

gen sowie C,C- und C,N-Dreifachbindungen und schließt mit einem Kapitel über die Reduktion weiterer Substrate (N-, Hg-, Pd-, S-, P-, Si- und B-haltige Derivate). Der dritte Teil bietet auf 12 Seiten in Tabellenform einen Überblick zur reduktiven Erzeugung der bedeutendsten funktionellen Gruppen, wobei Produkte, Edukte, Reagentien und die zugehörigen Abschnitte des Buches jeweils nebeneinanderstehen. Mit diesen nach Produktstruktur geordneten synoptischen Tabellen, dem nach Substratstruktur unterteilten Inhaltsverzeichnis sowie einem zusätzlichen elfseitigen Index, der nach Reagenstyp gegliedert ist, hat der Leser einen guten Zugriff auf die ihn interessierenden Transformationen.

Die Auswahl der Beispiele zur Illustration der Selektivitäten ist durch den Einschluß zahlreicher synthetisch relevanter polyfunktioneller Substrate gut gelungen. In der ausführlichen Diskussion der abgestuften Reaktivität unterschiedlicher funktioneller Gruppen gegenüber Aluminium- und Borhydriden und der klaren Angabe jeweils passender chemoselektiver Reagentien liegt sicherlich die Stärke dieses Buches. Der Behandlung substrat- und reagensinduzierter stereoselektiver Umwandlungen wird ebenfalls ein gebührender Raum reserviert, doch wird die Freude am Lesen dieser Abschnitte stark getrübt (siehe unten). Ausbeuten bleiben durchweg unerwähnt; stichpunktartige Blicke in die zitierten Originalarbeiten zeigen aber, daß die geschilderten Umsetzungen ergebnisreich verlaufen.

Leider enthält das Buch viele Fehler, die durch ein gewissenhaftes Korrekturlesen leicht hätten vermieden werden können. Die Mängelliste reicht von einfachen Flüchtigkeitsfehlern (beispielsweise S. 39: „most hindered double bond“ statt „least substituted...“, S. 99: „trapping of the aluminum enolates obtained from alkyl halides“ statt „...with alkyl halides“, S. 143: „to treat the sulfones“ statt „...the sulfoxides“) und falsch oder unvollständig gezeichneten Strukturen (beispielsweise S. 26: Sulton statt Sulfat, S. 32: freier Alkohol statt TMS-Ether, S. 36 und 148: Primärozonid statt Sekundärozonid und demgemäß auch Nennung falscher Produkte, S. 94: fehlendes Imidstickstoffatom sowie fehlende CH₂-Gruppe im chiralen Auxiliar, S. 52: Stereochemie der Ringverknüpfungen in den Dekalonen weggelassen, S. 97: relative Konfigurationen der 3,5-Dimethylcyclohexanone nicht dargestellt) über unpassende Formulierungen (beispielsweise S. 29: „the reaction proceeds with configuration inversion“ und S. 37: „the reaction can be regioselective“ als Kommentare zu Reaktionen, die die angesprochenen Selektivitäten nicht erkennen lassen, oder S. 71: „the reduction follows the Felkin-Anh rule“ als Erläuterung der stereoselektiven Reduktion von Ketonen, die kein stereogenes Zentrum am α -C-Atom aufweisen) bis zu irreführenden Angaben, die sich ausgerechnet in den wichtigen Kapiteln über die Stereoselektivität der Reduktion von Ketonen häufen (beispielsweise S. 49, 50 und 54: Vertauschung von Haupt- und Nebenprodukten der Reduktion von C-22-Ketonen der Steroidreihe – zum Teil fehlt hier auch die Methylgruppe an C-20, S. 62–63: Verwechslung von Haupt- und Nebenprodukten der Reduktion von 2-Acyl-1,3-oxathianen und Abbildung der falschen Enantiomere, S. 68: die irrelevante Aussage „the two conformations C₁ and C₂ are equally populated“, wo es auf unterschiedliche Reaktivitäten ankommt). Leser, die am stereoselektiven Aufbau von Steroidseitenketten oder an einer Anwendung der Eliel-Methode zur enantioselektiven Darstellung von α -Hydroxyaldehyden interessiert sind, seien unbedingt auf die Primärliteratur verwiesen.

Zusammenfassend hinterläßt dieses Buch daher einen zwispältigen Eindruck, und der im Vorwort von H. C. Brown ausgesprochenen Empfehlung „this book should be in the personal library of every chemist engaged in organic

synthesis“ kann der Rezensent erst nach einer gründlichen Überarbeitung vorbehaltlos zustimmen.

Peter Metz
Organisch-chemisches Institut
der Universität Münster

Metal-Surface Reaction Energetics. Theory and Applications to Heterogeneous Catalysis, Chemisorption, and Surface Diffusion. Herausgegeben von E. Shustorovich. VCH Publishers, New York/VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991. XII, 232 S., geb. 144.00 DM. – ISBN 0-89573-776-0/3-527-27938-5

Die Wechselwirkung von Gasen mit Oberflächen ist ein seit vielen Jahren intensiv bearbeitetes Gebiet der Chemie. Das vorliegende Buch bietet in fünf Kapiteln einen Überblick über theoretische Methoden zur Beschreibung der Energetik der Gas-Metalloberflächen-Wechselwirkung im Hinblick auf Oberflächendiffusion, dissoziative und nichtdissoziative Chemisorption sowie katalytische Prozesse. Die einzelnen Kapitel werden durch den Vergleich theoretischer Ergebnisse mit experimentellen Daten abgerundet.

Das erste Kapitel (etwa 50 Seiten) ist der Untersuchung von Adsorptionsenergien und dissoziativen Reaktionspfaden mit quantenchemischen Clusterrechnungen gewidmet: P. E. Siegbahn und U. Wahlgren zeigen nach einer Einführung in das theoretische Konzept der Clusterrechnungen anhand von einigen Beispielen die Leistungsfähigkeit und die praktischen Grenzen dieses Konzeptes. Dieses Kapitel besticht durch eine leichtverständliche Darstellung der Grundzüge eines komplexen Themas und sollte auch für Nicht-Insider verständlich sein.

J. B. Benzmer stellt im folgenden, etwa 50 Seiten langen Kapitel thermodynamische Methoden zur Behandlung der Adsorptions- und Reaktionsenergetik an Oberflächen vor. Im wesentlichen handelt es sich hierbei um Anwendungen der Bond-Order-Conservation(BOC)-Methode zur Abschätzung von Adsorptions- und Reaktionsenergien, anhand welcher kinetische Größen bestimmt werden können. Die vorgestellten Methoden sind aufgrund der Komplexität des Gebietes und der geringen Zahl an verfügbaren thermodynamischen Daten natürlich auf Näherungen und phänomenologische Vorgehensweisen angewiesen.

Das nächste Kapitel (R. C. Baetzold) befaßt sich auf etwa 30 Seiten mit der Diffusion von atomaren und molekularen Adsorbaten auf Oberflächen. Auch bei diesem Gebiet, das für die Dynamik von Oberflächenprozessen wie Nucleation, Kristallwachstum und Reaktion wichtig ist, kommt das BOC-Modell zur Anwendung.

Im vierten Kapitel (etwa 40 Seiten) gehen D. Halstead und S. Holloway auf Simulationsrechnungen zur dissoziativen und nichtdissoziativen Adsorption mit der Split-Operator-Methode ein (Beispiel: H₂ auf Metalloberflächen). Mit dieser Methode wird die Zeitentwicklung der Wellenfunktion eines Moleküls unter Berücksichtigung von Translations-, Rotations- und Vibrationsfreiheitsgraden bei Streuung an einem Oberflächenpotential behandelt. Nach einer Einführung in die Rechenmethode werden Ergebnisse der Rechnungen für Modellpotentiale mit verschiedenen Reaktionsbarrieren vorgestellt.

Im letzten Kapitel des Buches (etwa 30 Seiten) geht A. T. Bell auf Konzepte zur Behandlung von Mechanismen und Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen unter Anwendung der BOC-Methode ein. Das Kapitel beginnt mit einer Darstellung des zugrundeliegenden Konzeptes und wird mit einigen Beispielen und Simulationsrechnungen zur Bestim-

mung von Reaktionsenergetiken und Reaktionspfaden abgeschlossen.

Das Buch wendet sich an Wissenschaftler, welche auf dem Gebiet der Oberflächenchemie oder der heterogenen Katalyse tätig sind. Die einzelnen Kapitel sind zwar im wesentlichen theoretischer Natur, aber die Darstellung des Stoffes ist auch für einen Nichttheoretiker verständlich. Somit kann dieses Buch auch Studenten höherer Semester zur Lektüre empfohlen werden. Viele Tabellen mit experimentellen und berechneten energetischen Daten für verschiedene Adsorbate auf diversen Metallsubstraten geben diesem Buch auch als Nachschlagewerk einen gewissen Wert. Kritisch ist anzumerken, daß inhaltliche Überschneidungen einzelner Kapitel auftreten und daß einige Kapitel sich zu sehr auf die Anwendung des BOC-Formalismus konzentrieren. Im Vorwort betont der Herausgeber, daß für zukünftige Fortschritte das gegenseitige Verstehen von Theoretikern und Experimentatoren von entscheidender Bedeutung sein wird. In diesem Sinne ist das vorliegende Buch ein durchaus begrüßenswerter Beitrag.

Helmut Kühlenbeck

Institut für Physikalische Chemie 1
der Universität Bochum

Physical Chemistry. Von *R. A. Alberty* und *R. J. Silbey*. Wiley, Chichester, 1992. XIII, 898 S., Broschur 19.95 £, 35.95 \$. – ISBN 0-471-55220-8

Die Ursprünge dieses bekannten Lehrbuchs über Physikalische Chemie gehen 79 Jahre zurück auf ein Buch mit dem Titel „*Outlines of Physical Chemistry*“, das 1913 von F. Getman verfaßt wurde. Der Titel des Buches wurde 1955 geändert in „*Physical Chemistry*“, als R. Alberty als Coautor zusammen mit F. Daniels das Buch überarbeitete. Für die neue Ausgabe wird die Verantwortung zwischen R. J. Silbey und R. A. Alberty aufgeteilt.

Wie frühere Ausgaben ist das Buch in vier Teile gegliedert. Der Teil über Thermodynamik behandelt am Anfang die Umwandlung der verschiedenen Energieformen und die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften, die damit verbunden sind (1. Hauptsatz der Thermodynamik). Auf der Grundlage des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik und der Definition der Entropie wird die natürliche Richtung von physikalischen Prozessen untersucht und die Frage beantwortet, ob ein Prozeß abläuft oder nicht. Dies führt zur Definition der Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion mit ihrer Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Konzentration. Das Prinzip des chemischen Gleichgewichts wird dann übertragen auf das Gleichgewicht zwischen mehreren Phasen, auf elektrochemische Zellen und auf biochemische Reaktionen.

Der zweite Teil des Buches führt die grundlegenden Ideen der Quantenmechanik ein und wendet sie auf Atome und Moleküle an, um deren spektroskopische Eigenschaften abzuleiten und um die Natur der chemischen Bindung zu verstehen. Für Atome und kleine Moleküle werden Methoden zur Berechnung ihrer Energiezustände und Geometrie ausführlich diskutiert. Die Symmetrie wird als Konzept eingeführt, um diese Rechnungen für größere Moleküle zu vereinfachen. Spektroskopische Techniken von der NMR-Spektroskopie bis zur UV-Spektroskopie werden ausführlich beschrieben. Diese Techniken werden dann angewendet, um Atome und Moleküle zu identifizieren und um Informationen über ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften zu erhalten. Die Bedeutung der Entwicklung des Lasers

für die Atom- und Molekülspektroskopie wird erläutert, und der wachsenden Bedeutung der NMR-Spektroskopie wird durch ein separates Kapitel Rechnung getragen.

Im Abschnitt über statistische Mechanik und Kinetik werden die Daten aus quantenmechanischen Rechnungen und spektroskopischen Messungen zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von einfachen Systemen verwendet. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen werden miteinbezogen, um diese Methode auf verdichtete Gase, Flüssigkeiten und Festkörper zu übertragen. Gaskinetische Theorien dienen dem Verständnis der Transporteigenschaften von Gasen und des Ablaufs von chemischen Reaktionen in der Gasphase. Nach der Betrachtung von komplexen Mechanismen in chemischen Reaktionen werden die Potentialfläche und die Theorie des Übergangszustands eingeführt. Photochemische Methoden, um sehr reaktive Atome und Moleküle zu erzeugen und zu untersuchen, werden ausführlich beschrieben. Schließlich werden die Grundlagen der chemischen Kinetik auf die flüssige Phase übertragen, wo Viskosität, Diffusion und der elektrische Transport von Ionen miteinbezogen werden müssen.

Der letzte Teil über makroskopische und mikroskopische Strukturen behandelt Makromoleküle mit einer Molmasse von 10^4 bis 10^5 g mol^{-1} . Die Röntgenstrahlbeugung wird als Methode zur Untersuchung der Struktur von Festkörpern vorgestellt. Die elektrische Leitfähigkeit mit ihrer Abhängigkeit von Kristalleigenschaften wird verwendet, um die Modellvorstellung des Halbleiters einzuführen. Ein eigenes Kapitel ist den Prozessen gewidmet, die zwischen der Gasphase und Festkörpern ablaufen, um katalysierte Reaktionen erklären zu können.

Das Buch endet mit einem Anhang, der nützliche Daten enthält über physikalische Größen und Einheiten, Werte physikalischer Konstanten, thermodynamische Tabellen, mathematische Formeln und Symbole für physikalische Größen und deren SI-Einheiten. Im ganzen Buch wird großer Wert auf die Wahl der richtigen Einheiten für die Messung und Interpretation physikalischer Größen gelegt.

Im Vergleich zu früheren Ausgaben wurde einiges verändert und verbessert: Der Abschnitt über den 2. Hauptsatz der Thermodynamik wurde vollständig überarbeitet. Sehr früh wird eine thermodynamische Temperaturskala eingeführt, und der 2. Hauptsatz wird aus dem Clausius-Theorem abgeleitet. Im allgemeinen wird mehr Wert auf das Verständnis der Entropie gelegt und auf die Lösung von Problemen im Zusammenhang mit dem chemischen Gleichgewicht. Der Unterschied zwischen extensiven und intensiven Größen wurde klarer herausgearbeitet, indem für molekulare Größen eine eigene Nomenklatur verwendet wird. Im Teil über Quantenmechanik und Spektroskopie werden lineare Operatoren früher eingeführt und öfter verwendet. Im ganzen Abschnitt werden quantenmechanische Prinzipien zur Ableitung spektroskopischer Eigenschaften und molekularer Parameter angewendet. Im Teil über statistische Mechanik wird die Maxwell-Boltzmann-Verteilung gleich zu Beginn eingeführt. Die thermodynamischen Eigenschaften des idealen Gases lassen sich so auf einfache Weise ableiten. Die theoretischen Modelle der Kinetik wurden mit dem Kapitel über Photochemie verbunden und bilden eine abgeschlossene Einheit. Die photochemische Zersetzung der stratosphärischen Ozonschicht und die Bedeutung von ultrakurzen Laserpulsen für das Verständnis des Übergangszustands werden ausführlich in besonderen Kapiteln besprochen. Im letzten Abschnitt wurden zwei vollständig neue Kapitel über Makromoleküle und Oberflächendynamik hinzugefügt, die der Wichtigkeit und dem schnellen Wachstum dieser Gebiete Rechnung tragen. Die Anzahl der Beispiele im Text wurde um 30 Prozent erhöht, um das Verständnis der theoretischen