

in den Verbindungen $M_2C_2X_2$. Die Elektronen sind in kovalent gemischten p-d-Bandzuständen delokalisiert und haben eine Tendenz zur paarweisen Besetzung der molekularen π^* -Zustände der C_2 -Einheiten. Die Streck- und die Kippschwingung der C_2 -Einheit sollten eine in diesem Sinne wirksame Elektron-Phonon-Kopplung durch Energievariation für das π^* -Niveau oder Variation der p-d-Überlappung haben. Die Parallelen zu anderen supraleitenden Systemen liegt auf der Hand, etwa zu denen vom Typ $BaBiO_3$ ^[25, 26]. Auch hier sind die Elektronen in einem Band kovalent gemischter O-Bi-Zustände delokalisiert und haben eine Tendenz zur paarweisen Besetzung der (hier nichtbindenden und metallzentrierten) Lone-pair-Zustände.

Erwartungsgemäß tritt Supraleitung in $M_2C_2X_2$ -Phasen mit magnetischen Lanthanoid-Ionen nicht auf; die entsprechenden gleichfalls metallischen Verbindungen von Gd und Tb zeigen magnetische Ordnungsübergänge bei Temperaturen um 28 bzw. 78 K, jedoch keine Supraleitung. Bei Erniedrigung der Valenzelektronenkonzentration in $Y_2C_2Br_2$ durch Ersatz von 10% der Y- durch Ca-Atome sinkt T_c auf 4 K. Das jeweilige Halogen erweist sich als kritisch; T_c ist für $Y_2C_2I_2$ ca. 1 K höher als für $Y_2C_2Br_2$, dagegen werden $Y_2C_2Cl_2$, $La_2C_2I_2$ und $Lu_2C_{2-x}Br_x$ nicht supraleitend.

Der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, daß Supraleitung auch in binären Seltenerdmetallcarbiden der Zusammensetzungen M_2C_3 und MC_2 auftritt^[6] und z. B. für $C_{1.55}Th_{0.3}Y_{0.7}$ einen Wert von 17 K erreicht^[27]. Deren Strukturen enthalten, wie zwangsläufig aus den Zusammensetzungen folgt und strukturanalytisch belegt ist, ebenfalls C_2 -Einheiten, und die beobachteten C-C-Abstände lassen auch hier auf starke p-d-Mischung schließen^[28].

Eingegangen am 13. Mai 1991 [Z 4626]

CAS-Registry-Nummern:

$Y_2C_2Br_2$, 135257-93-1; $Y_2C_2I_2$, 135257-94-2; $La_2C_2Br_2$, 135257-95-3; $Lu_2C_{2-x}Cl_x$, 135339-36-5; YBr_3 , 13469-98-2; $LaBr_3$, 13536-79-3; $LuCl_3$, 10099-66-8; Y, 7440-65-5; La, 7439-91-0; Lu, 7439-94-3; Graphit, 7782-42-5; YI_3 , 13470-38-7.

- [1] K. Yvon, M. Francois, *Z. Phys. B: Condens Matter* 76 (1989) 413.
- [2] W. Bauhofer, W. Biberacher, B. Gegenheimer, W. Joss, R. K. Kremer, H. Mattausch, A. Müller, A. Simon, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 2520.
- [3] R. V. Coleman, G. K. Eiserman, S. J. Hillenius, A. T. Mitchell, J. L. Vincent, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 27 (1983) 125.
- [4] M. H. van Maaren, G. M. Schaeffer, *Phys. Lett. 29A* (1969) 571.
- [5] P. Detrey, S. Gygax, J.-P. Jan, *J. Low Temp. Phys.* 11 (1973) 421.

- [6] B. W. Roberts, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 5 (1976) 581.
- [7] R. Schöllhorn, *NATO ASI Ser. Ser. B* 172 (1987) 149.
- [8] U. Schwanitz-Schüller, A. Simon, *Z. Naturforsch. B40* (1985) 710.
- [9] H. Mattausch, R. K. Kremer, R. Eger, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [10] Die mit ca. 2 g Ausgangsmengen beschickten Ta-Ampullen werden unter 1 atm Ar zugeschweißt und in Quarzglasampullen 10 Tage bei 1370 K ($Y_2C_2Br_2$), 12 Tage bei 1320 K ($Y_2C_2I_2$), 10 Tage bei 1220 K ($La_2C_2Br_2$) und 10 Tage bei 1420 K ($Lu_2C_{2-x}Cl_x$) erhitzt. Mit Lu konnten bislang keine einphasigen Produkte erhalten werden.
- [11] $Y_2C_2Br_2$: $C2/m$; $a = 695.1(1)$, $b = 376.39(5)$, $c = 993.0(2)$ pm, $\beta = 100.03(1)^\circ$. $Y_2C_2I_2$: $C2/m$; $a = 721.7(3)$, $b = 387.9(1)$, $c = 1042.8(2)$ pm, $\beta = 93.47(3)^\circ$. $La_2C_2Br_2$: $C2/m$; $a = 747.6(2)$, $b = 406.07(4)$, $c = 1005.4(3)$ pm, $\beta = 94.11(2)^\circ$. $Lu_2C_{2-x}Cl_x$: $R\bar{3}m$; $a = 360.57(3)$, $c = 2721.7(2)$ pm.
- [12] Die Phase $Lu_2C_{2-x}Cl_x$ hat denselben Strukturtyp mit annähernd gleichen Gitterkonstanten wie Lu_2CCl_2 ($a = 360.17$, $c = 2716.0$ pm)^[14]. Das Fehlen monokliner Symmetrie deutet auf ein gleichzeitiges Vorliegen von C_4^+ - und C_2^+ -Ionen hin. Die Präsenz von C_2 -Einheiten geht aus Raman-Spektren hervor (vorläufige Messung C. Thomsen). Lu_2CCl_2 selbst ist nach unseren Untersuchungen halbleitend.
- [13] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* 3 (1970) 11.
- [14] T. Schleich, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 552 (1987) 90.
- [15] A. Simon, H. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer in K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (Hrsg.): *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, Amsterdam 1991, Kap. 14.
- [16] Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wurde mit Vierpunktmetode an einem scheibenförmigen Pulverpräßling gemessen (van-der-Pauw-Methode). Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden bei 50 G mit einem MPMS-Quantum-Design-SQUID-Magnetometer bestimmt.
- [17] A. Simon, *Angew. Chem.* 99 (1987) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 579.
- [18] A. Simon, *Chem. Unserer Zeit* 22 (1988) 1.
- [19] Nach unserer Meinung sind für die Kopplung jeweils spezifische dynamische Gitterdeformationen von essentieller Bedeutung.
- [20] J. K. Cockcroft, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] Ein Vergleich mit anderen Carbidhalogeniden sowie eine Diskussion der Bindungsverhältnisse ist ausführlich in [22] behandelt. Mit Vorahnung wurde dort das Strukturbild von $Gd_2C_2Cl_2$ für das Vorsatzblatt gewählt.
- [22] A. Simon, *Angew. Chem.* 100 (1988) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 159.
- [23] G. J. Miller, J. K. Burdett, C. Schwarz, A. Simon, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4437.
- [24] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 99 (1987) 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 846.
- [25] A. W. Sleight, J. L. Gilsson, P. E. Bierstedt, *Solid State Commun.* 17 (1975) 27.
- [26] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, L. W. Rupp, Jr., A. E. White, K. Short, W. F. Peck, T. Kometani, *Nature* 332 (1988) 814.
- [27] M. C. Krupka, A. L. Giorgio, N. H. Krikorian, E. G. Szklarz, *J. Less-Common Met.* 19 (1969) 113.
- [28] Die hier geäußerte Idee zur paarweisen Attraktion von Leitungselektronen in Systemen mit C_2 -Einheiten sind natürlich nicht auf alle Carbide übertragbar. Übergangsmetallcarbide wie NbC gehören nach unserer Meinung zur zuerst genannten Kategorie.

BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezessenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Cyclophan-Chemie. (Reihe: Teubner Studienbücher Chemie). Von F. Vögtle. Teubner, Stuttgart 1990. 593 S., Broschur DM 48.00. – ISBN 3-519-03508-1

Ein Buch über Cyclophane auf deutsch! Auf dem Einbandrücken wird verheißungsvoll eine kompakte Einführung in Synthesen, Strukturen und chemische Reaktionen der Cyclophane für Studierende der Chemie ab dem 3. Semester versprochen. Endlich einmal hat sich jemand der Aufgabe gewidmet, dieses faszinierende Kapitel der Kohlenwasserstoffchemie didaktisch aufzuarbeiten, denkt man. Im Vorwort werden eine einführende Übersicht, eine kritische Zusammenfassung der Literatur und die Vermittlung allgemein wichtiger Erkenntnisse angekündigt. Nach dem Durcharbeiten von über 500 Seiten fällt es mir allerdings schwer, einem Studenten zu empfehlen, die Antworten zu allgemeinen Fra-

gen der Cyclophanchemie in diesem Buch zu suchen. Dabei hat der Autor die brennenden Fragen dieses Themas expressis verbis in der Einführung unter der Überschrift „Warum Cyclophanchemie?“ formuliert. Die dort vorgegebene gute Gliederung findet leider im Aufbau des Buches keine Berücksichtigung.

Das Buch enthält eine Einführung, zwölf sehr unterschiedlich lange Kapitel (Mindestlänge 6 S., Maximallänge 175 S.), eine kurze Schlußbetrachtung sowie ein Literaturverzeichnis, ein Sachverzeichnis und ein Autorenverzeichnis. Die Kapitelgliederung orientiert sich zunächst an strukturellen Parametern, verliert diesen roten Faden aber im Verlauf der letzten sechs Kapitel. Diese behandeln im übrigen größtenteils Themen, die vom gleichen Autor in anderen Büchern bereits abgehandelt wurden. Diese Wiederholung hat den Umfang des Buches unnötig vergrößert.

Was bereits nach wenigen Seiten im 1. Kapitel auffällt: Mit Erläuterungen wird gezeigt. Der Leser bekommt eine Aufzählung von Fakten präsentiert, ohne Hintergrundinformation und ohne Erklärungen, dazu Tabellen mit spektroskopischen Daten ohne Kommentar. Im 2. Kapitel „[2.2]Phane“ sollten sich doch am besten die Besonderheiten der Cyclophane aufzeigen lassen. Die Systeme sind sehr gut untersucht, und sie haben interessante strukturelle und elektronische Besonderheiten, die ihre Reaktivität und ihr spektroskopisches Verhalten bestimmen. Aber das wurde nicht aufbereitet. Stattdessen Schlagworte: Müller-Röscheisen-Verfahren ohne Reaktionsschema. Der Name Rieche taucht plötzlich auf einem Reaktionspfeil auf, ohne Kommentar im Text. Wer die Rieche-Reaktion nicht kennt, hat in diesem Buch keine Chance seine Kenntnisse zu erweitern, obwohl sie im Folgenden noch einige Male vorkommt, aber nur als Name! Die Reaktionen der [2.2]Phane sind nur beispielhaft beschrieben, der Autor unternimmt keinen Versuch dem Leser zu erklären, *warum* denn hier die Reaktionen anders verlaufen, als bei anderen Arenen. Ebenso wird man ohne Textbegleitung mit den spektroskopischen Daten konfrontiert. Sie werden ohne Erklärung, wie in einem Nachschlagewerk, nur leider nicht vollständig, dem Leser vorgesetzt.

Ungewöhnliche Reaktionen finden bei den Cyclophanen ja nicht nur am aromatischen Teil statt, auch der aliphatische hat seine Besonderheiten, aber davon stehen, obwohl einiges publiziert ist, nur sehr wenige alte Befunde in diesem Buch. Auch ein Bezug zur Praxis fehlt. Braucht man Cyclophane denn überhaupt, haben sie kommerzielles Interesse? Sie haben, aber das erfährt man nicht in diesem Buch. Nichts davon, daß (substituierte) Paracyclophane wertvolle Monomere zur Herstellung hochwertiger Spezialpolymere sind. Und sind nicht gerade Cyclophane die Paradebeispiele für planar chirale Verbindungen? Daß sie chiral sind, wird an einigen Stellen erwähnt, aber der Vordiplomstudent wird wohl Schwierigkeiten haben, diese Chiralität zu sehen. Manche Kapitel, insbesondere solche, in denen der Autor Eigenes beizusteuern hatte, z. B. das über Heteraphane, sind zu lang. Trotzdem fehlen hier z. B. die interessanten chiralen phosphorhaltigen Heteraphane, und auch die Phane mit Siliciumbrücken sind mit keinem Wort erwähnt. Andere wichtige Verbindungen, wie die Dibenzo[2.2]paracyclophane, sucht man vergeblich. Weder bei den [2.2]- noch bei [0_n] -Phanen fanden sie Eingang. Viele ältere Arbeiten des Autors sind dagegen ausführlich beschrieben.

Es gibt aber auch Lichtblicke in diesem Buch, und die sind vor allem im Kapitel 6 („Mehrschichtige Phane“) enthalten. In diesem werden NMR-Spektren erklärt, die Befunde interpretiert und didaktisch aufbereitet. So hätte man sich das durchgehend gewünscht! Man wird das Gefühl nicht los, daß hier ein ganz anderer Autor am Werk gewesen ist.

Nach dem 6. Kapitel beginnen die Überschneidungen mit anderen Büchern des Autors. So findet man Calixarene, Cycloveratrylene und Spheranden bereits in dem Buch „Supramolekulare Chemie“ beschrieben, und auf dieses wird im Kapitel 12 nahezu auf jeder zweiten Seite verwiesen.

Bei diesem Überfluß wird es vollends unverständlich, daß kein Platz da war, die Herkunft des Namens Cyclophane zu erläutern oder die Phannomenklatur so ausführlich vorzustellen, daß sie auch für Laien nachvollziehbar wird.

Das Schriftbild ist sehr gut lesbar. Die Abbildungen sind zu einem großen Teil unverändert aus anderen Monographien fotokopiert und wegen der resultierenden Uneinheitlichkeit weniger ansprechend. Für ein Studienbuch hätte ich mir mehr Sorgfalt, gerade bei den Abbildungen und Formelschemata gewünscht.

Der Autor fragt zu Beginn, was man denn hätte weglassen können. Ich meine alles, was bereits in den Büchern „Supramolekulare Chemie“ und „Reizvolle Moleküle“ enthalten ist. Und dazu viele Einzelverbindungen, die einen Neuling erschlagen. Den Anspruch, eine solide Einführung in die Besonderheiten der Cyclophane zu geben, erfüllt dieses Buch kaum. Der günstige Preis ist da kein Trostpfaster. Für Fachleute ist das Buch von gewissem lexikalischen Wert; da dieser Kreis ja nicht auf Erläuterungen angewiesen ist, wird es auch hier seine Leser finden. Schade, daß nach einer so guten Analyse wie sie in der Einführung gegeben wurde, kein besseres Buch entstanden ist.

Manfred Psiorz [NB 1147]
Abteilung Entwicklung Chemikalien
Boehringer Ingelheim KG

Polymer Solutions. (Reihe: Studies in Polymer Science, Vol. 9). Von H. Fujita. Elsevier, Amsterdam 1990. xviii, 370 S., geb. Hfl. 285.00. – ISBN 0-444-88339-8

Es ist immer etwas Besonderes, wenn einer der großen alten Männer der Polymerphysik die wohl verdiente, aber nicht immer willkommene Muße im Ruhestand dazu nutzt, ein Fach/Lehrbuch zu schreiben. Hiroshi Fujitas Buch gehört in diese Kategorie von Werken.

Das Buch würdigt einerseits den wissenschaftlichen Fortschritt auf dem Gebiet der Polymerlösungen, zeigt aber zugleich in ungewöhnlicher Offenheit und Deutlichkeit die ungeklärten Fragen und ungelösten Probleme auf. Es ist eine kritische Bestandsaufnahme, orientiert an Fujitas Lebenswerk, das sich wie ein roter Faden durch die Kapitel des Buches zieht. Es ist die Breite der wissenschaftlichen Forschung Fujitas, die eine zu eng gefaßte Abhandlung des Themas verhindert.

Die beiden Teile des Buches beschäftigen sich mit den Eigenschaften verdünnter und konzentrierter Lösungen im Gleichgewicht. Zeitabhängige Nicht-Gleichgewichtsprozesse werden mit einigen Ausnahmen nicht beschrieben und würden sicherlich auch den Rahmen dieses Buches sprengen. Fujita entwickelt zunächst theoretische Konzepte und stellt diese dann kritisch den jeweiligen experimentellen Befunden gegenüber. Im ersten Teil über verdünnte Lösungen werden die bedeutenden Kettenmodelle für Makromoleküle eingeführt, die unterschiedlichen Ansätze zum Problem des ausgeschlossenen Volumens diskutiert, die Beiträge der Renormalisierungsgruppen-Theorie zum Verständnis der Lösungseigenschaften erörtert, die Probleme zur Beschreibung semiflexibler Polymere in einem eigenen Kapitel behandelt sowie einige ausgewählte Themen der aktuellen Forschung hervorgehoben, wie Computersimulationen, Knäuelkollaps, dynamische Lichtstreuung und Polyelektrylate.