

**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 gegückt.

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.

Wohltuend 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 spielen, z.B. Hyperkonjugation, d-Orbitalbeteiligung, OktettAufweitung, 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 gegückten 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., geh. 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 Referatwerk 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).