Autoren, darunter die zu den Pionieren auf diesem Gebiet zählenden L. B. Kreuzer und A. Rosenzweig, in acht selbständigen und mit eigenen Literaturverzeichnissen versehenen Kapiteln über die physikalischen Grundlagen, das apparative Design und Anwendungsmöglichkeiten.

Nach einem einleitenden Kapitel über Signalerzeugung und Signaldetektion folgen Abschnitte über Energie-Transfer, apparative Grundlagen der optoakustischen Spektrometer, abstimmbare Lichtquellen im UV/sichtbaren und IR-Bereich sowie über die Optoakustische Spektroskopie von Gasen und festen Substanzen.

Die einzelnen Kapitel sind recht übersichtlich geschrieben und mit einer Fülle von Abbildungen versehen. Die Literaturübersicht dürfte wohl die vollständigste sein, die zur Zeit auf diesem Gebiet existiert. Das Buch kann jedem empfohlen werden, der sich für neue Verfahren der Instrumentellen Analytik interessiert und der auf dem Gebiet der angewandten Absorptions-Spektroskopie in Lehre und Forschung oder Anwendung tätig ist.

Egon Fahr [NB 438]

**Principles of Colloid and Surface Chemistry.** Von P. C. Hiemenz. Undergraduate Chemistry: A Series of Textbooks, Vol. 4. Marcel Dekker, New York–Basel. 1977. 1. Aufl., XI, 516 S., geb. SFr. 64.00.

Das vorliegende Buch behandelt in elf Kapiteln wichtige Aspekte des umfangreichen Gebietes der Kolloidchemie, wobei die physikalische Betrachtungsweise im Vordergrund steht.

Nach der Einführung wichtiger Meßgrößen, einer ausführlichen Behandlung von Viskosität, Sedimentation und Diffusion (wobei jeweils auch grundlegende mathematische Ableitungen nicht ausgelassen werden) und der Besprechung osmotischer Erscheinungen in den Kapiteln 1–4 wird in Kapitel 5 die Lichtstreuung theoretisch und an zahlreichen experimentellen Beispielen erläutert. Es schließen sich Kapitel über Oberflächentension und Adsorption aus der flüssigen Phase an, wobei folgerichtig von der Gibbs'schen Gleichung ausgegangen wird. Die Behandlung der Adsorption aus der Gasphase in Kapitel 8, die leider auf die Physisorption beschränkt ist – hier erfordert m. E. der sehr anspruchsvolle Titel des Buches ein zumindest knappes Eingehen auf das so wichtige Gebiet der Chemisorption –, stellt die Beschreibung von Adsorptionsisothermen in den Mittelpunkt. Kapitel 9 ist der Elektrochemie gewidmet (Elektrodenprozesse, Debye-Hückel- und Gouy-

[\*] Vgl. Angew. Chem. 90, 924 (1978).