

Experimentelles

Die Lithiumnitridchloride wurden durch 48 h Tempern gepreßter Tabletten aus fein vermengten Li₃N-[4] und LiCl-Pulvern [Fluka AG] bei 450 °C unter N₂ hergestellt, die Lithiumnitridbromide und -iodide analog durch Tempern bei 300 °C oder durch 3 h Aufschmelzen der binären Verbindungen in Wolframgefäßen. Die Leitfähigkeiten wurden durch Wechselstrommessungen über den Frequenzbereich von 1 Hz bis 150 kHz bestimmt. Die Frequenzabhängigkeit konnte über Debyesche Ersatzschaltkreise analysiert werden. Die elektronischen Teilleitfähigkeiten wurden mit Gleich-

spannungen durch Blockieren des Ionenstroms mit Molybdänelektroden bestimmt.

Eingegangen am 26. September 1979 [Z 375]

- [1] H. Sattlegger, H. Hahn, Naturwissenschaften 51, 534 (1964); Z. Anorg. Allg. Chem. 379, 293 (1970).
- [2] P. Hartwig, W. Weppner, W. Wichelhaus, Mater. Res. Bull. 14, 493 (1979).
- [3] P. Hartwig, W. Weppner, W. Wichelhaus, A. Rabenau, Solid State Commun. 30, 601 (1979).
- [4] E. Schönherr, G. Müller, E. Winkler, J. Cryst. Growth 43, 469 (1978).
- [5] I. Barin, O. Knacke: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 1973, und I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski: Supplement 1977. Springer-Verlag, Berlin; Verlag Stahleisen, Düsseldorf.

NEUE BÜCHER

Strained Organic Molecules. Von A. Greenberg und J. F. Lieberman. Organic Chemistry. A Series of Monographs. Vol. 38. Academic Press, New York 1978. XI, 406 S., geb. \$ 41.50.

Wirklich, auf dieses Buch durfte man gespannt sein. Seit A. von Baeyer den Begriff „Spannung“ für Winkeldeformationen bezogen auf die tetraedrische Anordnung prägte, hat es keine Monographie über dieses Gebiet gegeben. Die Fülle des zusammengetragenen Materials ist überwältigend, die Vielzahl gespannter Verbindungen kaum übersehbar.

Entsprechend dem Anspruch der Autoren, ein Werk vorzulegen, das zwischen einem Lehrbuch für fortgeschrittene Studenten und einer Monographie über ein spezielles Gebiet angesiedelt ist, erwartet man eine klare Taxonomie gespannter Verbindungen unter thermodynamischen und kinetischen Gesichtspunkten, eine exemplarische Darlegung der Arten, Ursachen und chemischen Konsequenzen der Spannung.

Um es gleich zu sagen: Solchen Vorstellungen wird das Buch nicht gerecht. Thermodynamische und kinetische Stabilität werden beispielsweise erst im vorletzten Kapitel diskutiert, obwohl längst auf die Labilität mancher gespannter Verbindung eingegangen wurde. Stabilität und Instabilität werden im Lichte thermochemischer Konzepte diskutiert – und es ist klar, daß konformationell bedingte Enthalpieunterschiede ausgeklammert werden – aber man stutzt doch, wenn Methan 19 kcal/mol Spannung besitzen soll, allerdings mit Bezug auf die Dissoziationsenthalpie CH₄ → CH₃ + ·H. Das ungelöste Problem der mittleren Bindungsenthalpie einer C–H-Bindung wird dann auch mit dem Hinweis auf den Unterschied der Bindungsenergie (Dissoziationsenergie) in Methan und Toluol abgetan. Nicht alle Leser werden mit der Wahl solcher Bindungs- und Gruppeninkremente einverstanden sein, wenn dadurch Ethylen und Tetrafluorethylen zu gespannten Verbindungen werden. Andererseits muß man sich erst daran gewöhnen, die konjugative Destabilisierung antiaromatischer Annulene als Spannung zu deklarieren.

Die Reportage über Transformationen gespannter Carbocyclen unter dem Einfluß von Übergangsmetallen stößt zweifellos auf großes Interesse. Andere aktuelle Probleme, die unsere Bindungs- und Reaktivitätskonzepte insgesamt tangieren, werden nur angedeutet: Die in Lösung langsame Isomerisierung von Prisman ist zwar nach den Woodward-Hoffmann-Regeln eine verbotene Reaktion, die Substanz selbst ist aber explosiv; Cyclopropen besitzt eine kurze und damit stabile Doppelbindung, ist aber hoch gespannt und

reakтив als Dienophil; Einfluß von Fluorsubstituenten auf Stabilität und Labilität; Lithium als „spannungsvermindernder“ Substituent am C-Atom; Bedeutung der sterischen Hinderung für die Eigenschaften gespannter Verbindungen. Der Stellenwert quantenchemischer Resultate ist nicht immer klar erkennbar. Ein Satz wie „Calculational evidence supporting the intermediacy of“ (S. 287) dürfte kaum ungeteilte Zustimmung finden.

Eine zeitgemäße Abhandlung zum Thema „Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie“[*] ist dieses Buch kaum, aber es enthält, was der Titel verspricht: Ein umfangreiches Kataster gespannter und labiler organischer Verbindungen.

Reinhart Keese [NB 485]

Organic Liquids: Structure, Dynamics, and Chemical Properties. Herausgegeben von A. D. Buckingham, E. Lippert und S. Bratos. John Wiley & Sons, London 1978. 352 S., geb. £ 18.00.

Das vorliegende Buch enthält die 20 auf der gleichnamigen EuChem-Konferenz gehaltenen Vorträge. Diese befassen sich mit Methodik und Ergebnissen von Verfahren zum Studium der Flüssigkeiten (Streuversuche, Kurzzeitspektroskopie, andere dynamische Verfahren, Computersimulationen, dielektrische und thermodynamische Eigenschaften u. a.).

Das Buch gibt einen guten Überblick über die gegenwärtig modern werdende Flüssigkeitsforschung. Die Physikalische Chemie hatte bisher die für die meisten Chemiker wichtigste Phase, die Flüssigkeit, vernachlässigt. Chemiker mögen bedauern, daß sich nur wenige Arbeitsgruppen das Ziel gesetzt haben, ihnen Hilfen für die Praxis zu geben. Im vorliegenden Buch stehen derartige Ansätze außerdem im Hintergrund (Ausnahme: Aufsatz Reichardt über Lösungsmittelskalen). Viele Arbeitsgruppen konzentrieren ihre Aktivitäten auf das Studium komplizierter Verteilungsfunktionen der Flüssigkeiten, die den meisten Chemikern in der Praxis – gemessen am Arbeitsaufwand – nur relativ wenig nützen werden. Geiß wird niemand der Physikalischen Chemie das Recht absprechen, diese Forschungen um ihrer selbst willen zu betreiben. Man sollte aber nicht außer acht lassen, daß die Chemiker Näherungsmodelle der flüssigen Phase benötigen, mit denen sie arbeiten können.

W. A. P. Luck [NB 491]

[*] W. Hückel, Fortschr. Chem. Phys. Phys. Chem. 19 (4), 1 (1927).