

tur/Reaktivitätsvergleiche in der Reihe S/Se/Te angestellt werden. Dies dient dem Verständnis grundsätzlicher Trends und Zusammenhänge in der sechsten Hauptgruppe und trägt zur Systematisierung unseres Wissens bei.

*Liottas* „Organoselenium Chemistry“ enthält neun Übersichtsartikel, die elektrophile, nucleophile und radikalische Reaktionen sowie Oxidationen an Organoselenverbindungen und die Chemie von Carbanionen und organischen Leitern mit Selen behandeln. Diese Teilgebiete der Selenchemie sind sehr gut beschrieben (z. B. im Kapitel Selenoacetale, Carbanionen, sigmatrope Umlagerungen, von *H. J. Reich*), aber insgesamt ist dieses Buch keine deutliche Alternative zu dem Band der *Patai*-Serie, zumal den schönen Beiträgen von *T. G. Back* über elektrophile und radikalische Reaktionen und *F. S. Guziec, Jr.* über Selenocarbonyl in dem von *Liotta* herausgegebenen Buch Artikel derselben Autoren in Band 2 des *Patai/Rapport* folgen<sup>[1]</sup>.

*Wolf-Walther du Mont* [NB 857]  
Fachbereich Chemie  
der Universität Oldenburg

**A Pictorial Approach to Molecular Bonding.** Von *J. G. Verkade*. Springer, Berlin 1986. XIII, 282 S., geb. DM 125.00. – ISBN 3-540-96271-9

Hier kam ein altes Vorlesungsmanuskript aus den frühen siebziger Jahren zum Druck, das nun zu dem oben genannten Preis erstanden werden kann. Wie bekannt, wird allerdings nicht jeder Wein mit den Jahren besser. Die hier auf bildlicher Basis abgehandelte chemische Bindung ist nicht nur frei von jeglicher Energetik, sondern es wurden auch gänzlich die unterschiedlichen Größen der Atome und Atomorbitale ignoriert.

Unter diesen Voraussetzungen war es nicht mehr schwer, den Inhalt klar und übersichtlich zu gliedern. Der allgemeine Teil ist kurz und bezieht sich auf Wasserstofforbitale und auf das Formale zum Hybridisierungskonzept. Da für den Autor, wie oben schon angedeutet, nur das Winkelverhalten der Wasserstofforbitale für die chemische Bindung von Bedeutung ist, wurden alle radialen Faktoren von vornherein weggelassen. Einige nachträgliche kurze Bemerkungen zu Größe und Energie von Wasserstofforbitalen werden zwar gemacht, aber davon wird später bei der chemischen Bindung kein Gebrauch gemacht. Bevor man noch irgend etwas über andere Atome außer Wasserstoff erfährt, wird bereits über chemische Bindung gesprochen. Diese wird systematisch anhand bekannter Beispiele illustriert. Es geht mit den zweiatomigen Molekülen los, denen die dreiatomigen folgen. Ordnetes Prinzip sind die geometrischen Formen der Moleküle. Demnach lauten die weiteren Kapitel tetraedrische Moleküle, ringförmige Moleküle, oktaedrische Moleküle, bipyramidale Moleküle, prismatische Moleküle. Die jeweiligen Ziele sind die topologischen Formen der Molekülorbitale und qualitative MO-Korrelationsdiagramme. Wer dem Autor folgen will, muß sich mit ungewohnten Darstellungsarten und neuen Abkürzungen vertraut machen. Atomorbitale werden nicht durch Konturlinien, sondern mit Pfeilen dargestellt: Spitze ist das positive und Schaft das negative Phasenzeichen. Demnach werden auch Molekülorbitale nicht durch LCAOs, sondern durch LCVOs (Linear combination of vector orbitals) dargestellt. Alle MOs werden aus GOs erzeugt, den sogenannten Generatororbitalen. Das sind fiktive Atomorbitale in den Zentren der Moleküle. VOs an Zentralatomen sind SOs, das heißt Symmetrieorbitale.

Ein Gesichtspunkt verdient noch besondere Beachtung. Wo immer möglich, werden neben den kanonischen, delo-

kalisierten Molekülorbitalen auch lokalisierte angegeben. Auch diese werden aus einem speziellen Satz von GOs erzeugt. Das Konzept ist nützlich und erfolgreich, solange die Moleküle hinreichend symmetrisch gebaut sind.

Der eingangs erwähnte, schon leicht angegraute Charakter des Buches tritt gelegentlich drastisch zu Tage, wenn Cyclobutadien erst kürzlich entdeckt wurde und einen Triplett-Grundzustand hat; oder wenn Prisman als ein noch unbekanntes Molekül bezeichnet wird. Am Ende eines jeden Kapitels findet man eine Reihe von Aufgaben; manch einer mag sich in diesem Buch einige Anregungen zur Erzeugung von Molekülorbitalen holen.

*Rudolf Janoschek* [NB 875]  
Institut für Theoretische Chemie  
der Universität Graz (Österreich)

**Ab-initio Molecular Orbital Theory.** Von *W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer* und *J. A. Pople*. Wiley, Chichester 1986. XVIII, 548 S., geb. £ 81.80. – ISBN 0-471-81241-2

Nach einer sehr knappen Einleitung in die quantenmechanischen Grundlagen der ab-initio-MO-Theorie werden die unter dem Namen GAUSSIAN n (wobei n eine der Jahreszahlen 70, 76, 80, 82 und 85 bedeutet) allgemein verfügbaren Programmpakete, an deren Entwicklung einige der Autoren dieses Buches wesentlichen Anteil hatten, in recht pragmatischer Weise vorgestellt. Der Hauptteil des Buches ist Anwendungen der GAUSSIAN-n-Programme gewidmet, wobei gelegentlich auch Rechnungen mit anderen Programmsystemen berücksichtigt werden, vor allem dann, wenn zu der entsprechenden Frage keine GAUSSIAN-Rechnungen vorliegen.

Diese Zusammenstellung der numerischen Ergebnisse ist überaus verdienstvoll. Dem Leser wird durch dieses Buch eine mühsame Suche in den Originalarbeiten erspart. Da alle mit dem GAUSSIAN-Programm durchgeführten Rechnungen bestimmten Standardisierungskriterien genügen, sind auch Ergebnisse aus verschiedenen Arbeitsgruppen vergleichbar. Gerade die Fülle des Materials macht das Buch überaus nützlich. Es ist sicherlich beeindruckend, was man heute mit ab-initio-MO-Rechnungen alles machen kann: von der Bestimmung der Gleichgewichtsstruktur von Molekülen über die Berechnung von Schwingungsspektren, Rotations- und Inversionsbarrieren, Bindungs- oder Reaktionsenergien, zwischenmolekularen Wechselwirkungen bis zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Besonders zu erwähnen sind die Ergebnisse über Carbokationen und Carbodikationen sowie über Lithium-Kohlenstoff-Verbindungen. Die Lektüre dieses Buches sollte jeden Organiker überzeugen, daß die ab-initio-MO-Theorie aus seinem Arbeitsgebiet nicht mehr wegzudenken ist. Für jeden, der an solchen Rechnungen interessiert ist, liegt jetzt ein unentbehrliches Nachschlagewerk vor, auch eine gute Einführung in die Benutzung der GAUSSIAN-Programme. Was das Buch nicht ist und auch nicht sein will (in diesem Sinn ist der Titel des Buches etwas irreführend), ist eine Darstellung des heutigen Stands der Methodik der ab-initio-Quantenchemie schlechthin. Dafür orientiert es sich zu sehr an GAUSSIAN-n und geht zu wenig auf Grundlagenfragen ein (etwa zur Elektronenkorrelation, zu nichtadiabatischen oder relativistischen Effekten). Die meisten Leser werden dies aber kaum als einen Nachteil empfinden.

*Werner Kutzelnigg* [NB 891]  
Abteilung für Chemie  
der Universität Bochum