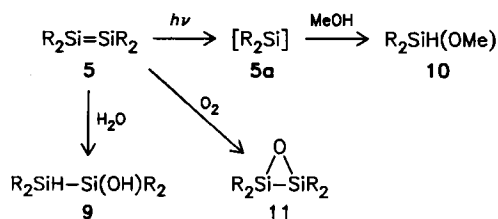


bei 80°C 20 min)<sup>[10]</sup>. Dagegen ist **5** unerwarteterweise gegen MeOH stabil; es bleibt unverändert, selbst wenn es in einer THF/MeOH-Lösung 24 h auf 80°C erhitzt wird. (Daher kann LiI mit MeOH entfernt werden.) Bei Bestrahlung allerdings (Hanovia-Mitteldrucklampe, Pyrexfilter, in MeOH/Methylcyclohexan) dissoziiert **5** sofort zu **5a**, das mit MeOH in 87% Ausbeute zu **10**<sup>[4]</sup> reagiert<sup>[11]</sup>. Einleiten von O<sub>2</sub> in eine Methylcyclohexanolösung von **5** ergibt in ca. 60–70% Ausbeute das Epoxid **11**<sup>[4]</sup> als Hauptprodukt<sup>[12]</sup>.



Da die Charakterisierung von **5** einen vorläufigen Abschluß erreicht hat, sind einige Anmerkungen und eine Zusammenfassung angebracht: 1. **5** ist das erste unter reduzierenden Bedingungen erhaltene Disilen. 2. Die Si<sub>2</sub>-Doppelbindung wird durch die Substituenten gut abgeschirmt, was sich in der Stabilität von **5** gegen MeOH manifestiert. 3. Anders als die Ge- und Sn-Analoga **1** bzw. **2** dissoziiert **5** in Lösung nicht nachweisbar. Dies beruht offensichtlich darauf, daß die thermodynamische Stabilität der Si<sub>2</sub>-Doppelbindung groß gegenüber der der formalen Ge<sub>2</sub>- und Sn<sub>2</sub>-Doppelbindungen ist<sup>[13]</sup>. Diese Stabilität sollte sich in der Länge der Si=Si-Bindung und in der Größe des Biegewinkels zeigen. Daher wird derzeit eine Röntgen-Strukturanalyse von **5** durchgeführt.

Eingegangen am 26. Februar 1987 [Z 2117]

- [1] Synthesen und Röntgen-Strukturanalysen von Disilenen: a) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science (Washington DC)* **214** (1981) 1343; b) M. J. Fink, M. J. Michalczuk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* **3** (1984) 793; c) S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1150; d) S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, *Organometallics* **2** (1983) 1464; e) S. Masamune, H. Tobita, S. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6524; f) S. Masamune, S. Murakami, J. T. Snow, H. Tobita, *Organometallics* **3** (1984) 333; g) S. Murakami, S. Collins, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 2131; h) H. Watanabe, T. Okawa, M. Kato, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 781; i) H. Matsamoto, A. Sakamoto, Y. Nagai, *ibid.* **1986**, 1768; Digermene: j) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268; k) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 480; l) T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1551; m) D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *ibid.* **1986**, 2387; n) S. Masamune, Y. Hanzawa, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6136; o) J. T. Snow, S. Murakami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 4191; Distannene: [l], [m] und p) S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6390.
- [2] Das <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **2** (149 MHz, [D<sub>14</sub>]Methylcyclohexan, Me<sub>4</sub>Sn als Standard) zeigt bei –90.7°C zwei Signale mit δ<sub>A</sub>=735 und δ<sub>B</sub>=750, jeweils mit einem Paar von Satelliten durch <sup>119</sup>Sn-<sup>117</sup>Sn-Kopplung [<sup>1</sup>J<sub>A</sub>(<sup>119</sup>Sn-<sup>117</sup>Sn)=3317, <sup>1</sup>J<sub>B</sub>(<sup>119</sup>Sn-<sup>117</sup>Sn)=1784 Hz]. Die relative Intensität der Satellitensignale beträgt jeweils ca. 3.5% [lp]. Daraus läßt sich folgern, daß **2** bei tiefen Temperaturen in Lösung zumindest teilweise dimer ist (L. R. Sita, S. Masamune, unveröffentlicht); vgl. [lj–m].
- [3] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **11** (1981) 591.
- [4] Eigenschaften der neuen Verbindungen: **7**: MS: *m/z* 333 (*M*<sup>+</sup>–15, 100%), 259, 73; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ=4.23 (t, *J*=4.2 Hz, 2H), 0.20 (s, 36H), –0.54 (t, *J*=4.2 Hz, 2H). – **8**: Fp=115–117°C; MS: *m/z* 584 (*M*<sup>+</sup>–16), 473 (100%), 385, 273, 129, 73; <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol): δ=1.07 (s, 2H), 0.37 (br. s, 36H). – **9**: Fp=189–191°C (Zers.); MS: *m/z* 710 (*M*<sup>+</sup>), 679, 347 (100%); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ=4.53 (br. s, 1H), 1.71 (s, 1H), 0.49 (s, 2H), 0.36 (s, 18H), 0.352 (s, 18H), 0.348 (s, 18H), 0.32

- (s, 18H), –0.07 (br. s, 2H). – **10**: MS: *m/z* 363 (*M*<sup>+</sup>–15), 73 (100%); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ=4.91 (t, *J*=3.5 Hz, 1H), 3.35 (s, 3H), 0.23 (s, 18H), 0.20 (s, 18H), –0.35 (d, *J*=3.5 Hz, 2H). – **11**: Fp=294–302°C; MS: *m/z* 708 (*M*<sup>+</sup>), 565, 347, 73 (100%); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ=0.38 (br. s, 72H), 0.13 (br. s, 2H), 0.06 (br. s, 2H).
- [5] a) A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **96** (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 302; b) M. Weidenbruch, A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.* **269** (1984) 231.
- [6] Vgl. die reduktive Cyclisierung von Dihalogenosilanen zu Cyclotrisilanen [1c, g–i, 5].
- [7] **7**, **8** und andere Verbindungen des Typs [(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub> zeigen nur ein Singulett für die MeSi-Gruppen.
- [8] **1** und **2** haben im Kristall S<sub>2</sub>-Symmetrie.
- [9] Die Energiedifferenz zwischen C<sub>2h</sub>- und D<sub>3h</sub>-Disilen ist klein: 2.6 (HF/6-31G\*), 0.3 (MP4SDTQ/6-31G\*/HF/6-31G\*) [a] B. T. Luke, J. A. Pople, M.-B. K. Jespersen, Y. Apeloig, M. Karni, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 270, 0.08 kcal/mol (HFR) [b] K. Ohta, E. R. Davidson, K. Morokuma, *ibid.* **107** (1985) 3466].
- [10] Vgl. das Verhalten von **3** gegen EtOH [ln]; siehe auch S. Collins, S. Murakami, J. T. Snow, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1281.
- [11] Photolyse anderer Disilene: S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7776.
- [12] Vgl. M. J. Michalczuk, R. West, J. Michl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1525.
- [13] Die berechnete Dissoziationsenergie für den Gasphasenprozeß H<sub>2</sub>E=EH<sub>2</sub>→2H<sub>2</sub>E: beträgt ca. 30 kcal/mol für E=Ge, ca. 20 kcal/mol für E=Sn [1m] und 54 kcal/mol [9b] oder 62 kcal/mol für E=Si (B. T. Luke, J. A. Pople, M.-B. K. Jespersen, Y. Apeloig, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 260 und [9a]).

## Supraleitung – ein chemisches Phänomen?\*

Von Arndt Simon\*

Die Grundlage der geltenden Theorie der Supraleitung von Bardeen, Cooper und Schrieffer<sup>[1]</sup> besteht in der Annahme einer Paarung von Elektronen (Cooper-Paare), die durch deren spezielle Wechselwirkung mit dem Gitter des Supraleiters zustande kommt. Die Überwindung der Coulomb-Abstoßung zwischen Elektronen erfolgt indirekt über Elektron-Phonon-Kopplung: Zwischen einem Ion im Kristall und einem passierenden Elektron kommt es kurzzeitig zu einer Wechselwirkung, die die Schwingungen des Ions ändert. Die Wechselwirkung dieses Ions mit einem zweiten Elektron in seiner Nähe kann letztlich zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen beiden Elektronen führen. Man spricht vom Austausch eines virtuellen Phonons zwischen den Elektronen. Der supraleitende Grundzustand entspricht Paaren von Elektronen mit entgegengesetztem Spin und im Betrag gleichem, jedoch im Vorzeichen entgegengesetztem Wellenvektor (+*k*<sub>↑</sub>, –*k*<sub>↓</sub>). Alle Paare haben die gleiche Energie. Eine Energielücke trennt den Grundzustand von angeregten Zuständen, so daß keine kontinuierliche Impulsänderung möglich ist.

Dieses abstrakte Bild wie auch die chemische Natur der „klassischen“ Supraleiter – in der Regel handelt es sich um intermetallische Phasen – machen es schwer, das Phänomen Supraleitung mit elektronischen Eigenschaften bestimmter Elemente und den für diese Elemente spezifischen Bindungseigenschaften zu verknüpfen, zumal auch die Aussage, daß die Elektronen des Cooper-Paares Tausende von Angström voneinander entfernt sein können, nicht zur Anschaulichkeit beiträgt. Mit der Entdeckung oxidischer Hochtemperatur-Supraleiter<sup>[2,3]</sup> eröffnen sich noch nicht absehbare Möglichkeiten der Anwendung, darüber hinaus für den Chemiker vielleicht auch erstmals anschauliche

[\*] Prof. Dr. A. Simon  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[\*\*] Teilweise vorgetragen auf der Int. Conf. Lanthanides Actinides (IGLA), Lissabon, S. bis 10. April 1987.

Zusammenhänge zwischen dem Phänomen Supraleitung und gewohnten Begriffen wie Oxidationszahl, Änderung der Koordination mit der Oxidationszahl etc.

$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  ( $x \approx 0.3$ ) 1 kristallisiert in der einfachen (verzernten) Perowskit-Struktur, d.h.  $(\text{Pb,Bi})\text{O}_6$ -Oktaeder sind allseitig über Spitzen verknüpft. Die Verbindung ist metallisch und wird bei  $T_c = 13\text{ K}$  supraleitend<sup>[2]</sup>. Bismut liegt in der ungewöhnlichen Oxidationsstufe +4 vor und hat die Tendenz, ein Elektron im Leitungsband zu delokalisieren ( $\text{Bi}^{5+} + e^-$ ) oder aber ein Elektron unter Bildung eines nichtbindenden Elektronenpaares zu lokalisieren ( $\text{Bi}^{3+}$ ). Reguläre Oktaeder bzw. tetragonale Pyramide sind gängige Koordinationspolyeder für  $\text{Bi}^{5+}$  bzw. das lone-pair-Ion  $\text{Bi}^{3+}$ .

Gitterschwingungen, die zu einer Deformation des Koordinationspolyeders um die Bi-Atome in 1 führen (longitudinale optische (LO) Phononen in Richtung einer der Hauptachsen), „schalten“ periodisch mit der charakteristischen Frequenz dieser Schwingung (vgl. Abb. 1) – korreliert für alle Atome des Kristalls – die Tendenz der Elektronen zur Lokalisierung ein (off-center-Position mit  $\text{Bi}^{3+}$ ;

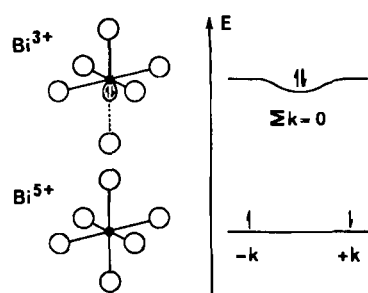


Abb. 1. Schematische Darstellung der Paarung von Elektronen durch Valenzwechsel der Bi-Atome in 1.

lone-pair mit antiparallelen Spins) und aus ( $\text{Bi}^{5+}$  im Oktaederzentrum; Delokalisierung des Elektronenpaares). Die Kopplung der Elektronen und Phononen entspricht in diesem Bild der oszillierenden Änderung der Oxidationsstufe am Bismut („Valenzfluktuation“) um zwei Einheiten. Die eingangs beschriebenen Charakteristika der Cooper-Paare wie antiparalleler Spin,  $+k\uparrow/-k\downarrow$ , Energiegleichheit, große Kohärenzlängen, ergeben sich aus der Tendenz der Leitungselektronen zur paarweisen Lokalisierung an den Bi-Atomen. Die O-Atome sind wesentlich an diesem Vorgang beteiligt. Die von Bilz et al.<sup>[4,5]</sup> hervorgehobene ungewöhnliche Zunahme der  $\text{O}^{2-}$ -Polarisierbarkeit mit zunehmender Entfernung des Kations, verstärkt durch Anisotropie- und Kovalenzeffekte, macht die starke Kopplung des elektronischen Zustandes der Kationen an die Schwingungen der O-Atome (und umgekehrt) plausibel.

In  $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}_4$  2 ( $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ) liegt Cu in der Oxidationsstufe +2.2 vor. Die Sprungtemperatur beträgt ca. 30 K<sup>[3]</sup> und steigt bei der Substitution des Ba durch Sr auf ca. 36 K an<sup>[6]</sup>. La, Ba und Sr stellen offensichtlich nur die richtige Elektronenbilanz und Metrik her. Wesentliches Strukturelement sind elongierte  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder ( $d^9$ , Jahn-Teller-verzerrt,  $4 \times 190$  und  $2 \times 240\text{ pm}$ ), die nach  $\text{CuO}_{4/2}\text{O}_2$  zu Schichten verknüpft sind<sup>[7]</sup>. In erster Näherung liegen Netze planar-quadratisch von O-Atomen umgebener Cu-Atome vor (Abb. 2 oben), deren Ankopplung an die angedeutete Quadrupol-Schwingungsmode zu einer Oszillation zwischen den Koordinationszahlen 4 und 2 (+2) führt. Die Deformation der planar-quadratischen Umgebung, wie sie auch für  $\text{Cu}^{3+}$  ( $d^8$ , delokalisiertes Elektronenpaar) charakteristisch ist, könnte wieder die

Tendenz zur Lokalisierung zweier Elektronen mit antiparallelem Spin ( $\text{Cu}^+$ ,  $d^{10}$ ) bewirken<sup>[4]</sup>.

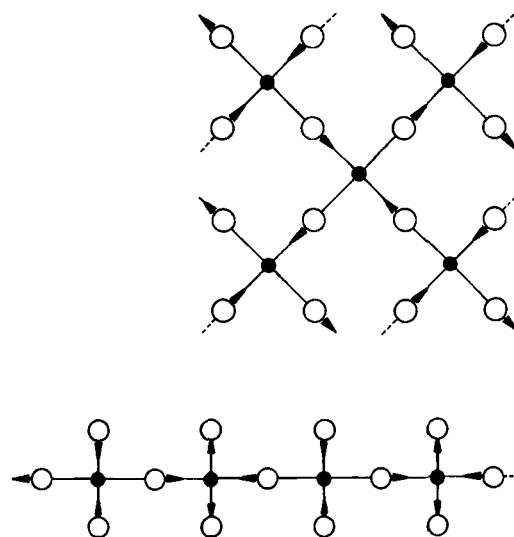


Abb. 2. Oben: Planar-quadratisch von O-Atomen umgebene Cu-Atome. Unten: Über O-Brücken verknüpfte  $\text{CuO}_2$ -Hanteln.

Für die Deutung der Supraleitung in 2 sprechen die Ergebnisse von Untersuchungen an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $x \approx 0.1$ ) 3, einem Oxid, das Cu in einer mittleren Oxidationsstufe von +2.27 enthält und die bislang höchsten (publizierten) Sprungtemperaturen ( $T_c \approx 93\text{ K}$ ) zeigt<sup>[8]</sup>. Neutronenbeugung an Pulvern von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$  ergab eine orthorhombische Struktur<sup>[9,10]</sup>, in der eine Sorte der Cu-Atome ( $\text{Cu}_2$ ) leicht gewellte und orthorhombisch deformierte (die Y-Atome einschließende) Netze (Abb. 2 oben) bildet. Diese Cu-Atome sollten nicht die wesentlichen Träger der Supraleitung sein, zumal die Substitution von Y durch magnetische 4f-Elemente die Supraleitung nicht zerstört. Dagegen bilden die Cu-Atome der anderen Sorte ( $\text{Cu}_1$ ) parallele ebene Bänder (Abb. 2 unten), die sich mit  $\text{CuO}_2$ -Hanteln ( $d_{\text{Cu-O}} = 183\text{ pm}$ ) beschreiben lassen, die über O-Brücken ( $194\text{ pm}$ ) verknüpft sind. In diesen Bändern besteht bereits statisch eine Deformation der quadratischen Umgebung der Cu-Atome; dies führt, anders als bei 2, zu einer verstärkten Tendenz zur Lokalisierung eines Elektronenpaares unter Bildung von  $\text{Cu}^+$  in der  $\text{CuO}_2$ -Hantel. Mit der angedeuteten Zonenrandmode kann diese Tendenz um jede Atomposition periodisch verstärkt und abgeschwächt werden. Natürlich ist die vereinfachte Betrachtung mit einem Ionenbild eine grobe Näherung; die Kovalenz der Cu-O-Bindung und ihre dynamische Veränderung ist von entscheidender Bedeutung.

Das skizzierte Bild einer paarweise attraktiven Wechselwirkung der Elektronen an der Fermi-Kante hat scheinbar enge Bezüge zum Modell der Peierls-Instabilität sowie vor allem zum Modell des „Bipolarons“<sup>[13,14]</sup>. Allerdings werden in letzterem lediglich unspezifische lokale Gitterverzerrungen für die einsetzende Paarung von Elektronen verantwortlich gemacht. Hier soll dagegen auf spezifische Bindungseigenschaften einzelner Elemente hingewiesen

[4] Aufschlußreich sind in diesem Zusammenhang die Strukturen von  $\text{KCuO}_2$  [11] und  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  [12]: In  $\text{KCuO}_2$  ist  $\text{Cu}^{3+}$  quadratisch ( $4 \times 184\text{ pm}$ ) koordiniert. Anders als bei 3 sind die Quadrate jedoch über Kanten zu Bändern verknüpft. Dagegen liegen in  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  (verknüpfte)  $\text{CuO}_2$ -Hanteln ( $2 \times 184\text{ pm}$ ) vor.

werden, die die Bildung „itineranter“ Elektronenpaare aus der Chemie dieser Elemente verstehen lassen.

Eingegangen am 21. April 1987 [Z 2216]

- [1] W. Buckel: *Supraleitung, Grundlagen und Anwendung*, Physik Verlag, Weinheim 1977.
- [2] A. W. Sleight, J. L. Gillson, P. E. Bierstedt: *Solid State Commun.* 17 (1975) 27.
- [3] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* 64 (1986) 189.
- [4] R. Migoni, H. Bilz, D. Bäuerle, *Phys. Rev. Lett.* 37 (1976) 1155.
- [5] A. Bussmann, H. Bilz, R. Roenspiess, K. Schwarz, *Ferroelectrics* 25 (1980) 343.

- [6] R. J. Cava, R. B. von Dover, B. Batlogg, E. A. Rietman, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 408.
- [7] J. B. Goodenough, G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.* 8 (1973) 325.
- [8] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 908.
- [9] M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone II, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, J. D. Grace, *Appl. Phys. Lett.*, im Druck.
- [10] J. E. Greedan, A. O'Reilly, C. V. Stager, *Phys. Rev. Lett.*, im Druck.
- [11] K. Hestermann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 367 (1969) 249.
- [12] C. L. Teske, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 379 (1970) 113.
- [13] B. K. Chakraverty, *J. Phys. (Paris)* 42 (1981) 1351.
- [14] T. M. Rice, L. Sneddon, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 689.

## NEUE BÜCHER

**Holleman-Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie.** Begründet von A. F. Holleman, fortgesetzt von E. Wiberg. 91.–100. verbesserte und stark erweiterte Auflage von N. Wiberg. Walter de Gruyter, Berlin 1985. XXI, 1451 S., geb. DM 120.00. – ISBN 3-11-007511-3

Im Jahre 1900 konzipierte A. F. Holleman in Holland seine Lehrbücher über Anorganische und Organische Chemie. Sie fanden im deutschen Sprachraum weite Verbreitung. Als Holleman sich 1930 zurückzog, waren in 18 Ausgaben allein 20 Auflagen des Werkes über Anorganische Chemie erschienen. E. H. Büchner führte das Werk weiter. Aber es kam gegen die modernen Standardlehrbücher jener Zeit, den „Hofmann“ und den „Remy“, nicht mehr an. Nur noch eine weitere Ausgabe erschien 1937. Egon Wiberg übernahm nun die Herausgabe des „Holleman“ und gestaltete ihn völlig um. Das neue Werk (20. Ausgabe 1943) wurde von Hochschullehrern und Studenten dank seiner Klarheit, Systematik und Übersichtlichkeit begeistert aufgenommen. Als „Holleman-Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie“ erlebte es bis zum Tode Egon Wibergs 13 Ausgaben (20.–32.) in rund 70 Auflagen.

Neun Jahre später liegt nunmehr die 33. Ausgabe des Werkes aus dem Jahre 1985 (91.–100. Auflage) vor. Nils Wiberg hat sich als Autor weitgehend an die bewährte Konzeption seines Vaters gehalten, dennoch ist in großen Teilen ein neues Werk entstanden. Es umfaßt fast 1500 gegenüber den 500 Seiten des „Holleman“ vor 50 Jahren, und die Information einer einzigen Seite ist mit durchschnittlich 4200 gegenüber damals 2500 Schriftzeichen nahezu verdoppelt. Grund genug für die heutigen Studenten, das Werk seines Umfangs wegen für Prüfungsvorbereitungen zu fürchten.

Die im „alten Wiberg“ trotz aller strengen Systematik zu Beginn noch der Vorlesung über Experimentalchemie folgende Konzeption (Kapitel IV: Das Wasser und seine Bestandteile; V: Die Luft und ihre Bestandteile) wurde im „neuen“ endgültig aufgegeben: Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff sind dort beschrieben, wo sie ihrem Platz im Periodensystem zufolge hingehören, und diese Beschreibung kann nun auch den fortgeschrittenen Anorganiker befriedigen. Fast alle Seiten der 32. wurden für die 33. Ausgabe überarbeitet, gestrafft, selbst wenn der Text weitgehend übernommen wurde. Alle Größen wurden in SI-Einheiten umgerechnet. Einige besonders gelungene Kapitel entspringen einer engen Zusammenarbeit mit Fachkollegen der betreffenden Gebiete (B, P, S, SN, Silikate). Im Vor-

wort werden allein 350 Stichworte aufgeführt, bei denen der Inhalt der 32. Ausgabe geändert, ergänzt oder erweitert wurde. Immer wieder stößt man auf interessante und wichtige Bereiche, von denen man zuvor nichts erfahren hatte. Es ist kaum faßbar, wie ein einzelner eine solche Fülle an Stoff aufnehmen, verarbeiten und dann mitteilen kann.

Der eigentlichen Anorganischen Chemie sind aber nur 900 Seiten des Lehrbuchs gewidmet. Zieht man die rund 150 Registerseiten ab, bleibt ein Drittel für Themen, die genau genommen in den Bereich der „Allgemeinen“ und der Physikalischen Chemie, ja der Physik einschließlich der Kernphysik gehören, auch wenn viele Phänomene an anorganischen Verbindungen erläutert werden. Ein Titel „Lehrbuch der Anorganischen Chemie und ihres Umfeldes“ wäre den beschriebenen Sachverhalten angemessener. So gern man die Kapitel über „Chemische Reaktionen III“ (S. 339–371) oder „Natürliche und künstliche Elementumwandlung“ (S. 1217–1264) in ihrer übersichtlichen und gestrafften Darstellung auch liest – hätte man diesen Raum nicht für die anorganischen Verbindungen verwenden sollen, die etwas lieblos in Fußnoten verbannt wurden, und auf die einschlägigen Lehrbücher der Physikalischen Chemie und der Physik hinweisen können?

Kam der „Holleman“ in den ersten 30 Jahren spätestens alle zwei Jahre neu heraus, so muß man in letzter Zeit auf eine Neufassung vier, sieben, ja fast zehn Jahre warten. Offensichtlich dauert es so lange, bis die (zu ?) hohen Auflagen (z. B. 57.–70., 81.–90.) der vorausgegangenen Ausgabe verkauft sind. Eine ganze Generation von Studienanfängern erfährt damit kaum etwas von den Neuentdeckungen ihres Jahrzehnts. Wer im Jahre 1992 ein Buch der vorliegenden 91.–100. Auflage (mit dem Kenntnisstand von 1984) ersteht, gleicht einem Automobilkäufer, der sich 1986 ein funkelneues 1977er-Modell zulegt. Es ist verständlich, daß ein so umfangreiches Werk wie der „Holleman-Wiberg“ nicht alle zwei Jahre neu gesetzt werden kann. Wie aber wäre es, wenn etwa die 92., dann die 93. Auflage jeweils (usw.) einen Anhang von 10, 15 Seiten erhielten, in dem die Fehler aus der 91. Auflage korrigiert und die Neuentdeckungen der letzten Jahre berücksichtigt werden könnten?

Leider werden durch das heutige Herausgabeverfahren Fehler unnötig lange mitgeschleppt: Einige, die beim eher flüchtigen Lesen auffielen: Setzfehler wie Lignandenfeld (S. VIII), Enjen statt Eujen (S. 735), Mühlheim statt Mülheim (S. 1324), Caynamid statt Cyanamid (S. 726), elber