

## Zurück zur Benzolstruktur

Von R. Janoschek\*

In einer Zuschrift mit dem Titel „Zur Struktur von Benzol“ zeigte Ermer<sup>[1]</sup> kürzlich auf eindrucksvolle Weise, daß die zur Zeit umstrittenen Eigenschaften von Benzol bis zurück zu bisher sicher geglaubten Fundamenten, wie etwa der  $D_{6h}$ -Symmetrie der Struktur, reichen. Insbesondere, so wird argumentiert, kann bisher weder aufgrund von experimentellen noch von theoretischen Kenntnissen eine Struktur mit CC-Bindungsalternanz ( $D_{3h}$ -Symmetrie) mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Das Wort „Zurück“ in der Überschrift soll aber noch in einem anderen Sinn verstanden werden – und das sei als Ergänzung zu Ermers Zuschrift gedacht. Offensichtlich kehren gewisse Themen im Rhythmus des Generationenwechsels und dem damit verbundenen Auf und Ab des Bewußtseins turnusmäßig wieder. Denn um die Mitte der sechziger Jahre war es Rogowski<sup>[2]</sup>, dessen Aufsätze und Vorträge um das  $D_{6h}$ - $D_{3h}$ -Problem zu heftigen Debatten führten, obgleich die entsprechenden Elektronenbeugungsexperimente stets als falsch oder mindestens falsch gedeutet bezeichnet wurden. Auch Rogowski rief damals die Quantenchemie zu Hilfe. Entsprechende Rechnungen wurden auch durchgeführt und publiziert<sup>[3]</sup>. Eine  $D_{3h}$ -Struktur konnte zwar nicht gefunden werden, aber der geringe und glatte Energieanstieg von  $D_{6h}$  (1.39/1.39 Å) nach  $D_{3h}$  (1.35/1.43 Å) von nur 4.6 kcal mol<sup>-1</sup> war bemerkenswert.

Der neuerliche Ruf nach quantenchemischen Rechnungen zur Klärung der Benzolstruktur kommt nicht ganz zu

Unrecht, denn solche Rechnungen können heute mit größerer Genauigkeit durchgeführt werden als vor 20 Jahren. Die gewünschten Rechnungen wurden wie folgt angelegt: Ausgehend von der optimierten  $D_{6h}$ -Struktur wurden Geometrien mit CC-Bindungsalternanz dadurch erzeugt, daß eine gewählte Länge der drei kurzen CC-Bindungen jeweils vorgegeben wurde und alle anderen Geometrieparameter optimiert wurden. Auf diese Weise erhält man den optimalen Energieverlauf für eine Verzerrung von  $D_{6h}$  zu  $D_{3h}$ , der für die Fragestellung aufschlußreicher ist als die Berechnung des vollständigen Satzes harmonischer Kraftkonstanten<sup>[4]</sup>, im besonderen der der  $B_{2u}$ -Schwingung, der eine  $D_{6h}$ -Struktur eindeutig nachweist, aber eine  $D_{3h}$ -Struktur nicht ausschließen kann.

$C=C_{\text{kurz}}(\text{gewählt})$ [Å]	1.383	1.370	1.340	1.325
$C=C_{\text{lang}}(\text{optim.})$ [Å]	1.383	1.388	1.402	1.409
$\Delta E$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	0.0	0.2	2.4	4.5

Die ab-initio-Rechnungen, die auf SCF-Niveau mit der 3-21G\*-Basis (spd) durchgeführt wurden, geben erneut keinen Hinweis auf ein Energieminimum, das einer  $D_{3h}$ -Symmetrie entspräche. Verwendet man für Benzol in  $D_{3h}$ -Symmetrie den CC-Abstand von Ethylen (1.339 Å) und den C–C-Abstand von Butadien (1.483 Å), so begeht man hinsichtlich  $D_{6h}$  (1.396 Å) einen energetisch nur geringen Fehler von 8 kcal mol<sup>-1</sup>.

[\*] Prof. Dr. R. Janoschek  
Institut für Theoretische Chemie der Universität  
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)

[1] O. Ermer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 782.

[2] F. Rogowski, *Dtsch. Apoth.-Ztg.* 105 (1965) 1334; U. Krüger, F. Rogowski, *Z. Naturforsch. B* 19 (1964) 1157.

[3] R. Janoschek, H. Preuß, G. Diercksen, *Int. J. Quantum Chem.* 1 S (1967) 209.

[4] P. Pulay, G. Fogarasi, J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 3999.

## NEUE BÜCHER

**The Chemistry of the Actinide Elements.** 2. Auflage. Herausgegeben von J. J. Katz, G. T. Seaborg und L. R. Morss. Chapman and Hall, London 1986. Bd. 1: XII, S. 1-886, geb. Bd. 2: XII, S. 887-1674, geb. Preis je Band: £ 95.00. – ISBN 0-412-10550-0 bzw. 0-412-27370-5

Die „erste Auflage“ des vorliegenden zweibändigen Werks datiert noch aus der Pionierzeit der Transuransforschung (1957) als das bis heute mit Abstand bekannteste Lehrbuch der Chemie der Actinoide; als Autoren zeichneten damals nur J. J. Katz und G. T. Seaborg. Während vor 30 Jahren nicht nur das Schlüsselement der eigentlichen Actinoide (im Sinne von Seaborgs längst etablierter Actinoiden-Hypothese) fehlte, sondern auch die Existenz seines Vorgängers Nobelium noch nicht endgültig bestätigt war, sind bis heute außer No und Lr auch die Transactinoide mit den Ordnungszahlen 104 bis 110 künstlich hergestellt worden. Die Neuauflage bezieht trotz des unveränderten Titels außer den 15 Elementen Ac-Lr auch alle Translawrencium-Elemente mit ein.

Ohne Behandlung der Elemente Ac, Th, Pa und U (die im vorliegenden Werk zusammen 430 Seiten beanspru-

chen) war es noch 1971 C. Keller gelungen, die *Chemie der Transurane* in einem Band (675 Seiten) darzustellen. Fortschritte auf fast allen Teilgebieten der Actinoidenchemie haben zur Umgestaltung des alten Katz/Seaborg (506 Seiten) in eine wohlgeordnete Sammlung von 24 Kapiteln aus der Feder von insgesamt 33 namhaften Fachleuten aus den USA und Westeuropa geführt; einer der vier Europäer ist der im Oktober 1986 verstorbene Münchener F. Weigel.

Die sehr sinnvolle Zweiteilung in die systematische Beschreibung der einzelnen Elemente (Teil I) und die Behandlung ausgewählter Eigenschaften oder Verbindungsklassen aller Actinoide (Teil II) folgt dem Aufbau des Buches von Keller und der – im Ansatz schon entsprechend konzipierten – 1. Auflage. Die drei Herausgeber verfaßten außer der historisch orientierten Einleitung (Kapitel 1, 11 Seiten) und anderen Beiträgen auch das besonders vielseitige Kapitel 14 (summary and comparative aspects of the actinides, 74 Seiten), das als Einführung für Teil II gedacht ist und kurze Abschnitte über so unterschiedliche Themen wie natürlich vorkommende Transurane, Supraleitung, Oxidationsstufen, Organometallverbindungen, Kernreak-

tor-Abfälle, biologische Wirkungen und Toxikologie von Actinoidverbindungen enthält. Interessierten Nichtspezialisten dürfte gerade Kapitel 14 den Zugang zu anderen Teilen beider Bände erleichtern.

Mehr als die Hälfte von Teil I beanspruchen Kapitel 5 (Uran, 274 Seiten) und 7 (Plutonium, 388 Seiten) von *F. Weigel* bzw. *F. Weigel, J. J. Katz* und *G. T. Seaborg*. Diese Kapitel gehen sehr detailliert auf Aspekte ein, die für die Kerntechnik von Bedeutung sind, z. B. die Gewinnung von Uran und Plutonium sowie die chemische Wiederaufbereitung von Reaktorbrennstoffen. Hierzu gehört ebenfalls die Extraktionstechnik, die auch in Kapitel 21 ausführlich behandelt wird. Einige der seitenlangen tabellarischen Aufstellungen, wie z. B. über Strukturparameter ausgewählter intermetallischer Uranverbindungen auf den Seiten 235 bis 241, sucht man vielleicht nicht gerade in einem Buch, das eine breite Leserschaft ansprechen will. Die Transeinsteinium-Elemente mit den Ordnungszahlen 100 bis 109 werden gemeinsam in Kapitel 13 von *R. J. Silva*, 32 Seiten, vorgestellt, während das Schlußkapitel 24 von *G. T. Seaborg* und *O. L. Keller, Jr.* den „Elementen der Zukunft“ einschließlich der überschweren Elemente (25 Seiten) gilt.

Beachtlichen Raum nimmt – vor allem in Teil II – die Organoactinoid-Chemie ein, die 1957 so gut wie noch nicht existierte. Allerdings konzentrieren sich die Autoren der Kapitel 22 und 23 (*T. J. Marks* und *A. Streitwieser* bzw. *T. J. Marks*, zusammen 82 Seiten) auf bestimmte Komplexe des Thoriums und Urans. Jeweils mehrere Seiten über Organometallverbindungen einschließlich solcher der Transurane finden sich auch in den Kapiteln 3, 5, 7, 14, 18 und 20. Hier haben sich zahlreiche Wiederholungen eingeschlichen, woran z. B. auch die Umbenennung von Allylkomplexen in Allenylkomplexe auf Seite 368 nichts ändert. Entsprechend überlappen auch andere Kapitel in Teil I und II, ohne sich optimal zu ergänzen.

Gleichwohl sind die Themen aller Kapitel von Teil II wichtige Schwerpunkte: (Optische) Spektren der freien Atome und Ionen (Kapitel 15, *M. S. Fred* und *J. Blaise*) sowie von Ionen in Verbindungen (Kapitel 16, *W. T. Carnall* und *H. M. Crosswhite*), thermodynamische und magnetische Eigenschaften (Kapitel 17, *L. R. Morss* bzw. Kapitel 18, *N. M. Edelstein* und *J. Goffart*), der metallische Zustand (Kapitel 19, *M. V. Nevitt* und *M. B. Brodsky*), Strukturchemie (Kapitel 20, *J. H. Burns*) und Chemie in Lösung, Kinetik von Ionenreaktionen (Kapitel 21, *S. Ahrland*). Überücksichtigt blieb die Analytische Chemie.

Selten zuvor wurden die extrem schwer zugänglichen thermodynamischen Daten von hoch radioaktiven Verbindungen so systematisch und übersichtlich zusammengefaßt wie in Kapitel 17. Kapitel 18 enthält eine kurze, sogar für Unterrichtszwecke geeignete Einführung in die quantitative Magnetochemie von Systemen mit sehr starker Spin-Bahn-Kopplung und ähnlich großer Kristallfeld-Wechselwirkung. Vergleichbare Abschnitte fehlen meist in allgemeinen Darstellungen der Magnetochemie. Kapitel 19 behandelt Systeme mit nicht lokalisierten (itinerant) f-Elektronen sowie das heute intensiv studierte Konzept der schweren Fermionen, das auch für die Supraleitung nicht ohne Bedeutung ist. (Verweisen auf das Supraleitvermögen von Actinoidverbindungen begegnet man in mehreren Kapiteln.) In Kapitel 20 über Strukturchemie fehlen Hinweise auf moderne Strukturkonzepte (wie die koordinative Absättigung von f-Element-Ionen) sowie auf die heute besonders aktuelle Strukturchemie von Komplexen mit makro- und/oder polycyclischen Liganden. Als einziges Beispiel wird im Abschnitt Actinoylkomplexe die bereits 1975 aufgeklärte Struktur des durch Templatreaktion von fünf Phthalsäuredinitrilmolekülen am Uranylkation entstehen-

den „Superphthalocyanin“-Komplexes vorgestellt. Seine Struktur ist – unter dem systematischen Namen – ebenfalls in Kapitel 5 (Seite 385) wiedergegeben, wo zugleich auf Kronether-Komplexe und deren Strukturen kurz eingegangen wird. Der Abschnitt über Organometallverbindungen in Kapitel 20 trägt zahlreichen Entwicklungen (z. B. den nach 1971 beschriebenen Urankomplexen mit Arenliganden) nicht mehr Rechnung und erscheint angesichts der Ausführlichkeit der Kapitel 22 und 23 entbehrlich.

Die sehr umfassenden Autoren- und Sachregister von 59 bzw. 44 Seiten, am Ende von beiden Bänden, ermöglichen (trotz manchmal zu weniger Querverweise) meistens die gewünschte Orientierung. Im Fall des berühmten prähistorischen Naturreaktors von Gabun muß man allerdings das Stichwort Oklo kennen oder dieses in Kapitel 14 (unter actinide elements of natural origin) aufspüren. Interessiert man sich für Beispiele von achtach-kubisch koordinierten Actinoidkomplexen, eine bekanntlich von d-Übergangsmetallionen besonders gemiedene Ligandenanordnung, so helfen erst nach einigem Suchen die Kapitel 20 (Seite 1447 und 1458) und 18 (Seite 1373) weiter, die den Magnetismus und damit auch die besondere Kristallfeldaufspaltung im kubisch konfigurierten  $[U(NCS)_8]^{4-}$ -Ion behandeln. Anhang I (magnetische Dipol- und elektrische Quadrupolmomente) könnte zur Suche nach NMR-spektroskopischen Ergebnissen verleiten. Das 1983 geglückte, erste  $^{235}\text{U}$ -NMR-Experiment wird jedoch nirgends erwähnt. Spätestens angesichts des Anhangs II (mit seinen zahlreichen tabellierten Kerneigenschaften) vermißt man vielleicht die Nuclidkarte für Ordnungszahlen  $\geq 89$  oder auch Seaborgs bekannte Küstenlandschafts-Allegorie zur relativen Kernstabilität der schwersten Elemente. Abgesehen von vielen neuen Molekül- und Gitterstrukturdarstellungen ist die zweite Auflage weniger reichhaltig illustriert als die erste, die z. B. eine Farbtafel mit den Farben einzelner Actinoid-Ionen sowie ganzseitige Fotos von Transuran-Laboreinheiten enthielt.

Trotz aller Anmerkungen: Der Übergang vom alten *Katz/Seaborg* zur völlig neu konzipierten zweiten Auflage ist bereits im ersten Anlauf bemerkenswert gut gelungen. Das Werk wird sicherlich seinen Weg in jede größere chemische Bibliothek finden und häufig konsultiert werden. Die Herausgeber äußern am Schluß ihres Vorworts die Hoffnung, daß ihr Buch auch jenen als Informationsquelle dienen möge, die Verantwortung für weitreichende Entscheidungen zu Fragen der Kernenergie-Erzeugung und der Kontrolle von Nuclearwaffen tragen.

*R. Dieter Fischer* [NB 863]

Institut für Anorganische  
und Angewandte Chemie der  
Universität Hamburg

**Ab initio Methods in Quantum Chemistry, Part I und Part II (Reihe: Advances in Chemical Physics Bd. 67 und 69).**  
Serienherausgeber: *I. Prigogine* und *S. A. Rice*; Bandherausgeber: *K. P. Lawley*. Wiley, Chichester 1987. Part I: 556 S., geb. £ 65.00. – ISBN 0-471-90900-9; Part II: 588 S., geb. £ 59.95. – ISBN 0-471-90901-7

Gleich zwei umfangreiche neue Bände der inzwischen auf 69 Bände angewachsenen und durch hohe Qualität sich auszeichnenden Reihe „Advances in Chemical Physics“ sind der ab-initio-Quantenchemie gewidmet. Die Herausgeber dieser Reihe haben sich zum Ziel gesetzt, von auf Spezialgebieten international ausgewiesenen Wissenschaftlern geschriebene Übersichtsartikel in einem Werk zusammenzufassen, um neue Ideen in der chemischen Physik einem breiten Leserkreis zugänglich zu machen. Die Verfasser werden ermutigt, ihre eigenen Bewertungen