

den beide isomeren Acetate in etwa gleichen Anteilen gebildet.

Eingegangen am 21. Oktober 1981,
in veränderter Fassung am 5. März 1982 [Z 69]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 922–928

[1] Übersichten: P. M. Henry: *Palladium Catalysed Oxidation of Hydrocarbons*, Academic Press, New York 1980; J. Tsuji: *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer, Berlin 1980.

[2] B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* 11 (1980) 453; theoretische Behandlung vgl. S. Sakaki, M. Nishikawa, A. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4062.
[3] A. Heumann, B. Waegell, *Nouv. J. Chim.* 1 (1977) 277; A. Heumann, M. Reglier, B. Waegell, *Angew. Chem.* 91 (1979) 924, 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 866, 867.
[6] a) B. M. Trost, *Tetrahedron* 33 (1977) 2615; B. M. Trost, T. R. Verhoeven, J. M. Fortunak, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2301; b) vgl. J. E. Backvall, R. E. Nordberg, E. E. Björkman, C. Moberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 943.

NEUE BÜCHER

An Introduction to Chemical Equilibrium and Kinetics. Von L. Meites. Pergamon Press, Oxford 1981, XIII, 549 S., geb. £ 8.95.

Das vorliegende Buch ist für die neuartige Chemie-Anfängerausbildung am Clarkson College of Technology verfaßt. Diese Ausbildung besteht im 1. Semester aus einer Vorlesung über Struktur und Bindung, im 2. Semester aus einer Vorlesung nach diesem Buch; beide werden von einem einjährigen „integrierten“ Praktikum begleitet. Das Buch ist in folgende Kapitel gegliedert: Chemische Thermodynamik und Gleichgewicht, Chemische Kinetik, Gleichgewichte von Nichtelektrolyten, Löslichkeit ionischer Verbindungen, Säure-Base-Gleichgewicht, Komplex-Reaktionen, Redox-Prozesse, Chemische Analytik und Stöchiometrie, Fällungen, Titrationskurven, Fehler bei Messungen, Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten, Potentiometrie, Spektroskopie. Von Inhalten klassischer chemischer Vorlesungen ist so gut wie nichts übrig geblieben.

Als Physikochemiker habe ich dieses Buch mit einem lachenden und einem weinenden Auge gelesen. Das lachende Auge: Noch zu meiner Assistentenzeit verkündete ein weltbekannter Organiker den Studenten: „Physikalische Chemie braucht ein Chemiker nicht“. Das weinende Auge: Im vorliegenden Text werden physikalisch-chemische Grundlagen als „black box“ eingeführt. Die Thermodynamik wird auf 23 Seiten behandelt, die Freie Energie auf einer einzigen Seite. Bereits bisher meinten Chemiestudenten, die chemischen Praktika nicht wegen physikochemischer Vorlesungen unterbrechen zu müssen – wenn sie Meites Buch ernstnehmen, dürfte sich dieser Trend noch verstärken. Ich kann mir nicht vorstellen, daß ein Studium in diesem oberflächlichen Stil zu wissenschaftlich kreativen Chemikern führt. Das Buch ist wohl mit dem sehr unterschiedlichen Niveau US-amerikanischer Hochschulen zu erklären, die nicht alle beabsichtigen, Forschungsnachwuchs auszubilden.

Das Buch kann empfohlen werden für Physikochemiker, um illustrative Beispiele zu suchen; für Dozenten von Fortgeschrittenen-Vorlesungen über Anorganische oder Organische Chemie, um Brücken zur Physikalischen Chemie zu bauen; für Studenten vor dem Diplomexamen, um Inhalte physikochemischer und anderer chemischer Vorlesungen zu integrieren.

Für Anfänger können wir das Buch nicht empfehlen. Wollte man Anfänger-Vorlesungen nach diesem Stil abhalten, müßte das Studium reformiert werden, so daß es mit der physikalisch-chemischen Ausbildung anfinke. Voraussetzung dafür wären aber erhebliche mathematische Kenntnisse, die bereits in Schulleistungskursen und/oder Vorseminestern erworben werden müßten. – Das Buch sollte uns alle anregen, über neue Wege der zukünftigen Chemikerausbildung nachzudenken.

W. A. P. Luck [NB 557]

Molecular Shapes – Theoretical Models of Inorganic Stereochemistry. Von J. K. Burdett. J. Wiley & Sons, Chichester 1980. X, 287 S., geb. £ 15.75.

Qualitativen, übergreifenden Konzepten zum theoretischen Verständnis und zur Systematisierung der Struktur und Stereochemie von Molekülen kommt neben der Weiterentwicklung „exakter“ quantenchemischer Rechenverfahren sicherlich gleichwertige Bedeutung zu. Die Woodward-Hoffmann-Regeln mit all ihren Folgen für die Entwicklung und gegenseitige Befruchtung von organischer und theoretischer Chemie legen hierfür ein beredtes Zeugnis ab.

Burdetts interessantes Büchlein sucht angesichts der explosionsartig wachsenden Zahl von Strukturbestimmungen und Strukturtypen dem Leser einen Überblick über die wichtigsten qualitativen und halbquantitativen theoretischen Konzepte zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse und der Stereochemie anorganischer und metallorganischer Moleküle zu vermitteln. Dabei wendet sich der Autor nicht an den Spezialisten, also den Theoretiker oder Strukturchemiker, für den das Buch als nützliche Zusammenschau dienen kann, sondern es ist von Intention und Inhalt her vor allem für den Experimentalchemiker, den Lehrenden und den fortgeschrittenen Studenten gedacht. Eingedenk der Notwendigkeit „einfacher“ Theorien auf der Grundlage qualitativer MO-Konzepte und gestützt auf möglichst methodenunabhängige störungstheoretische und symmetriebedingte Argumente gibt Burdett einen im Gesamteindruck gelungenen Überblick, ohne jedoch der Gefahr der Kritiklosigkeit gegenüber Anwendungsbreite und Aussagekraft der verschiedenen einfachen theoretischen Ansätze zu erliegen. Beim Leser wird nur wenig allgemeintheoretisches Grundwissen vorausgesetzt, der Stoff wird an vielfältigen Beispielen dargelegt.

Nach einer kurzen Einführung in die Grundlagen der Störungstheorie und der MO-Theorie (Besprechung einfacher MO-Näherungsverfahren) sowie des Angular-Overlap-Modells (das dem Autor besonders am Herzen liegt) werden im ersten Hauptteil des Buches (Kapitel 3–7) strukturtheoretische Modellvorstellungen für Hauptgruppenmoleküle AY_n abgehandelt. Nach der Besprechung des VSEPR-(Valence Shell Electron Pair Repulsion-)Modells und der vertrauten VB-Beschreibung von Molekülgeometrien mit gerichteten Hybridorbitalen werden stereochemische Aussagen auf der Basis qualitativer Einelektronen-MOs und von Walsh-Diagrammen entwickelt. Dieses Kapitel ist wohl bewußt relativ kurz gehalten, da sich im kürzlich erschienenen Buch von Gimarc eine sehr ausführliche Abhandlung dieser Thematik befindet. Nach einer recht ausführlichen und klaren Besprechung des Jahn-Teller-Effektes erster und zweiter Ordnung auf die Geometrie von Molekülen schließt sich ein Kapitel an, das anhand des Angular-Overlap-Modells mit der einfachen semiquantitativen Ableitung von Molekülstrukturen vertraut macht.

Kritische Wertungen von Bindungskonzepten bei Strukturisomerien, Kommentare zu σ -Bindungseffekten und sterischen Einflüssen sowie ein Blick auf einige Ergebnisse quantitativer MO-Berechnungen beschließen den Hauptgruppenteil des Buches. Der Autor wendet sich dann der Stereochemie von Übergangsmetallsystemen zu (Kapitel 8–13), zeigt die Grundlagen der Kristallfeldtheorie auf und benutzt zur Beschreibung der Übergangsmetall-Ligand-Wechselwirkungen und ihrer stereochemischen Konsequenzen wiederum die schon bei den Hauptgruppenmolekülen verwendeten methodischen Ansätze. Die Geometrie angeregter Zustände, σ - und π -Bindungseffekte in Übergangsmetallkomplexen sowie thermodynamische Eigenschaften werden MO-theoretisch interpretiert. Besonders lesenswert ist Kapitel 13, in dem mit leicht einsehbaren PMO-Analysen anhand der Ergebnisse quantitativer Berechnungen ein wesentlich detaillierteres Bild der Molekülorbitale von Übergangsmetallkomplexen oder von gängigen Metall-Ligand-Fragmenten entworfen wird, als es mit dem Angular-Overlap-Modell möglich ist. Aus der Form (Hybridisierung) und der Energie der Valenzorbitale werden dann Aussagen über Elektronenstruktur und Stereochemie abgeleitet.

Die beiden letzten Kapitel des Buches schließlich befassen sich mit der Struktur von Käfigverbindungen, Clustern und Festkörpern; die hier zitierten Befunde des Autors stellen eine Beziehung zu den an einfachen Molekülen abgeleiteten und angewendeten MO-theoretischen Vorstellungen her.

Burdetts Buch ist, abgesehen von den manchmal etwas klein geratenen Zeichnungen, leicht lesbar und ohne Ballast; der Aufbau ist klar, jedem Kapitel ist eine kurze Zusammenfassung und Absichtserklärung vorangestellt. Seinen Zweck, der im für sich allein schon lesenswerten Vorwort dargetan wird, nämlich zum qualitativen Verständnis molekularer Strukturen mit einfachen theoretischen Modellen beizutragen, kann es sicherlich erfüllen. Es wäre durchaus wünschenswert, wenn sich das handliche Buch, vielleicht sogar in einer deutschen Version, einen festen Platz in der Chemieausbildung erobern würde.

Peter Hofmann [NB 546]

Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 2. Herausgegeben von J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager und R. E. White. Plenum Press, New York 1981. XXII, 616 S., geb. \$ 57.50.

Das vorliegende Buch mit dem Untertitel „Electrochemical Processing“ ist der zweite Band des insgesamt vierbändigen Werkes^[*], der sich mit dem Problembereich Angewandte oder Technische Elektrochemie befaßt. Neunzehn Autoren versuchen in elf Kapiteln, die wichtigsten industriellen Prozesse zu beschreiben, die auf elektrochemischen Vorgängen beruhen. Die Beiträge im einzelnen sind:

1) Electrolytic Production of Hydrogen (104 S., 133 Ref.), von B. V. Tilak, P. W. T. Lu, J. E. Colman und S. Srinivasan; 2) Production of Chlorine (62 S., 118 Ref.), von D. L. Caldwell; 3) Inorganic Electrosynthesis (84 S., 371 Ref.), von N. Ibl und H. Vogt; 4) Electro-Organic Syntheses (49 S., 99 Ref.), von K. Köster und H. Wendt; 5) Electrometallurgy of Aluminium (25 S., 79 Ref.), von W. E. Haupin und W. B. Frank; 6) Electrolytic Refining and Winning of Metals (54 S., 77 Ref.), von V. A. Ettl und B. V. Tilak; 7) Electroplating (17 S., 34 Ref.), von C. J. Raub; 8) Electrochemical Machining (122 S., 370 Ref.), von J. P.

Hoare und M. A. LaBoda; 9) Theory of the Structure of Ionomeric Membranes (15 S., 15 Ref.), von A. J. Hopfinger und K. A. Mauritz; 10) Electrodeposition of Paint (33 S., 123 Ref.), von F. Beck, und 11) Mineral Flotation (25 S., 60 Ref.), von R. Woods.

Es ist ein weitgespanntes Feld, das von der Elektrosynthese anorganischer und organischer Stoffe bis hin zu speziellen Industrieprozessen mit elektrochemischer Grundlage wie z. B. der Mineralienflotierung reicht. Zu Recht werden den zur Zeit wichtigsten elektrochemischen Gewinnungsverfahren (von Chlor und von Aluminium) sowie der für die Zukunft wichtig erscheinenden Wasserstoffgewinnung eigene Kapitel gewidmet. Die Beiträge wurden von kompetenten Autoren verfaßt, und den Herausgebern muß bescheinigt werden, daß ihnen trotz der Vielzahl von Autoren und Beiträgen ein homogenes Werk gelungen ist. Die Kapitel beginnen fast ausnahmslos mit einer Einführung in die Problemstellung und in die wirtschaftliche Bedeutung des Prozesses, bringen einen kurzen Überblick über die thermodynamischen und kinetischen Aspekte und wenden sich dann den Lösungswegen in der Praxis zu.

Das Buch enthält eine Fülle von technischen Details, exakten Zahlenangaben und Referenzen, die es sicherlich zu einem nützlichen Nachschlagewerk für den Fachmann machen; andererseits ist es diese Fülle an technischen Details (z. B. Dimensionen von Anlagen), die den weniger Kundigen vom Wesentlichen ablenkt. Dem insgesamt gelungenen Werk kann man vielleicht einschränkend entgegenhalten, daß es die Chance ungenutzt ließ, den Bezug zu den fundamentalen elektrochemischen Fragestellungen bewußt herzustellen, sozusagen etwas stärker an Band 1 der Serie anzuknüpfen. Gelegenheiten gäbe es genug, man denke nur an die Kapitel über Metallgewinnung und -veredelung. Der Bezug zu entsprechenden Problemen in der Grundlagenforschung (z. B. Adsorption, Keimbildung, Überspannung, Unterpotentialabscheidung) würde sowohl dem Elektrochemiker aus dem Bereich der Grundlagenforschung als auch dem Studierenden die Augen geschärft haben für die Probleme der Technischen Elektrochemie. Nichtsdestoweniger gibt dieser Band auch dem nicht direkt Betroffenen einen interessanten Einblick in die elektrochemischen Fragestellungen.

Wie Band 1 besticht auch Band 2 durch seine hervorragende Ausstattung und sorgfältige Drucklegung. Die reichliche Verwendung von Photographien und graphischen Darstellungen hilft sehr bei der Verdeutlichung der praxisbezogenen Probleme. Auch dieser Band kann den einschlägigen Bibliotheken als Bereicherung der elektrochemischen Literatur sehr empfohlen werden.

Dieter M. Kolb [NB 558]

Neuerscheinungen

Die im folgenden angezeigten Bücher sind der Redaktion zugesandt worden. Nur für einen Teil dieser Werke können Rezensionen erscheinen, da die Seitenzahl, die für den Abdruck von Buchbesprechungen zur Verfügung steht, begrenzt ist. Alle aufgeführten Werke können über die Buchhandlung Chemie, Boschstraße 12, D-6940 Weinheim, bezogen werden.

Lexikon sicherheitstechnischer Begriffe in der Chemie. Von W. Berthold und U. Löffler. Verlag Chemie, Weinheim 1981. 170 S., geb. DM 54.00. – ISBN 3-527-25894-9

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 93 (1981) 840.