

Um es gleich vorweg zu schicken: Ich bin ein bißchen enttäuscht und sehe mich gezwungen, diesem Produkt ein wenig „Themaverfehlung“, zumindest aber einen gewissen Mangel an Aktualität anzukreiden. Diesen Vorwurf möchte ich begründen. Was hat dieses Buch auf seinen immerhin 665 Seiten zu bieten? In zehn Kapiteln behandeln Autoren diverse Aspekte zum Thema NMR in der Chemie. Viel-Autoren-Bücher sind weit verbreitet und in Zeiten zunehmender Spezialisierung auch vollkommen akzeptabel.

Schon Kapitel 1, „NMR Properties of Nuclei“ (52 Seiten), scheint mir nicht unbedingt angebracht in diesem Buch: Der Inhalt dieses Kapitels ist ausgesprochen Grundlagen-orientiert; Ähnliches findet sich auch in zahlreichen Varianten in ebenso zahlreichen, Chemikern vertrauten NMR-Lehrbüchern. Im übrigen sollte man wohl davon ausgehen können, daß die potentielle Leserschaft dieses Buches über dieses Basiswissen verfügt.

Kapitel 2, „Fourier Transform NMR: Theoretical and Practical Aspects“ (72 Seiten), erscheint mir bedeutend nützlicher – es ist für Chemiker gut lesbar geschrieben und hat durchaus seine Berechtigung in diesem Buch, auch wenn der Inhalt von Kapitel 2 in vielfacher Form schon in anderen NMR-Büchern zu finden ist.

Die folgenden acht Kapitel behandeln nun die Anwendung der Methode in der Chemie. Es ist begrüßenswert, daß dem Thema Festkörper-NMR-Spektroskopie zwei Kapitel (208 Seiten) gewidmet werden. Allerdings ist der Inhalt dieser beiden Kapitel eher dazu angetan, bestehende Vorurteile zu zementieren, als Appetit auf Anwendung zu erzeugen. Das Kapitel „Solid State NMR of Spin-1/2 Nuclei“ zeigt als Anwendungsbeispiele in Abbildungen (S. 137, 160) zwei Beispiele aus Arbeiten von Pines et al. sowie Herzfeld und Berger, die inzwischen schon Legende sind. Diese beiden Abbildungen sind in mehreren Übersichtsartikeln und Büchern der letzten zehn Jahre verwendet worden. Weitere appetitanregende Anwendungen, geschweige denn einen Überblick darüber, was in den letzten Jahren in der Chemie auf diesem Gebiet erarbeitet worden ist, fehlen völlig. Auch der Abschnitt, der sich CP-MAS-NMR-Untersuchungen an Festkörpern widmet, ist in dieser Hinsicht irreführend. Alle Beispiele hier betreffen ausschließlich ^{13}C -Messungen an Kohle und organischen Polymeren. Das sind zwar sicherlich wichtige Anwendungen, aber sie allein repräsentieren eben nicht „Modern NMR Techniques and Their Application in Chemistry“.

Kapitel 4, „Solid-State NMR of Quadrupolar Nuclei“ (106 Seiten), enthält eine nützliche Zusammenfassung zum Thema Quadrupol-Wechselwirkungen und Asymmetrieparameter, hier sind auch die Anwendungsbeispiele etwas breiter gestreut. Kapitel 5, „Quantitative Analysis by NMR“ (46 Seiten), bietet wiederum vorwiegend Basiswissen, hier hätte man sich gewünscht, daß auch auf Quantifizierungsprobleme in der Festkörper-NMR-Spektroskopie eingegangen wird, die sich bekanntlich von denen der Lösungs-NMR-Spektroskopie in manchen Aspekten unterscheiden.

Vielleicht wäre es besser gewesen, Kapitel 6, „Structural Determination of Organic Compounds“, und Kapitel 10, „Two-Dimensional NMR Studies of Biomacromolecules“ in einem Kapitel zu vereinen, denn es liegt in der Natur der Sache, daß die jeweils zu besprechende Methodik viele Gemeinsamkeiten aufweist, der eigentliche Unterschied vorwiegend im Molekulargewicht der „Objekte“ besteht.

Zwar gibt Kapitel 7, „Structural Determination of Inorganic Compounds“, einen Anwendungsbereichsüberblick anhand einer Reihe anorganischer und metallorganischer Verbindungen, einschließlich der Anwendung von 2D-NMR-Techniken, aber die Festkörper-NMR-Spektroskopie in diesem Bereich kommt hier zu kurz: Es werden gerade einmal sehr knapp Zement und Zeolithe erwähnt. Das ist besonders schade, denn

auch Kapitel 3 und 4 bieten in dieser Hinsicht wenig. Eine eingehendere Diskussion, etwa zur kombinierten Anwendung von Lösungs- und Festkörper-NMR-Spektroskopie (oder Festkörper-NMR-Spektroskopie und Beugungsverfahren) wäre hier sehr hilfreich gewesen. Kapitel 8, „Equilibria Studies in Solutions“, und Kapitel 9, „Reaction Kinetics and Exchange“, haben ihre Berechtigung in der Tatsache, daß diese Themen in vielen anderen Büchern recht stiefmütterlich behandelt werden.

Daß es durchaus möglich ist, in einem von Preis und Umfang vergleichbaren Rahmen dem ehrgeizigen Ziel des hier besprochenen Buches deutlich näher zu kommen, beweist meines Erachtens ein anderes Viel-Autoren-Buch, das 1990 von P. Granger und R. K. Harris herausgegeben wurde („Multi-nuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids – Chemical Applications“, NATO ASI Series C, Vol. 322, Kluwer Academic Publishers, 1990, ISBN 0-7923-0986-3).

Angelika Sebald
Bayerisches Geoinstitut
Universität Bayreuth

Quasicrystals, Networks and Molecules of Fivefold Symmetry.

Von I. Hargittai. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1990. XIII, 314 S., geb. DM 148.00.–ISBN 3-527-27927-X/0-89573-723-X

Durch die Entdeckung eines Materials, das die Beugungseigenschaften eines normalen Kristalls aufweist (Bragg Peaks) und dennoch eine perfekte fünfzählige Drehachse zu besitzen scheint, haben Shechtman et al. 1984 eine Welle von Aktivitäten auf dem Gebiet der Festkörperchemie und der Physik ausgelöst. Die Zahl der Publikationen zu diesem Thema war in der Tat überwältigend, so daß der Bedarf an Monographien – sowohl als Einführung als auch als Überblick – auf der Hand liegt. Das zu besprechende Buch erscheint also im rechten Augenblick (obwohl es nicht das einzige ist, eine größere Zahl von Monographien zu diesem Thema ist bereits erschienen).

Die Themen des Buchs reichen von reiner Mathematik bis hin zur Organischen Chemie, so daß sowohl Anfänger als auch Experten einen guten Überblick erhalten. Wie allen Monographien, die aus Beiträgen mehrerer Autoren zusammengesetzt sind, fehlt auch diesem Buch etwas die klare Linie, ein Mangel, der durch den größeren Blickwinkel jedoch hinreichend ausgeglichen wird.

Im ersten Kapitel schreibt Mackay über die geschichtliche Entwicklung der fünfzähligen Symmetrie in der Kristallographie und erörtert ihre philosophische Bedeutung. Dieser Beitrag ist eine gute Einführung in das allgemeine Problem der Begriffe Ordnung und Unordnung in flachen und gewölbten Räumen verschiedener Dimension. Senechal schreibt im zweiten Kapitel über den Einfluß des eindimensionalen Quasikristalls und stellt heraus, daß selbst dieses einfachste Fallbeispiel bisher nur unvollständig aufgeklärt ist und daß unsere Kenntnisse über nicht-kristallographische Symmetrie noch in den Anfängen stecken. In diesem ausgezeichneten Beitrag ist das derzeitige Wissen über den eindimensionalen Fall klar und sorgfältig zusammengefaßt. Kapitel 3 beschreibt die Zusammenhänge zwischen stochastischen Netzketten und quasikristalliner Symmetrie. Die Autoren Sagdeev und Zaslavsky nutzen die Beziehungen zwischen dem chaotischen Verhalten selbstähnlicher Fraktale und der Selbstähnlichkeit quasikristalliner Systeme.

Kapitel 4 bis 6 befassen sich ausführlicher mit der experimentellen Chemie. Viele Autoren haben hochauflöste elektronenmikroskopische (HREM = high resolution electron microscopy) Aufnahmen von Quasikristallen veröffentlicht,

und die Informationen dieser HREM-Aufnahmen als Grundlage verwendet, um Modelle für die Anordnung der Atome in diesen Materialien zu entwickeln. In Kapitel 4 zeigen Lin und Bursill, wie computersimulierte Bilder von Clustern verschiedener Größe mit experimentellen Aufnahmen verglichen werden können. Die zweite wichtige Methode, mit der Strukturinformationen über Quasikristalle erhalten werden können, ist die Röntgenstrukturanalyse. Denoyer et al. wenden diese Methode auf einen Einkristall an, um eine icosaedrische Legierung zu charakterisieren (Kapitel 5), und Dunlap et al. benutzen die Pulvermethode, um zwischen dem kubisch-kristallinen und dem quasikristallinen Modell von Aluminium-haltigen Proben zu unterscheiden (Kapitel 6).

Es sind eine Reihe von Methoden bekannt, um Quasigitter zu erhalten. Bei einer dieser Methoden wird ein Satz von Substitutionsregeln auf ein endliches Gitter angewendet und auf diese Weise ein unendliches Gitter erzeugt. Dieses Verfahren war bereits für die Fibonacci-Sequenz bekannt und konnte kürzlich für höhere Dimensionen verallgemeinert werden. In Kapitel 7 weisen Allouche und Salon nach, daß durch eine derartige 2D-Substitution das „Robinson-Tiling“ entsteht. Die Kapitel 8 bis 10 befassen sich mit der Beziehung zwischen Quasigittern und höheren Räumen. Whittaker und Whittaker geben einen allgemeinen Überblick über die Symmetrie in höheren Räumen, Baake et al. beschreiben 2D-Quasigitter als Projektionen normaler 4D-Gitter, und McMullen befaßt sich mit nicht-diskreten regelmäßigen Apeirotopen. In Kapitel 11 und 12 stellen Nissen und Stampfli die „Grid-Methode“ vor.

Die übrigen Artikel dieses Buches setzen sich nach einer ganz anderen Vorstellung mit der fünfzähligen Symmetrie auseinander. Mezey hat sich eingehend mit Energienhyperflächen beschäftigt und erörtert in Kapitel 13 die Auswirkung der fünfzähligen Symmetrie auf diese Strukturen.

Die letzten sechs Kapitel des Buches sind dem C_{60} -Kohlenstoffcluster gewidmet, den Kroto et al. bei der Laserverdampfung von Graphit gefunden haben. Diese Verbindung ist Buckminsterfullerenen getauft worden, ein Name, der etwas einfacher zu handhaben ist als der von der IUPAC-Nomenklatur geforderte Verbindungsname. Dieses Molekül, das die Gestalt eines abgestumpften Icosaeders hat, hat eine Lawine von theoretischen Abhandlungen und experimentellen Arbeiten in Gang gesetzt.

Schon 1910 haben Astronomen, die von Sternen ausgesandtes Licht untersucht haben, diffuse Absorptionsbanden gefunden, von denen sich später herausstellte, daß sie interstellaren Ursprungs sind. Léger et al. vertreten die Ansicht, daß diese Absorptionsbanden möglicherweise von Buckminsterfullerenen stammen.

Das Buckminsterfullerenen gibt Anlaß zu interessanten theoretischen Fragen. Im vorliegenden Band analysieren Brendsdal et al. die Hückel-Energieniveaus dieses Moleküls, Elser et al. untersuchen die Kékulé-Strukturen (von denen es genau 12 500 gibt) und Brendsdal et al. erläutern die Schwingungsspektren dieser Verbindung. Das letzte Kapitel befaßt sich mit Polyindanen, organischen Molekülen, die aus verknüpften Fünfringen aufgebaut sind. Kuck, der Autor dieses Beitrags, berichtet über Klassifizierung, Synthese und strukturelle Aspekte der Centropolyindane.

Im ganzen gesehen ist der thematische Bogen sehr weit gespannt, und dies inspiriert den Leser dazu, weit über die Grenzen des eigenen Arbeitsgebiets hinauszuschauen. Dieses Buch ist eine wertvolle Anschaffung für jeden, der sich für die Bedeutung der fünfzähligen Symmetrie interessiert.

Sven Lidin
Inorganic Chemistry 2
Chemical Centre
Lund (Schweden)

Chemical Kinetics. Von K. A. Connors. VCH Publishers, Cambridge, New York/VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990. XIII, 480 S., geb. DM 168.00. – ISBN 1-56081-006-8/3-527-28037-5

In den sechziger Jahren wurden mit den Methoden der „Schnellen Kinetik“ spektakuläre Erfolge erzielt. Dementsprechend erschien eine größere Zahl von Monographien, die sich mit diesem wichtigen Teilgebiet der Physikalischen Chemie beschäftigen. Stellvertretend soll hier das klassische Werk von E. F. Caldin, „Fast Reactions in Solution“, hervorgehoben werden. In der Zwischenzeit haben diese Methoden breite Anwendung in der Chemie gefunden, und so ist es sehr lobenswert, daß nun ein aktuelles und umfassendes Werk der Kinetik erschienen ist, um dem Interessenten den Einstieg zu erleichtern.

Das vorliegende Werk von K. A. Connors befaßt sich in acht Kapiteln ausführlich mit dem bedeutsamen Gebiet der Kinetik in Lösung, wobei die chemischen Aspekte besonders herausgestellt sind. Kapitel 1 beginnt mit einer Diskussion über die Bedeutung des Parameters Zeit in der Chemie, gefolgt von der Besprechung grundlegender Begriffe der Kinetik wie Übergangszustand, Zwischenprodukt und Reaktionsgeschwindigkeit. Im zweiten Kapitel folgen die Integration einfacher Geschwindigkeitsgleichungen, die Ermittlung der Reaktionsordnung und die Berechnung der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten. Hier wird bereits sehr detailliert auf die numerischen Probleme bezüglich der Fehlergrenzen hingewiesen. Im dritten Kapitel werden komplexere Gleichungssysteme behandelt, wobei die Anwendung der Laplace-Transformation demonstriert wird. Es werden klassische Fälle wie die Mikroreversibilität und die Stationaritätsbedingung, aber auch innovativere Methoden, z.B. die Monte-Carlo-Simulation, angesprochen.

Auf die bisherigen grundlegenden Erörterungen folgen in Kapitel 4 spezielle Ausführungen über die Schnelle Kinetik. Im Anschluß an diffusionskontrollierte Reaktionen werden periodische und aperiodische Relaxationsverfahren diskutiert. Es schließen sich grundlegende und in kinetischer Hinsicht anwendungsorientierte Ausführungen über die Kernresonanzspektroskopie an. Das Kapitel endet mit den Strömungsmethoden, der Fluoreszenzlösung und einem kurzen Hinweis auf elektrochemische Verfahren.

Das fünfte Kapitel führt die Erörterung der grundlegenden kinetischen Theorien fort. Ausgehend von der Arrhenius-Gleichung werden die einfache Stoßtheorie, Potentialflächen sowie quantenmechanische Aspekte bei der Reaktion $H_2 + H$ und beim Übergangszustand mit Hilfe der Zustandssummen behandelt. Es folgen Beispiele aus der kinetischen Praxis, und der Zusammenhang zwischen Freien Aktivierungsenthalpien und Freien Reaktionenthalpien wird diskutiert. Hierbei werden die Vorstellungen von Hammond, Brønsted und Marcus angesprochen. Im sechsten Kapitel findet sich die Beschreibung einiger grundlegender kinetischer Phänomene. Im Bereich der Katalyse werden der Einfluß von Säuren und Basen auf chemische Reaktionen herausgegriffen und die pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten behandelt. Den Abschluß des Kapitels bilden die mechanistisch sehr interessanten Isotopeneffekte.

Für einen organisch-chemisch orientierten Leser am interessantesten ist wohl das Kapitel 7 über Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen. Das Kapitel beginnt mit den „linearen Beziehungen der Freien Energie“, bei denen Aktivierungs- und Reaktionsgrößen in Relation gesetzt werden. Exemplarisch werden diese Vorstellungen auf die Substituenteneffekte bei Arenen angewendet. So werden die Hammett-Beziehung und auch ihre Grenzen eingehend diskutiert. Es folgen Erweiterungen dieser Vorstellungen auf nichtlineare Effekte unter