

beiten mit diesem Formalismus interessiert sind, finden sie hier zusammengefaßt und kommentiert. *Dunlop* schließlich beschreibt Symmetrie und Entartung in der Xα- und Dichtefunktional-Theorie.

Der zweite Band über die ab-initio-Methoden in der Quantenchemie wendet sich mit seinen mehr methodologisch orientierten Beiträgen noch mehr an den Spezialisten als der erste Band. Die einzelnen Arbeiten sind von hoher Qualität und beschreiben moderne, sich schnell weiterentwickelnde Forschungsgebiete. Insofern wird dieses Buch nicht nur für die Bibliotheken unverzichtbar sein, sondern auch den Theoretikern als Ausgangspunkt für weitere Entwicklungen ihres Instrumentariums dienen.

Pavel Rønnow [NB 859]
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Frankfurt/Main

Diazo Compounds. Properties and Synthesis. Von *M. Regitz* und *G. Maas*. Academic Press, New York 1986. XVI, 596 S., geb. \$ 125.00. – ISBN 0-12-585840-X

Neben ihrer Bedeutung als Carbenquelle (*G. Maas*, Transition-metal Catalyzed Decomposition of Aliphatic Diazo Compounds – New Results and Application in Organic Synthesis, *Top. Curr. Chem.* 137 (1987) 75) sind Diazoalkane geschätzte Bausteine bei Cycloadditionen (*M. Regitz, H. Heydt*: „Diazoalkanes“ in *S. Patai* (Hrsg.): *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 1, S. 393, Wiley, New York 1984). Aufgrund ihres Synthesepotentials vermißte daher jeder, der sich mit Diazoverbindungen beschäftigt, eine aktuelle Fortschreibung der Entwicklung auf diesem Gebiet. Nun liegt diese seit langem erwartete, umfassende Darstellung vor. Die Autoren haben langjährige praktische Erfahrung auf diesem Gebiet und wenden sich an Studenten höherer Semester sowie an präparativ arbeitende Hochschul- und Industriechemiker.

Das Buch ist in zwei Teile gegliedert. Teil I „Properties of Aliphatic Diazo Compounds“ besteht aus vier Kapiteln (Struktur und spektroskopische Eigenschaften, Thermische Eigenschaften, Reaktivität gegenüber Säuren und Photochemie aliphatischer Diazoverbindungen). Teil II „Syntheses of Aliphatic Diazo Compounds“ befaßt sich in 12 Kapiteln u.a. mit der Diazotierung von Aminen, der Forster-Reaktion, der Dehydrierung von Hydrazonen, der Bamford-Stevens-Reaktion, der alkalischen Spaltung von *N*-Alkyl-*N*-nitroso-Verbindungen, der Diazogruppen-Übertragung, sowie mit Substitutionsreaktionen an Diazoalkanen und isotopenmarkierten Diazoverbindungen. Die strenge Gliederung des Buches und die sehr sorgfältig gestalteten, mit einem Blick zu erfassenden Formelschemata, denen häufig umfangreiche Tabellen und Literaturhinweise folgen, sind für den Leser eine wertvolle Hilfe.

Erfreulich ist der straffe, sachliche Stil. Zu kurz wurde jedoch die in Kapitel 6 beschriebene Forster-Reaktion behandelt. Auf den Seiten 221, 222 und 226 findet man unmittelbar nacheinander ohne weiteren Kommentar drei mechanistische Varianten dieser Reaktion. Ebenso unterbleibt die mechanistische Interpretation der Einführung von Diazogruppen bei der Nitrosierungsreaktion (Kapitel 7) weitgehend.

Für den Spezialisten ist das Buch eine Fundgrube, schon allein wegen der mehr als 1800 Literaturzitate, die die Zeit bis Ende 1982 abdecken. Den unverständlich langen Zeitraum bis zum Erscheinen des Buches – hierfür ist wohl in erster Linie der Verlag verantwortlich – überbrückt das Autorenduo durch ein äußerst kompaktes (ohne Formelbilder!) und daher nur schwer zu erschließendes Addendum. Die dort zusammengestellten 184 Literaturhinweise

zitieren Arbeiten, die bis einschließlich Januar 1986 erschienen sind.

Das Layout der Monographie ist ansprechend. Der Text enthält nahezu keine Druckfehler, was jedoch auf Strukturformeln und Tabellen nicht ganz so zutrifft. Dies beeinträchtigt aber den insgesamt hervorragenden Eindruck, den diese Erstauflage hinterläßt, nicht.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das didaktisch geschickt aufgebaute Buch einen ausgezeichneten und detaillierten Überblick über die Diazochemie vermittelt und weitgehend dem Stand der Forschung auf diesem Gebiet entspricht. Angesichts der Flut von weit verstreuten Originalbeiträgen ist diese Monographie ein gutes Beispiel für aktuelle und effektive Fachinformation. Es gehört sicherlich zum Standardbestand einer jeden wissenschaftlichen Bibliothek.

Rolf W. Saalfrank [NB 866]
Institut für Organische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg

Low Energy Electrons and Surface Chemistry. Von *G. Ertl* und *J. Küppers*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986. XII, 374 S., geb. DM 168.00. – ISBN 3-527-26056-0

Wenn *Irving Langmuir* heute die Surface-Science-Szene beträte, wäre er von vielem fasziniert, nicht zuletzt davon, mit welcher Fertigkeit und Genauigkeit wir heute in der Lage sind, Zusammensetzung und Struktur von Festkörperoberflächen zu bestimmen. Die *Langmuirsche Theorie* über die Bildung von monomolekularen Adsorptionschichten konnte beispielsweise nur an Festkörpern mit großer Oberfläche überprüft werden, gewöhnlich an Aktivkohle oder Silicagel mit 20 bis $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Nur bei derart großen Adsorptionsflächen ließen sich Adsorptionen aus der Gasphase oder aus Lösungen zuverlässig im Experiment bestimmen. Heutzutage kann dagegen der Aufbau von Monoschichten für Belegungsgrade zwischen 10^{-4} und 1 an Oberflächen, die nicht größer als einige $\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$ sind, routinemäßig verfolgt werden. Der Hauptgrund für diesen revolutionären Fortschritt ist die Möglichkeit, Zusammensetzung, Stöchiometrie sowie die Struktur zweidimensionaler geordneter oder ungeordneter Phasen auf festen Oberflächen mit Elektronen- und anderen Strahlen (einschließlich weichen Röntgen-Strahlen und Ionenstrahlen leichter Elemente) untersuchen zu können. Monoenergetische Elektronenstrahlen geringer Energie (1 bis 5 eV) sind ideal zur Anregung von Schwingungen chemi- und physisorbiert er Schichten. Schließlich informieren Beugungsexperimente mit monoenergetischen Elektronen zwischen 60 und 300 eV über den atomaren Aufbau von Festkörperoberflächen sowie möglicherweise aufgebrachter Schichten.

Die Bedeutung von Festkörperoberflächen-Untersuchungen kann nicht hoch genug eingeschätzt werden. Erinnert sei beispielsweise an Katalyse, Korrosion und Epitaxie sowie an neuere Entwicklungen wie Quantum-well-Laser und schnelle Transistoren. Aber auch was die Oberflächen-Grundlagenforschung betrifft, ist noch viel zu lernen. Warum variiert der Haftkoeffizient eines Gases beim Übergang von einer Kristallfläche zur anderen selbst für einen einfachen Festkörper wie Wolfram so stark? Bei Graphit beispielsweise unterscheidet sich der Haftkoeffizient für die prismatische und basale Grenzfläche um mehr als 10^{15} . In den letzten 20 Jahren erzielte man große Fortschritte im Verständnis und in der Kontrolle von Oberflächeneigenschaften – so auch seit 1974, als die erste Auflage dieser ausgezeichneten Monographie erschien. Der Leser wird über zahlreiche Teilgebiete der Oberflächenforschung präzise und sachverständig informiert, insbesondere über

sämtliche wichtigen Methoden, bei denen die starke Wechselwirkung zwischen Elektronen und Materie zum besseren und weiteren Verständnis der Oberflächeneigenschaften beiträgt. Nur wenn man äußerst penibel ist, findet man in diesem Buch kleinere, fast triviale Fehler. Der Rezensent (und vielleicht auch einige Studenten, die diesen Text aufmerksam lesen) ist etwas enttäuscht darüber, daß der Begriff „work function“ (auf Seite 101 eingeführt) nicht eindeutiger definiert wird, da er bei denen, die zum ersten Mal mit dem Gebiet in Berührung kommen, oft Verwirrung auslöst. Ein kleines Versäumnis ist ferner der Verzicht auf eine detaillierte Diskussion der „low-resolution high-energy electron energy loss spectroscopy“, die derzeit bei der Untersuchung von Katalysatoren immer wichtiger wird. Aber dies ist verständlich, wenn man den Titel des Buchs wörtlich nimmt.

Im reichhaltig illustrierten Buch wird alles Wichtige zu Theorie und Praxis des Themas und, wo angebracht, auch zur Instrumentierung eingehend diskutiert. Darüber hinaus ist es auf dem neuesten Stand. Dies zeigt die Behandlung von so schnell sich entwickelnden unterschiedlichen Gebieten wie inverse Photoemission, Auger-Neutralisation sowie extended- und near-edge-Röntgenabsorptions-Feinstrukturanalyse (EXAFS bzw. XANES).

Gerhard Ertl und Jürgen Küppers ist zu dieser hervorragenden Monographie zu gratulieren, deren „Lebensdauer“ die der ersten Auflage noch übertreffen sollte.

John M. Thomas [NB 849]
The Royal Institution, London

Berichtigung

Der Übersetzung des Nobel-Vortrags „Einige Konzepte der Reaktionsdynamik“ von John C. Polanyi (Angew. Chem. 99 (1987) 981) lag versehentlich ein unvollständiges Manuskript zugrunde.

Der letzte Abschnitt auf Seite 989 und die ersten vier Zeilen auf Seite 990 lauten in ergänzter Fassung:

Betrachtet man die experimentellen Befunde in Abschnitt 2.1, so ist klar, daß der mäßige mittlere Anteil der Konversion von Reaktionsenergie in Produktschwingung (f_v') entweder durch eine zu Sekundärbegegnungen führende, stark anziehende Wechselwirkung oder durch eine überwiegende Abgabe von Abstoßungsenergie erklärt werden kann. Die erste Alternative ist unwahrscheinlich, da sie eine deutlich breitere Verteilung der Schwingungs- und Rotationszustände im Produkt bedingen würde als beob-

achtet wurde^[16]. Vielmehr spricht einiges für eine stark abstoßende Potentialfläche; dabei ließe sich das deutlich kleinere (f_v') für $H + X_2$ verglichen mit den Werten für $X + H_2$ oder $X + HY$ durch die Leichtatom-Anomalie erklären und das größere (f_v') für $H + Br_2$ verglichen mit dem für $H + Cl_2$ durch die niedrigere Barriere, die dazu führt, daß beim Stoß $H + Br_2$ etwas mehr HA entsteht als beim Stoß $H + Cl_2$ (vgl. die oben erwähnte Korrelation)^[16].

Wie erfolgreich die allgemeine Form der Dreiecksdarstellung der Reaktion $Cl + HI \rightarrow HCl + I$ mit der Annahme einer stark abstoßenden Potentialfläche erklärt werden kann, sei durch Abbildung 15^[61] verdeutlicht, die mit Abbildung 9 verglichen werden sollte. Ähnlich erfolgreich war die Behandlung der Reaktion $F + H_2 \rightarrow HF + H$ (Abb. 8) mit einer stark abstoßenden Potentialfläche^[62-64]. Hier gibt es inzwischen zuverlässige Hinweise aus ab-initio-Rechnungen an FHH^[65, 66], daß in der Tat im wesentlichen Abstoßungsenergie freigesetzt wird. Der Erfolg bei der Beschreibung der $L + HH$ -Dynamik mit einer abstoßenden Potentialfläche wird in Abschnitt 3.2 (für die Reaktion $H + F_2 \rightarrow HF + F$; vgl. auch Abb. 7) gezeigt. Diejenigen Aspekte der Diskussion in den vorausgegangenen Absätzen, die die Abgabe von Abstoßungsenergie betreffen, sind in Abbildung 16 zusammengefaßt. Wenn auch Reaktionsdynamiken im allgemeinen, und häufig adäquat, auf der Grundlage von colinearen Potentialflächen veranschaulicht werden, auf die sich die Analyse mit gleitenden Massen anwenden läßt, muß doch die Gültigkeit von Potentialflächen durch dreidimensionale Trajektorien überprüft werden.

Die Anregung von Produktrotationen fehlt in der colinearen Welt. Es handelt sich dabei zwar um einen kleinen, aber hinsichtlich der Dynamik sehr aufschlußreichen Anteil der Produktenergie. In Abbildung 16 ist die Abgabe von Abstoßungsenergie in gewinkelten Konfigurationen als eine Quelle der Rotation von Produktmolekülen aufgenommen worden. Die experimentellen Daten in den Dreiecksdarstellungen der Abbildung 11 zeigen sehr deutlich, daß dieser Effekt in der wichtigen Reaktion $F + H_2$ signifikant ist. Die Produktabstoßung sollte wegen der Impulserhaltung^[47, 67] zu abnehmenden Werten (f_R') in der Reihe $FH \cdot D > FH \cdot H > FD \cdot D > FD \cdot H$ führen (der Punkt zeigt die Stelle der Abstoßung). Dies wird theoretisch durch Studien an dreidimensionalen Trajektorien und auch experimentell bestätigt. Die Dreiecksdarstellungen der Abbildung 11 entsprechen den Extremen dieses Bereichs der Massenkombinationen von Isotopen; der Wert (f_R') für den $FH \cdot D$ -Pfad übersteigt deutlich den des $FD \cdot H$ -Pfads.

Angewandte Chemie, Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: Pappelallee 3, D-6940 Weinheim,
Telefon (06201) 602315, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1987

Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dr. Peter Görlitz, Weinheim.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grünwald und Hans-Dirk Köhler), Pappelallee 3, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-0, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328. – Anzeigenleitung: Rainer J. Roth, Weinheim.

Satz, Druck und Bindung: Zechnerische Buchdruckerei, Speyer/Rhein.



Die Auflage und die Verbreitung wird von der IVW kontrolliert.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form –

durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photostat, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated per-copy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as a copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective works, or for resale. For copying from back volumes of this journal see 'Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List' of the CCC.

Beilagenhinweis: Bitte beachten Sie den beiliegenden Prospekt der W & P Buchversand für Wissenschaft und Praxis GmbH, 6940 Weinheim.