

An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals.

Von R. P. H. Gasser. Oxford Science Publishers, Clarendon Press, Oxford 1987. XII, 260 S., paperback, £ 12.95. – ISBN 0-19-855271-8

Eine Einführung in die Chemisorption und Katalyse durch Metalle zu schreiben, ist heutzutage bei der stürmischen Entwicklung dieses Gebietes kein leichtes Unterfangen. Der Autor umgeht diese Schwierigkeiten, indem er sich auf die Behandlung seit langem gesicherter Erkenntnisse, wohl etablierter Methoden und nur eines Beispiels für die heterogen katalysierte Reaktion beschränkt. Eine Diskussion der Theorie der Bindung von Teilchen an Oberflächen klammert er bewußt aus.

Das Buch beginnt mit einer kurzen Beschreibung der Wechselwirkung Adsorbat-Oberfläche und der Thermodynamik der Adsorption (Isothermen, Isobaren und Adsorptionswärmern), wie man sie ähnlich auch in anderen Büchern findet. Zur Vorbereitung auf die folgenden Kapitel dient eine gelungene Darstellung der Primärprozesse, die während der Kollision ablaufen (elastische und inelastische Prozesse, Energieaustausch). Der Kinetik der Adsorption und Desorption, insbesondere der Diskussion der Haftwahrscheinlichkeit und der temperaturprogrammierten thermischen Desorption, ist ein umfangreicheres Kapitel gewidmet.

Eine kurze Einführung in die Struktur von Metallen und Oberflächen, das reale und reziproke Gitter, die Anwendung der Ewald-Kugel und das Verhalten der Elektronen in Metallen leitet dann über zu einer im wesentlichen qualitativen Behandlung der Beugung langsamer Elektronen. Unter der Überschrift Elektronenemission werden auf 31 Seiten die Elektronenspektroskopien im Ultravioletten (UPS) und im Röntgenbereich (XPS), die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) sowie die Feldelektronen- und Feldionenmikroskopie abgehandelt. Dieses Kapitel wird sicherlich der heutigen Bedeutung dieser Methoden nicht gerecht. So findet man bei UPS keinen Hinweis auf die wesentlichen Informationen, die die Anwendung polarisierter Strahlung oder die Messung der Winkelabhängigkeit liefert. Auch die Anwendungsmöglichkeiten von XPS und AES werden nur flüchtig gestreift. Die neueren Entwicklungen auf dem Gebiet der Feldemission werden nicht angesprochen.

Den Abschluß der Behandlung der Chemisorption bildet ein sehr knapper Abschnitt über Austrittspotentialänderungen, Infrarot-Spektroskopie und hochaufgelöste Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS).

Als Einführung in die heterogene Katalyse wird auf die Theorie des Übergangszustandes hingewiesen, von Selektivität, der Verknüpfung zwischen der Stärke der Chemisorptionsbindung und katalytischer Aktivität gesprochen, und es werden Geschwindigkeitsgleichungen für Reaktionen nach dem Langmuir-Hinshelwood- und dem Eley-Rideal-Mechanismus entwickelt. Der ortho-para-Wasserstoffaustausch und der Wasserstoff-Deuterium-Austausch dienen zur Illustration.

In einem abschließenden Kapitel wird die katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid an Palladium und Platin behandelt, und zwar anhand von Modellreaktionen unter Hochvakuumbedingungen, als Anwendung der in den früheren Kapiteln erläuterten Methoden.

Derjenige, der auf dem Gebiet der Adsorption und Katalyse arbeitet, wird aus diesem Buch wenig neue Anregungen erhalten. In den letzten Jahren neu entwickelte Metho-

den, wie sie beispielsweise durch die Anwendung der Synchrotronstrahlung möglich wurden, inverse Photoemission, Tunnelmikroskopie, Ionenstreuung und viele andere werden nicht erwähnt. Das Literaturverzeichnis gibt im wesentlichen Hinweise auf Monographien und Übersichtsartikel, es berücksichtigt Veröffentlichungen bis zum Jahr 1981, ist also nicht sehr aktuell. Doch ist dies wohl nicht der Leserkreis, den der Autor ansprechen will. Das Buch ist aus einer Einführungsvorlesung entstanden. Es richtet sich an Studenten, die die Grundlagen der Physikalischen Chemie beherrschen und sich über Spezialgebiete, hier über die Adsorption als Primärschritt der heterogenen Katalyse, informieren wollen. Sie werden Nutzen aus dem Buch ziehen. Als Begleittext zu einer solchen Vorlesung ist es gut geeignet: klar in der Darstellung, ausreichend illustriert, auf Wesentliches konzentriert.

Gerd Wedler [NB 913]

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg

Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry.

Von J. P. Collman, L. G. Hegedus, J. R. Norton und R. G. Finke. Oxford University Press, Oxford 1987. XII, 989 S., geb. £ 40.00. – ISBN 0-935702-51-2

Als der Collman-Hegedus vor sieben Jahren auf dem Buchmarkt erschien, war der erste Eindruck nicht überwältigend. Es handelte sich um die direkte Reproduktion eines Typoscripts, das optisch nicht gerade anziehend wirkte und zudem zahlreiche Fehler, vor allem bei Strukturformeln und Gleichungen, aufwies. Bereits damals entdeckte man jedoch bei einer genaueren Lektüre die Vorzüge des Buches: Erstmals wurde in didaktisch geschickter Weise versucht, die Kluft zwischen den fundamentalen Erkenntnissen der Übergangsmetallorganischen Chemie und ihrer Bedeutung für technisch-katalytische Verfahren zu überbrücken und auch auf die Anwendung dieser Erkenntnisse für die organische Synthese hinzuweisen. Der Erfolg des Lehrbuches war damit, trotz der unbefriedigenden Aufmachung, vorprogrammiert.

Jetzt liegt die zweite Auflage vor, die – natürlich – etwas umfangreicher ausgefallen ist und in der durch das Mitwirken von zwei eher „anorganisch geprägten“ Metallorganikern, J. R. Norton und R. G. Finke, einige Schwachstellen der ersten Fassung ausgemerzt sind. Der Text ist in drei große Abschnitte, „I. Basic Principles“, „II. Catalytic Processes“ und „III. Applications to Organic Synthesis“, unterteilt, deren seitenmäßige Gewichtung (500 + 140 + 270 S.) vernünftig erscheint. Der erste und umfangreichste Teil I informiert zuerst über Struktur und Bindung, gibt als nächstes einen Überblick über die Typen von Organoübergangsmetallkomplexen, aufgegliedert nach der Art der Liganden, und geht dann sehr ausführlich auf die wichtigsten Reaktionstypen, die für die vorher aufgeführten Komplexe bekannt sind, ein. Dies sind Ligandenaustauschprozesse, oxidative Additionen und reduktive Eliminierungen, intramolekulare Insertionsreaktionen und schließlich nucleophile und elektrophile Angriffe an Liganden. Die Beispiele sind mehrheitlich gut gewählt, und die einzelnen Abschnitte beleuchten auch neueste und sehr aktuelle Ergebnisse wie die Elektronen-Transfer-Katalyse bei Substitutionsvorgängen, die oxidative Addition von Si–H- und C–H-Bindungen an Übergangsmetalle, Carben-Insertio-

nen, MHC-Dreizentrenbindungen und Komplexe mit SO₂, CO₂, NS oder Diazoalkanen als Liganden. Teil I wird abgeschlossen mit einem Kapitel über Metallacyclen, das auch auf die Olefin-Metathese und andere wichtige Reaktionen, bei denen Metallacyclobutane beteiligt sind, Bezug nimmt.

Teil II beginnt die Besprechung der katalytischen Prozesse mit der homogenkatalytischen Hydrierung, Hydrosilylierung und Hydrocyanierung, diskutiert dann die durch Metallverbindungen katalysierte Polymerisation von Olefinen und Acetylenen, und schließt ab mit einem kompakten Überblick über katalytische Reaktionen, bei denen Kohlenmonoxid beteiligt ist. Hier kommen die Roelensche Oxosynthese (Hydroformylierung), der Essigsäureprozeß der Monsanto und natürlich auch die Fischer-Tropsch-Synthese zur Sprache. Lobend anzumerken ist dabei, daß auch auf moderne Varianten bekannter Verfahren (z.B. für die Herstellung von Ethylenglykol nach Fischer-Tropsch) eingegangen wird und auch aktuelle Produktionsziffern erwähnt werden.

Der Teil III mit den Anwendungen in der organischen Synthese ist gegenüber der Erstauflage wohl am stärksten verändert und dokumentiert damit einen der Haupttrends, den die metallorganische Chemie in den letzten Jahren genommen hat. Sehr schnell aufeinander sind ja in jüngster Zeit mehrere Monographien zum Thema „Organometallics for Organic Synthesis“ erschienen, und nicht zufällig hat sich seit 1981 auch eine Konferenzreihe auf diesem Gebiet etabliert. Die Autoren gliedern den Stoff nach der Art der Verbindungen, die eingesetzt werden, und besprechen die Anwendung von Hydrid-Metallkomplexen, von Verbindungen mit M-C-σ-Bindungen, von Carbonyl- und Carben-Übergangsmetallkomplexen und Metallacyclen, Olefin-, Diolefins- und Dienyl-Verbindungen, Alkin- und Allyl-Komplexen sowie schließlich von Halbsandwichverbindungen mit Arenen als Liganden. Es ist wohl nicht zu viel gesagt, wenn man prognostiziert, daß bei einer weiteren Neuauflage dieser Teil noch einmal an Umsfang gewinnen wird.

Was ist gut und was ist schlecht am „Collman/Hegedus/Norton/Finke“? Gut ist zweifellos die gesamte Konzeption, die Gleichgewichtung von Verbindungs- und Reaktionstypen, der Bezug zur Anwendung und die Aktualität. Besser als bei der ersten Auflage ist auch die Aufmachung, die Wiedergabe von Strukturformeln und das Schriftbild. Leider haben sich immer noch viele Druckfehler (trotz des Korrekturlesens von vier Autoren) eingeschlichen. Das beginnt bereits mit der ersten Seite des Inhalts-

verzeichnisses („Formal-Metal Bonds“ statt Formal Metal-Metal Bonds, „Isolabal“ statt Isolobal) und setzt sich über Tabellen (Historical Landmarks: „Reppe describes the catalytic cyclotrimerization of acetylene to cyclooctatetraene“) in den einzelnen Kapiteln fort. Unschön sind vor allem falsche Formeln (wie z. B. auf S. 78 links unten: richtig wäre fünffach koordinierter Osmium(0)-Komplex, S. 106 links unten: positive Ladung fehlt, S. 153: PtCl₂(COD) und nicht PtCl₂(COD)₂, S. 160: Ru-PPPh₃ und nicht Ru-PPPh₂, S. 171: **154** wurde nicht so synthetisiert, S. 294, 5. Zeile von oben: (CO)₂, S. 298, Gl. 5.31: Produkt ist [CpIrHL]⁹, S. 317 Mitte links: negative Ladung fehlt, S. 321, Gl. 5.67: C₅Me₆ wäre korrekt, S. 380: C₆Me₆Ru und nicht Cp*Ru oder S. 890, Gl. 19.19: MoO₂(acac)₂ statt Mo(O₂)acac)₂), da sie den nicht-eingeweihten Leser zumindest in Verwirrung bringen. Ansonsten muß man bedauernd (und auch etwas enttäuscht) feststellen, daß die historischen Marksteine teilweise mit einer „US-amerikanischen“ Brille anvisiert worden sind: So findet man im Kapitel „Historical Perspective“ kein Wort über *Walter Hieber* und seine bahnbrechenden Arbeiten über Carbonylmetall-Komplexe, vermißt wenigstens einen Hinweis auf die äußerst wichtigen Veröffentlichungen von *Dewar*, *Chatz* und *Duncanson* über die Bindungsverhältnisse in Olefin-Metallkomplexen, und bekommt den falschen Eindruck, daß nur *Wilkinson*, *Rosenblum* und *Woodward*, nicht aber zur gleichen Zeit auch *Fischer* und *Pfab* einen korrekten Strukturvorschlag für das Ferrocen machten. Und weiter: Wenn Monsanto-Verfahren, warum nicht auch der technisch ebenso wichtige Wacker-Prozeß, und wenn *Bergman* – völlig zu Recht – im Zusammenhang mit der Entdeckung der intermolekularen oxidativen Addition von gesättigten Kohlenwasserstoffen an Übergangsmetalle genannt wird, warum im gleichen Atemzug nicht auch *Graham*? Hier ist eine Chance vertan worden, ein objektives Bild (das überall in der Welt akzeptiert werden könnte) über die historische Entwicklung zu zeichnen, und das ist insbesondere mit Blick auf die Studenten, die ja so notwendig auch naturwissenschaftlichen Geschichtsunterricht brauchen, sehr zu bedauern.

Alles in allem überwiegen jedoch trotz dieser deutlichen Kritik die positiven Eindrücke, so daß man das Lehrbuch den fortgeschrittenen Studenten als Lektüre sehr empfehlen kann. Zum Glück ist auch der Preis akzeptabel; man stellt dies heute beinahe dankbar fest.

Helmut Werner [NB 885]
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Würzburg

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, 1988
Printed in the Federal Republic of Germany.
Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dr. Peter Göritz, 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 Maschine, 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 photoprint, 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.

Der Inhalt dieses Heftes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung. – This journal was carefully produced in all its parts. Nevertheless, authors, editor and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

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.