

- [6] H. G. von Schnering, W. Becker, M. Schwarz, L. Walz, E. Waldschmidt, J. Adam, *Dtsch. Pat.-Anm. P* 3739886.5 (25. Nov. 1987) Hoechst AG.
- [7] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, im Druck.
- [8] R. M. Hazen, C. T. Prewitt, R. J. Angel, N. L. Roy, L. W. Finger, C. G. Hadidiacos, P. J. Heaney, P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, Z. J. Huang, L. Gao, J. Bechtold, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 1174; siehe auch C. W. Chu et al., *ibid.* 60 (1988) 941 und D. R. Veblen et al., *Nature (London)* 332 (1988) 334.
- [9] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandieu, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, *Z. Phys. B* 68 (1987) 421.
- [10] M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippin, U. Chowdhry, A. W. Sleight, *Science* 239 (1988) 1015.
- [11] Einkristallplättchen; MoK α -Strahlung: 1651 (1338) *hkl* gemessen, davon 198 (179) symmetrieabhängig mit $F \geq 3\sigma(F)$; $R=0.12$ (0.12) für alle Reflexe nach Absorptionskorrektur durch F_o/F_c -Vergleich. – 30 (44) *hkl* aus Neutronenpulverdiagramm; $\lambda=2.014$ Å; $R=0.12$ (0.10) ohne Profilanpassung.

NEUE BÜCHER

Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis. Herausgegeben von J. G. Verkade und D. L. Quin. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, Deerfield Beach 1987. XVI, 717 S., geb. DM 258.00. – ISBN 3-527-26465-5/0-89573-149-5

Mit diesem Buch haben John Verkade und Louis Quin ein umfassendes Werk über die ^{31}P -NMR-Spektroskopie präsentiert, das phosphororganische Verbindungen und Metallkomplexe mit P-haltigen Liganden einbezieht. Die zwanzig Kapitel und über 700 Seiten wurden von Fachleuten auf diesem Gebiet geschrieben und decken nahezu alle Bereiche der ^{31}P -NMR-Spektroskopie ab. In den ersten beiden Kapiteln werden ^{31}P -chemische Verschiebungen und ihre Interpretation diskutiert. Nützliche Tips für die Aufnahme von ^{31}P -NMR-Spektren gibt T. C. Tebb in Kapitel 1. Auch findet man dort eine kurze Zusammenstellung typischer ^{31}P -chemischer Verschiebungen. Über empirische Methoden zu deren Interpretation berichten E. Fluck und G. Heckmann, wobei sie den Schwerpunkt bei Verbindungen mit P-X-Mehrfachbindungen setzen. Gerade diese wurden in neueren Übersichtsartikeln über ^{31}P -chemische Verschiebungen selten aufgeführt. Die Kapitel 3–6 gehen ausführlicher auf theoretische und experimentelle Gesichtspunkte ein, z. B. ein- und zweidimensionale Mehrpulseperimente. Mit einer Besprechung der ^{31}P -NMR-Spektroskopie orientierter Phasen sowie einer theoretischen Analyse chemischer Verschiebungen und Kopplungskonstanten von ^{31}P -Kernen endet der erste Abschnitt. Sowohl C. B. Chesnut im Kapitel über ^{31}P -chemische Verschiebungen als auch C. J. Jameson in dem über Kopplungskonstanten verwenden beträchtlich viel Platz für theoretische Grundlagen. So werden von C. J. Jameson ganz allgemein Kopplungen zwischen Elementen der zweiten und dritten Periode diskutiert und Kopplungen mit Phosphor nur am Rande erwähnt.

In den Kapiteln 7–10 folgen Anwendungen, bei denen mit ^{31}P -chemischen Verschiebungen strukturelle, konformative und mechanistische Probleme gelöst werden. Die Bedeutung der Stereospezifität der Kopplung von ^{31}P mit allen NMR-aktiven Elementen wird in den Kapiteln 11–13 beschrieben. Der Rest des Buches widmet sich stereochemischen Fragen von Metall-Phosphor-Verbindungen.

Da 1984 und 1987 zwei ^{31}P -NMR-Bücher erschienen sind (D. G. Gorenstein (Hrsg.): *P-31 NMR: Principles and Applications*, Academic Press, London 1984; C. Tyler Burt: *Phosphorus NMR in Biology*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1987) und das Buch von Verkade und Quin DM

258.00 kostet, stellt sich die Frage, ob schon jetzt ein weiteres Buch über ^{31}P -NMR-Spektroskopie nötig ist. Die Antwort lautet ja. Die Autoren haben es meisterhaft verstanden, Überschneidungen auf ein Minimum zu reduzieren. Die beiden anderen Bücher beschäftigen sich vorwiegend mit der Theorie und Anwendung der ^{31}P -NMR-Spektroskopie im Hinblick auf biologische Systeme, das hier zu besprechende Buch stellt phosphororganische Verbindungen und Metallkomplexe in den Vordergrund. Es wird für Spezialisten sehr nützlich sein. Lange Zeit genügte das einbändige Werk von John Van Wazer, um das Gebiet der ^{31}P -NMR-Spektroskopie weitgehend abzudecken. Es ist inzwischen so enorm angewachsen, daß es nicht mehr in einem Buch abgehandelt werden kann.

Sieht man von einigen Druckfehlern (z. B. Mc Farlanes Gleichung zur Berechnung der Halbwertsbreite sowie ein fehlender dritter 90°-Puls in der NOESY-Sequenz) und einigen fragwürdigen Behauptungen (z. B. Gallaghers Ausführungen über den Konzentrationseffekt (?) auf ^{18}O -Isotopeneffekte auf S. 322) ab, so ist das Buch sehr gut geschrieben. Aufgrund der großen Materialfülle muß die Herausgabe des Buches einige Zeit in Anspruch genommen haben. In vielen Kapiteln sind Literaturzitate nur bis 1984 angegeben, in manchen wird sogar nur auf Zitate noch älteren Datums verwiesen. Die wenigen kritischen Anmerkungen sollen das Lob für die Herausgeber John Verkade und Louis Quin sowie den Verlag nicht schmälern.

David G. Gorenstein [NB 881]
Chemistry Department, Purdue University
West Lafayette, IN 47907 (USA)

Mechanisms of Inorganic Reactions. Von D. Katakis und G. Gordon. Wiley, New York 1987. 384 S., geb. \$53.15. – ISBN 0-471-84258-3

Das Buch soll Studenten mit Vordiplom-Kenntnissen als Grundlage für ein einsemestriges Seminar zu diesem Thema dienen. Es ist nicht als umfassende Literaturübersicht gedacht, enthält aber dennoch am Ende jedes Kapitels eine kurze Aufstellung wichtiger Bücher und Übersichtsartikel. Außerdem können die Studenten anhand von Übungsfragen prüfen, ob sie dazu in der Lage sind, kinetische Daten zu analysieren und dann Reaktionsmechanismen aufzustellen.

Die neun Kapitel dieses Buches sind den folgenden Themen gewidmet: Einleitung, Reaktionsmechanismen; Reak-

tionskinetik und Gleichgewichte; Abläufe auf molekularer Ebene – der aktivierte Komplex; experimentelle Methoden und Umgang mit anfallenden Daten; Reaktionsmechanismus und Struktur; Gruppen- und Atomübertragungsreaktionen; Elektronenübertragungsreaktionen; Katalyse; Anorganische Photochemie. Es werden überwiegend klassische Typen anorganischer Komplexe behandelt – über Reaktionen mit Organometallverbindungen wird der Leser nur wenig informiert. In dieser Hinsicht ist das Buch eine recht gute Ergänzung zu *Jim D. Atwoods* „Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms“ (Brooks-Cole, Pacific Grove, USA 1985), dessen Schwerpunkt bei Organometallsystemen liegt.

Für einige hervorragend geschriebene Teile dieses Buches gebührt den Autoren Lob. Andere Teile hingegen, wie z.B. die Einleitung, sind unbefriedigend. Im großen und ganzen erhält man aber einen guten Überblick über anorganische Reaktionsmechanismen. So wird anhand einiger interessanter Systeme, die sich mit molekularem Sauerstoff, Antitumoraktivität und Katalyse befassen, die Anwendbarkeit der mechanistischen Informationen demonstriert. Folgende Mängel sind zu erwähnen: Die Informationen über die Bedeutung des Transmissionskoeffizienten sind unzureichend (S. 59); obwohl zahlreiche Beispiele aus der Anorganischen Chemie zur Verfügung stehen, wird die Wirkung des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante anhand eines Beispiels aus der Organischen Chemie verdeutlicht (S. 67); wichtige Techniken zur Untersuchung schneller Reaktionen, wie die „stopped flow“- (S. 102) und die Temperatursprung-Methode (S. 104), werden in nur wenigen Sätzen abgehandelt.

Nach der Lektüre dieses Buches erscheint es mir notwendig, die Mechanismen der Reaktionen anorganischer und metallorganischer Verbindungen umfassend zu behandeln, beispielsweise in Form einer Aktualisierung der Abhandlungen von *Basolo* und *Pearson*, *Tobe* oder *Wilkins* zu diesem Thema. Angesichts der Vielfalt der Entwicklungen auf diesem Gebiet ist dies sicherlich eine größere Aufgabe, der sich aber hoffentlich ein Berufener in naher Zukunft annehmen wird.

Rudi van Eldik [NB 869]
Institut für Anorganische Chemie
Universität Witten/Herdecke

The Surface Scientist's Guide to Organometallic Chemistry.

Von *M. R. Albert* und *J. T. Yates, Jr.* American Chemical Society, Washington, DC (USA) 1987. XIII, 214 S., geb. \$ 59.95 (\$ 49.95 USA und Canada). – ISBN 0-8412-1003-9

Seit den grundlegenden Arbeiten von *Earl Muetterties* hat die Organometallchemie zunehmend die Beachtung der Oberflächenchemiker und -physiker gefunden. Es verwundert daher nicht, daß die Autoren das vorliegende Büchlein ihm zum Andenken gewidmet haben. *Muetterties* wies überzeugend darauf hin, daß Strukturen und chemische Eigenschaften von Chemisorptions-Systemen im Licht analoger Wechselwirkungen zwischen Übergangsmetallzentren und Liganden diskutiert werden können.

Das Buch von *Albert* und *Yates*, das die Bedeutung der Organometallchemie für Oberflächenchemie und -physik klar herausarbeitet, richtet sich überwiegend an den Oberflächenchemiker und -physiker. Nach einer Einleitung (Kapitel 1) wird in Kapitel 2 (Basic Coordination Chemistry) zunächst ein knapper, qualitativer Überblick über die Theorien der chemischen Bindung in Koordinationsverbindungen gegeben. Kapitel 3 (Overview of Coordination

Ligands) ist das umfangreichste und zentrale Kapitel des Buches. Hier werden zunächst die prinzipiell möglichen Synthesewege für Oberflächenkomplexe und Liganden an wohldefinierten Metalloberflächen im Ultrahochvakuum beschrieben. Es folgt eine ausführliche Diskussion von Bindungsverhältnissen und Reaktivitäten für 13 Ligandenklassen: Elektronenpaar-Donatoren; zweiatomige Liganden; substituierte zweiatomige Liganden; Systeme mit cumulierten Doppelbindungen; „Heteroolefine“; dreiatomige Pseudohalogenid-Ionen und Pseudohalogene; Chelatbildner; Nichtmetalloxyanionen; Arene; Heterocyclen; Elektronenmangelliganden; Molekülfragmente; Einatomare und ionische Spezies.

Dabei werden qualitative Analogien hinsichtlich geometrischer und elektronischer Struktur sowie der Reaktivität (insbesondere im Hinblick auf katalytische Reaktionen) zwischen Molekülverbindungen und Chemisorptions-Systemen gezeigt. Wenn vergleichbare Daten für Liganden an Oberflächen fehlen, weisen die Autoren auf diese für Oberflächenwissenschaftler interessanten Fragen hin. Das Kapitel schließt mit der Feststellung: „... that most any program of surface science research could benefit greatly by using organometallic chemistry as a reference point from which to gain understanding into the more likely results that may be expected in a given surface system and to gain insight into the results that are unique to surfaces.“

In Kapitel 4 (Bonding Sites in Clusters and their Relationship to Surface Bonding Sites) wird untersucht, inwieweit die Beschreibung der Ligand-Metall-Bindung in Komplexen und Clustern durch Orbitalsymmetrie und Orbitalüberlappung auf die Chemisorptions-Bindung anwendbar ist. Die Autoren betonen die Notwendigkeit, diese Konzepte auch bei Bandstrukturrechnungen zu berücksichtigen.

Dieser Aspekt wird im abschließenden Kapitel 5 (Application of Orbital Symmetry and Orbital Overlap to Surface Band Structure Calculations) vertieft, wobei insbesondere die Arbeiten von *Roald Hoffmann* et al. über die Anwendungen von Symmetriebetrachtungen auf die Oberflächenbindung diskutiert und für die Systeme CO/Ni(100) und H₂/Ni(111) vorgestellt werden. Diese Arbeiten haben zu einer guten qualitativen Übereinstimmung zwischen Rechnungen an Metallkomplexen und an einfachen Adsorptionssystemen geführt.

Die über 400 zitierten Arbeiten stammen überwiegend aus jüngerer Zeit bis einschließlich 1985. Um die bekannten Sprachprobleme zwischen Organometallchemikern und Oberflächenwissenschaftlern abzubauen, enthält das Buch ein ausgezeichnetes Glossar mit Fachausdrücken aus beiden Fachgebieten. Das umfangreiche Sachregister ist sehr hilfreich, die technische Ausstattung des Buches äußerst ansprechend und der Text nahezu druckfehlerfrei.

Es ist interessant und spannend, das in seiner Art einmalige Buch zu lesen, und dies zu tun, sei „Koordinationschemikern“ ebenso wie Oberflächenwissenschaftlern und „Katalytikern“ wärmstens empfohlen. Letztere werden eine Fülle von Anregungen finden. Dem experimentell wie dem theoretisch interessierten Anfänger ermöglicht das Buch einen hervorragenden Einstieg in das Gebiet der Oberflächenchemie und -physik. Zweifelsohne ist den Autoren für ihr Buch, mit dem sie einen breiten Leserkreis ansprechen, Erfolg zu wünschen. Es sollte in allen Fachbibliotheken verfügbar und für den Oberflächenwissenschaftler stets griffbereit sein.

Helmut Knözinger [NB 865]
Institut für Physikalische Chemie
der Universität München