

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 Energienäherflächen 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

Einbezug von Elektronegativität, Polarisierbarkeit und Resonanzeffekten. Darüber hinaus werden Substituenteneffekte an aliphatischen Verbindungen behandelt und über die Taft-Konstante alkalische und saure Hydrolysereaktionen diskutiert, wobei auch sterische Effekte berücksichtigt werden. Weiterhin werden das „Hard-Soft-Konzept“ und isokinetische Beziehungen angesprochen. Erfreulicherweise wird hier das große Problem der Fehlerfortpflanzung bei der Bestimmung von Aktivierungsgrößen einbezogen, so daß eine Vortäuschung isokinetischer Beziehungen durch numerische Fehler vermieden wird.

Den Abschluß des Buches bildet ein Kapitel über den Einfluß des Mediums, und es wird gezeigt, daß sich bei der Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten im Vergleich zur Gasphase Unterschiede bis um den Faktor 10^{15} ergeben können. Ferner finden sich Theorien über das dielektrische Kontinuum, wie bereits von Born vorgeschlagen, aber auch die Ansätze von Hughes-Ingold. Intermolekulare Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln werden unter Berücksichtigung von Molrefraktion, Polarisation, Coulomb-Potentialen, Charge-Transfer-Effekten und Wasserstoffbrückenbindungen diskutiert. Besonders wichtig sind in diesem Zusammenhang die empirischen Lösungsmittelskalen auf thermodynamischer und spektroskopischer Grundlage, etwa nach Gutmann, Kosower oder Reichardt.

Das vorliegende Werk geht in seinem Inhalt wesentlich über das hinaus, was in umfangreichen Lehrbüchern der Physikalischen Chemie zum Thema Kinetik abgehandelt wird. Die vielen Beispiele geben einen eindrucksvollen Überblick über die verschiedensten Phänomene und bereits untersuchten Reaktionen. Für den praktisch arbeitenden Chemiker sind insbesondere die vielen Verfahren zur numerischen Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten sehr nützlich, da unter anderem großer Wert auf Fehlerbetrachtungen gelegt wird. Das leicht lesbare Buch ist auch für Studenten eine große Bereicherung und kann uneingeschränkt empfohlen werden.

Franz L. Dickert
Institut für Physikalische Chemie
der Universität Erlangen

Preparative Polar Organometallic Chemistry 2. Von L. Brandsma. Springer, Berlin, 1990. XII, 227 S., Broschur DM 86.00. – ISBN 3-540-52749-4

Dieser zweite Band, in dem Herstellung und Umsetzungen von Lithium-, Natrium- und Kaliumverbindungen beschrieben werden, die durch Deprotonierung an einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom entstehen, ergänzt den 1987 erschienenen ersten Band auf das beste, in dem von solchen Li(Na,K)-Verbindungen die Rede ist, die aus der Deprotonierung an einem sp^2 -hybridisierten C-Atom hervorgehen. Die Sorgfalt, mit der „die Brandsmas“ hergestellt sind, ist fast schon sprichwörtlich – wer die Liebe des Autors zum experimentellen Detail gerade bei Organometallverbindungen kennt, ist nicht überrascht. Nachdem Li(Na,K)-Verbindungen in den achtziger Jahren mit zu den bedeutendsten Synthesereagentien in der Organischen Chemie geworden sind, ist es äußerst hilfreich, nun auch eine Fülle von sorgfältig überprüften experimentellen Vorschriften für „ sp^3 -Anionen“ zur Verfügung zu haben. Dieser zweite Band gehört somit wie der erste in jedes organisch-chemische Labor!

Im einzelnen werden folgende Kapitel abgehandelt:

1. Reactivity of Polar Organometallic Intermediates;
2. Metallation of Aromatic and Olefinic Hydrocarbons;
3. Metallation of Saturated Sulfur Compounds;
4. α -Metallation of Derivatives of Toluene Containing Heteroatoms;
5. Metallation of Heteroatom-Substituted Allylic and Benzylic Compounds;
6. Metallation of Heterocyclic Compounds;
7. Metallation of Aldimines and Ketimines;
8. Metallation of Nitriles and Isonitriles;
9. Generation of Lithium Halocarbenoids;
10. Metallation of Carbonyl and Thiocarbonyl Compounds.

Im Anhang gibt es zunächst für die in den Kapiteln 2–10 besprochenen Metallierungen und Umsetzungen mit Elektrophilen einen sehr nützlichen, tabellarischen „Metallation-Functionalization“-Index. Daran schließt sich eine Liste der in Band 1 und 2 genannten Ausgangsverbindungen an. Als nächstes folgt ein Inhaltsverzeichnis für beide Bände. Dann werden typische Reaktionen und spezielle Techniken anhand von Beispielen aus beiden Bänden tabellarisch erfaßt, und den Schluß bildet ein Abschnitt über Reinigung und Aufbewahrung einiger Reagenzien und Lösungsmittel.

Fazit: Ich kann mich nur wiederholen und den zweiten Band wie den ersten all denjenigen dringend empfehlen, die mit Li(Na,K)-organischer Chemie zu tun haben, und das dürften sehr viele sein.

Gernot Boche
Fachbereich Chemie
der Universität Marburg

Chaotic Evolution and Strange Attractors. Von D. Ruelle. Cambridge University Press, Cambridge (UK), 1989. VIII, 96 S., Paperback £ 8.95. – ISBN 0-521-36830-8

Der Autor ist ein weltbekannter Experte auf dem Gebiet der Theorie komplexer dynamischer Systeme, insbesondere der Theorie von Turbulenzphänomenen. Er faßt in dem vorliegenden Büchlein eine Vorlesungsreihe zusammen, die er im Jahre 1987 an der Accademia dei Lincei in Rom gehalten hat. Der Band ist in zwei Teile gegliedert. Im ersten wird das Phänomen der Turbulenz vorgestellt und einige seiner Eigenschaften am Beispiel niedrigdimensionaler chaotischer Attraktoren diskutiert. Hier knüpft der Verfasser an Bekanntes an. Ist doch das deterministische Chaos – eine Klasse unregelmäßiger Lösungsformen komplexer dynamischer Systeme, die äußerst empfindlich auf Veränderungen der Anfangsbedingungen reagiert – im letzten halben Jahrzehnt so populär geworden, daß jeder Naturwissenschaftler zumindest schon davon gehört hat. Die fundamentale Frage, wie aus einer regellosen Zeitreihe von Meßwerten geschlossen werden kann, daß dem beobachteten Phänomen ein chaotischer Attraktor zugrunde liegt und keine zufälligen Schwankungen, wird eingehend behandelt. Der Autor führt auch den für ein Verständnis chaotischer Dynamik unentbehrlichen Begriff der fraktalen Dimension ein.

Der zweite Teil des Bandes befaßt sich mit deterministischem Chaos aus der Sicht der Ergodentheorie. Hier geht der Verfasser an die Front der gegenwärtigen Wissenschaft, denn dies ist auch eines seiner engeren Fachgebiete. Es ist unvermeidlich, daß die von den mathematischen Grundlagen her nicht einfache Maßtheorie ausführlich zur Sprache kommt. Zur Beschreibung chaotischer Dynamik sind die charakteristischen Exponenten von fundamentaler Bedeutung, stehen sie doch in direkter Beziehung zu Dimension und Entropie der Attraktoren. Im letzten Abschnitt behandelt der Autor noch ein anderes zur Zeit in Fachkreisen intensiv diskutiertes Phänomen: „Resonanzen“ in dynamischen Systemen, welche ihre Ursache in Singularitäten in der komplexen Vervollständigung des Frequenzspektrums haben. Sie stehen in direktem Zusammenhang mit dem zeitlichen Abklingenverhalten der Systeme. Wie der Autor in seiner