

tenen kurz vor dem Hauptexamen oder des Diplomanden, der sich in „sein“ Spezialgebiet einarbeiten möchte. Aber auch zur Vorbereitung von Vorlesungen kann es wertvolle Dienste leisten, und es gehört ebenso in die Hände eines jeden Nicht-Festkörper-Chemikers zur Information und Fortbildung. Kurz: Es sollte in keiner Bibliothek fehlen.

Der erste Band gibt einen Überblick über die Methoden der Festkörperchemie. Er beginnt mit einem Kapitel über „Synthesis of solid-state materials“ (Autor: J. D. Corbett), immerhin 38 von 393 Seiten (10%). Das ist wohl tuend und läßt einen Lernprozeß erkennen, der ca. 15 Jahre nach H. Schäfers Appell in dieser Zeitschrift, doch den präparativen Aspekt der Feststoffchemie mehr zu beachten<sup>[1]</sup>, nun auch in Buchform Früchte trägt. Dieses Kapitel macht deutlich, daß die präparativ arbeitenden Festkörperchemiker – fast ein Pleonasmus! – viel besser sind als ihr Ruf als Pulvermischer und Bäcker.

Es folgen, fast möchte man sagen: die unvermeidlichen Kapitel über die *physikalischen* Methoden, deren sich der Festkörperchemiker bedienen muß, um seine Stoffe zu charakterisieren: Diffraction methods (A. K. Cheetham), X-ray photoelectron spectroscopy and related methods (G. K. Wertheim), Magnetic measurements (W. E. Hatfield), Optical techniques (R. G. Denning), High-resolution solid-state MAS NMR investigations of inorganic systems (C. A. Fyfe und R. E. Wasylshen), Computational techniques and simulation of crystal structures (C. R. A. Catlow), Transport measurements (A. Hamnett) und Vibrational spectroscopy (D. M. Adams). Das Buch schließt ab mit einem Kapitel von A. Navrotsky über „Thermodynamic aspects of inorganic solid-state chemistry“.

Das Register ist mit nur vier Seiten zwar ein wenig schmal geraten, aber da das Buch ja keine Enzyklopädie sein will, sondern eher ein Lehrbuch, ist das zu verschmerzen. Daß alle Autoren dem angelsächsischen Sprachraum entstammen, hat sicher die sprachliche Redaktion erleichtert. Sollte aber nicht zu der Ansicht verleiten, daß andersorts Festkörperchemie nicht auf höchstem Niveau betrieben würde und zu beschreiben wäre.

Alles in allem: Ein unentbehrliches Buch. Der Rezensent fiebert der Lektüre des zweiten, wegen des angekündigten Inhalts („Compounds“) für ihn interessanteren Bandes entgegen.

Gerd Meyer [NB 886]

Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Universität Gießen

[\*] H. Schäfer: Zur Situation der präparativen Feststoffchemie (*Angew. Chem.* 83 (1971) 35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 43).

**Quantenchemie.** Von H.-H. Schmidtke. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987. X, 297 S., geb. DM 58.00. – ISBN 3-527-26568-6

Bei der Ankündigung dieses Buches denkt man unwillkürlich: „schon wieder ein Buch über Quantenchemie.“ Es ist aus einer Vorlesung entstanden, die der Autor seit mehreren Jahren an der Universität Düsseldorf für Chemiestudenten gehalten hat. Dabei hat sich der Autor eingehend mit dem immer wieder auftretenden Problem befaßt, einen akzeptablen Kompromiß zwischen wissenschaftlich strenger Fundierung der Quantentheorie und den leider beschränkten mathematischen Kenntnissen fast aller Chemiestudenten in Deutschland zu finden. Dieses Problem scheint in dem vorliegenden Buch nahezu ideal gelöst zu sein. Es werden beim Leser nur mäßige mathematische Kenntnisse vorausgesetzt, um die grundlegenden quanten-

chemischen Methoden und Verfahren zu verstehen, aber es wird darauf hingewiesen, daß aktive Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet das Studium weiterführender Werke erfordert. Entsprechende Literatur wird in den einzelnen Abschnitten angegeben.

Es läßt sich darüber diskutieren, ob die im Kapitel 2 recht ausführlich (ca. zehn Seiten) behandelten Bohrschen Postulate zum Verständnis der Quantentheorie beitragen. Die Postulate der Quantenmechanik, die für das Verständnis sicherlich ungleich wichtiger sind, werden auf nur sechs Seiten axiomatisch vorgestellt. Dabei werden die Bedeutung und der elementare Umgang mit Operatoren eingeführt, und zwar in so angenehm leicht verständlicher Form, die einen Chemiestudenten nicht schon nach wenigen Seiten verzagen läßt.

In Kapitel 4 werden beispielhaft einige Einkörperprobleme behandelt, Teilchen im Kasten, Wasserstoffatom und Harmonischer Oszillator. Wünschenswert wäre in diesem Zusammenhang auch die Behandlung des starren zweiatomigen Rotators, die bei den vorhandenen Vorkenntnissen nur ein bis zwei Seiten erfordern würde.

Sehr gut verständlich werden in Kapitel 5 die in der Quantenchemie wichtigsten Näherungsverfahren, die Störungs- und Variationsrechnung, dargestellt und verglichen. Da im folgenden Kapitel die Spinoperatoren eingeführt werden, wäre als Beispiel die Anwendung der Variationsrechnung auf die Berechnung von Spinsystemen höherer Ordnung ohne viel Aufwand möglich. Wenn man die Bedeutung der NMR-Spektroskopie für den Chemiker und das gerade auf diesem Gebiet häufig sehr lückenhafte Verständnis bedenkt, wäre diese Ergänzung sehr wünschenswert.

Im Kapitel 7 werden die für Mehrelektronensysteme (Atome) wichtigen Grundlagen, die Slater-Theorie und das Hartree-Fock-SCF-Verfahren, ausführlich beschrieben; anschließend wird relativ kurz das Prinzip der ab-initio-Rechnungen mit den dabei üblichen Basisfunktionen behandelt. In diesem Zusammenhang werden auch das Problem der Elektronenkorrelation und die möglichen Lösungsvorschläge ohne mathematische Einzelheiten, aber gut verständlich, angesprochen. Die Erweiterung auf Moleküle erfolgt im Kapitel 8 und anhand des  $H_2^+$ -Ions und  $H_2$ -Moleküls wird das Prinzip der chemischen Bindung erläutert. Recht ausführlich werden dann in Kapitel 9 die Valenzbindungs- und Molekülorbitaltheorie besprochen und auf deren Äquivalenz hingewiesen.

In den letzten drei Kapiteln werden die verschiedenen semiempirischen Verfahren ausführlich (nahezu 90 Seiten) beschrieben, die Näherungen für  $\pi$ -Elektronensysteme (Hückel und Pariser-Parr-Pople), für alle Valenzelektronen (Extended-Hückel, CNDO, INDO, MINDO, NDDO, MNDO) und die Ligandenfeldtheorie. Dabei werden in jedem Fall die entsprechenden Vernachlässigungen und ihre möglichen Konsequenzen sehr klar herausgestellt. Gerade die Hückel-Theorie spielt für das Verständnis der  $\pi$ -Elektronensysteme in der Organischen Chemie eine wichtige Rolle, aber die verschiedenen semiempirischen Verfahren mit allen Valenzelektronen haben mit zunehmender Leistungsfähigkeit der Computer in den letzten Jahren stark an Bedeutung verloren und werden in den kommenden Jahren wohl weitgehend von ab-initio-Rechnungen abgelöst werden. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint dieser Abschnitt (Kapitel 11) etwas zu ausführlich, besonders wenn man bedenkt, daß die Anwendung von ab-initio-Rechnungen auf Moleküle nur sehr kurz abgehandelt wird.

Zusammenfassend muß man sagen, daß die voreilige Reaktion „schon wieder ein Buch über Quantenchemie“

bei der Lektüre dieses Buches vollständig widerlegt wird. Das Buch erfüllt die in der Einleitung ausdrücklich betonte Aufgabe, Chemiestudenten in das Gebiet der Quantenchemie einzuführen, in ausgezeichneter Weise, ohne sie durch komplizierte mathematische Ableitungen zu frustrieren. Der interessierte Leser wird dadurch zum Studium weiterführender Literatur angeregt.

Heinz Oberhammer [NB 887]  
Institut für Physikalische und  
Theoretische Chemie  
der Universität Tübingen

**Hypercarbon Chemistry.** Von G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, R. E. Williams, L. D. Field und K. Wade. John Wiley, New York 1987. 311 S., geb. \$ 69.95. – ISBN 0-471-06473-4

Ungeachtet der weiten Verbreitung von Mehrzentren-Zweielektronen-Bindungen in Verbindungen von Elementen, die im Periodensystem links von Kohlenstoff stehen, wird hyperkoordinierter Kohlenstoff (Hypercarbon) oft nur als extremer Sonderfall angesehen. In Lehrbüchern der Organischen Chemie wird diese Thematik meistens ganz vernachlässigt. Welches Organische Lehrbuch behandelt schon Carborane? In der vorliegenden Monographie wird die facettenreiche Chemie von Verbindungen mit hyperkoordinierten Kohlenstoffatomen erstmals zusammenhängend dargestellt.

Im ersten Kapitel (37 S., 78 Lit.-Zitate) werden die für den Themenbereich wichtigen Definitionen eingeführt und einige typische Strukturen mit hyperkoordiniertem Kohlenstoff vorgestellt. Die verschiedenen Typen von lokalisierten und delokalisierten Mehrzentrenbindungen werden anhand von MO-Energie-Diagrammen und durch das Isobal-Konzept erläutert. Die Spannweite der in den folgenden Kapiteln vorgestellten Verbindungen mit hyperkoordiniertem Kohlenstoff ist beeindruckend. Zunächst wird eine repräsentative Auswahl verbrückter und assoziierter Alkylmetall-Verbindungen von Haupt- und Nebengruppenmetallen vorgestellt, in denen in der Regel fünf- und sechsfach koordinierter Kohlenstoff auftritt (32 S., 96 Lit.-Zitate).

Zwei weitere Kapitel behandeln die Bedeutung von hyperkoordiniertem Kohlenstoff im umfangreichen Gebiet der Clusterchemie. Im Kapitel Carborane und Metallacarborane (29 S., 52 Lit.-Zitate) werden neben der Diskussion von Struktur und Bindung auch kurz Synthesemethoden und Reaktionen von Carboranen angesprochen. Eine Übersicht (22 S., 104 Lit.-Zitate) zeigt die Bindungs- und Koordinationsmöglichkeiten von hyperkoordiniertem Kohlenstoff in den verschiedenen Strukturtypen von gemischten Metall-Kohlenstoff-Clusterverbindungen und in Metallociden. Diese beiden Abschnitte sind nicht nur ein Gewinn für Leser, die mit diesen mehr „anorganischen“ Themen nicht sehr vertraut sind, sondern stimmen auch auf das nachfolgende Kapitel über hyperkoordinierte Carbokationen (42 S., 160 Lit.-Zitate) ein.

Methoden zum Nachweis und experimentelle Ergebnisse zur Struktur von Carbokationen mit hyperkoordiniertem Kohlenstoff werden in ähnlicher, etwas aktualisierter Form zusammengefaßt wie im 1985 im gleichen Verlag erschienenen Buch „Superacids“ von Olah et al. Im Kontext von „Hypercarbon Chemistry“ hat dieses Kapitel jedoch einen anderen Stellenwert. Dem Leser wird deutlich, daß derartige Carbokationen nur ein, allerdings wichtiger, Aspekt der vielfältigen Chemie von Verbindungen mit hyperkoordinierten Kohlenstoffatomen sind. Das leider zu oft nur isoliert diskutierte 2-Norbornyl-Kation wird logisch in den Zusammenhang mit anderen hyperkoordinier-

ten Carbokationen, z. B. Bicyclobutonium-Ionen, Bicyclo[2.1.1]hexyl-Kationen, Trishomocyclopropenium-Kationen, Coates-Kation und Hogeveens-Dikation, gestellt. Das jüngste Wiederaufleben der alten Kontroverse um die „nichtklassische“, d. h. hyperkoordinierte Struktur des 2-Norbornyl-Kations wird dem Leser nach der Lektüre dieses Buches als Anachronismus erscheinen. Die im anschließenden ergänzenden Kapitel (20 S., 45 Lit.-Zitate) behandelten Strukturanalogien und Korrelationen zwischen  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-chemischen Verschiebungen machen die Gemeinsamkeiten zwischen hyperkoordinierten Carbokationen und Polyboranen nochmals besonders deutlich.

Das letzte, umfangreichste Kapitel (64 S., 192 Lit.-Zitate) ist kurzlebigen Zwischenstufen und Übergangszuständen mit hyperkoordinierten Kohlenstoffatomen gewidmet. Exemplarisch werden protolytische Reaktionen von Kohlenwasserstoffen in supersauren Medien und Reaktionen von anderen Elektrophilen, koordinativ ungesättigten Metallverbindungen, Carbenen etc. mit kovalenten C–H- und C–C-Bindungen behandelt, die grundlegend zum Verständnis des Mechanismus zahlreicher organischer Reaktionen beitragen. Dieses Kapitel zeigt deutlich, daß traditionelle Lehrbücher der Organischen Chemie, die die Chemie erst nach der Vorstellung der Stoffklasse der gesättigten Kohlenwasserstoffe (parum affinis) beginnen lassen, nicht mehr zeitgemäß sind.

Einige Probleme, die dem Leser schnell auffallen, ergeben sich aus den verschiedenen Möglichkeiten, die Bindungen zu hyperkoordinierten Atomen in Strukturformeln mit durchgezogenen oder unterbrochenen Linien darzustellen. Man findet zum Beispiel zwei Formeln für die  $\mu$ -Hydridoosmium-Clusterverbindung  $[\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_{10}\text{CH}_3]$ , und beide sind obendrein verschieden von der Formel in der Originalarbeit von Shapley et al. Die von Olah et al. 1972 eingeführte Schreibweise, eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung durch gestrichelte Linien darzustellen, die sich in der Mitte eines aus den drei koordinierten Atomen gebildeten Dreiecks treffen, ist nicht immer übersichtlich und führt leicht zu Mißverständnissen, da sich im Schnittpunkt der gestrichelten Linien kein Atom befindet. Die Strukturformel für das 2-Bicyclo[2.2.1]heptyl-Kation (2-Norbornyl-Kation) (S. 167) unterscheidet sich nur marginal von der Formel für das 2-Bicyclo[2.1.1]hexyl-Kation (S. 170). Die verschiedenen Schreibweisen für gleiche Strukturen sind formal nicht immer äquivalent. Das  $\mu$ -hydridoverbrückte Cycloalkyl-Kation  $[\text{1,6-Me}_2\text{C}_{10}\text{H}_{17}]^{\oplus}$  wird in der Einführung mit hyper- (zweifach-) koordiniertem Wasserstoff und hyper- (fünffach-) koordiniertem Kohlenstoff formuliert. Das Kation hätte demnach eine Struktur mit geschlossener Dreizentren-Bindung mit signifikanter transanularer C-C-Wechselwirkung. An späterer Stelle wird in der Formel des gleichen Kations nur der  $\mu$ -Wasserstoff hyperkoordiniert formuliert. Dies entspricht einer offenen Dreizentren-Bindung, wie sie auch in den Originalarbeiten von Sorensen et al. bevorzugt wird.

Insgesamt entsprechen Layout und Gestaltung der Formeln nicht dem üblichen Standard. Die Abbildungen sind teilweise zu groß, teilweise zu klein. Einige Formeln sind fehlerhaft. Viele Einträge im Sachregister (22 S.) sind wenig sinnvoll. Welcher Leser sucht wohl nach Stichworten wie „Acute Mn-C-Mn bond angles“, „Mathematical explanation“ oder „Highly stereoregular“?

Das Buch bringt eine Vielzahl von Informationen aus verschiedenen Gebieten unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt. Es behandelt nicht nur eine bisher stark vernachlässigte Seite der Organischen Chemie, sondern sprengt auch die traditionellen Abgrenzungen zwischen