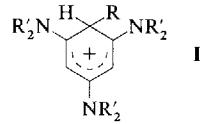


- gel. M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992; b) W. Hohre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- [6] Cf. a) M. R. Ibrahim, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 819; b) H. Vančík, K. Percac, P. Buzek, P. von R. Schleyer, *ibid.* eingereicht.
- [7] a) H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, Y. Apeloig, V. Braude, D. Danovich, A. Berndt, N. Stamatis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1546; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1479; b) H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4937; c) H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, K. Hori, *ibid.* **1992**, *114*, 9343.
- [8] a) A. C. M. Wojtyniak, J. A. Stone, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1986**, *74*, 59 (siehe dort insbesondere Tab. 6); b) J. M. Stone, J. A. Stone, *ibid.* **1991**, *109*, 247.
- [9] a) F. Cacace, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 215; b) S. Fornarini, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1314; c) F. Cacace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, R. Gabrielli, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, *84*, 17; d) F. Cacace, M. E. Crestoni, G. De Petris, S. Fornarini, F. Grandinetti, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 3099. In dieser Arbeit wird über STO-3G-Rechnungen an  $C_6H_5SiMe_3^+$  und anderen Arenium-Ionen mit partieller Geometrieoptimierung berichtet. e) M. Attina, F. Cacace, A. Ricci, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5937; f) M. Attina, F. Cacace, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, *120*, R1; g) F. Cacace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6776.
- [10] S. Sieber, P. von R. Schleyer, J. Gauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6987.

Im unsubstituierten Benzenium-Ion ( $C_6H_5^+$ , protoniertes Benzol) mit  $C_{2v}$ -Geometrie (MP2/6-31G\*) sind die C-C-Bindungen zum Methylen-C-Atom deutlich länger (1.464 Å) als die analogen Bindungen in 3, da diese in 3 durch starke C-Si-Hyperkonjugation verkürzt werden. Wir halten es für völlig unangemessen, dass Lambert et al. den durch drei Aminosubstituenten mit  $\pi$ -Donorwirkung in den *ortho*- und *para*-Positionen stark stabilisierten  $\sigma$ -Komplex I,  $NR_2^+$  = Pyrrolidinio,  $R$  = Me (F. Effenberger, F. Reisinger, K. H. Schönwälder, P. Bäuerle, J. J. Stezowski, K. H. Jogun, K. Schölkopf, W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 882) als kristallographisches Modell für einen  $[R_3Si-Toluol]^+$ - $\sigma$ -Komplex verwenden.



- [11] D. K. Sen Sharma, S. Ikuta, P. Kebarle, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2325.
- [12] A. R. Reed, L. A. Curtiss, F. H. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [13] Y. Apeloig in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, 1989, S. 184.
- [14] Y. Apeloig, A. Stanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2806; Y. Apeloig, R. Biton, A. Abu-Freih, *ibid.* **1993**, *115*, 2522.
- [15] C. S. Q. Lew, R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, im Druck.

## BÜCHER

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezessenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an den Buchredakteur Dr. Gerhard Karger, Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-69451 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland, senden. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

### Buchbesprechungen

**Praktikum in Allgemeiner Chemie. Ein umweltschonendes Programm für Studienanfänger mit Versuchen zur Chemikalien-Rückgewinnung. Teil 1.** Herausgegeben von H. Fischer. Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel/VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992. IV, 322 S., Spiralbindung 48.00 DM. – ISBN 3-906 390-05-5/3-527-29034-6

Hanns Fischer hat mit seinem „abfallarmen Zürcher Anfängerpraktikum“ nicht nur in der chemischen Fachliteratur (*Chimia* **1991**, *45*, 77; *Chem. Unserer Zeit* **1991**, *25*, 249), sondern auch in der allgemeinen Presse (z.B. *Neue Zürcher Zeitung* vom 21. November 1990, *Die Zeit* vom 30. November 1990) Furore gemacht. Mit dem „Praktikum in Allgemeiner Chemie“ werden nun die einzelnen Arbeitsvorschriften, bisher als Skripten außerhalb der Universität Zürich eher unter dem Tisch gehandelt, einer breiten Öffentlichkeit zugänglich.

Das vorliegende Buch enthält die Versuchsanleitungen des Anfängerpraktikums in Chemie, das als Semesterkurs mit ca. acht Stunden pro Woche von Studenten der Naturwissenschaften absolviert wird. Das Praktikum und damit auch das Buch gliedert sich in Laboratoriumstechnik (sechs Versu-

che), Allgemeine Chemie und Anorganische Chemie. In der Allgemeinen Chemie wird dem Gleichgewichtsbegriff breiter Raum eingeräumt, dabei werden mehr physikalisch-chemische Gleichgewichte (Lösung/Festkörper, Festkörper/Gas, Verteilungsgleichgewichte) in insgesamt 13 Versuchen abgehandelt. Den eigentlichen chemischen Gleichgewichten (Säure/Base-, Komplexbildungs- und Redoxgleichgewichte) sind 15 Versuche gewidmet. Eigenartigerweise werden übrigens Redoxreaktionen nicht explizit als Gleichgewichte bezeichnet, obwohl speziell darauf hingewiesen wird, daß Lösungen der nur oxidierten oder nur reduzierten Spezies nicht existieren. Im anorganisch-chemischen Teil werden als Beispiele für Trennungsgänge unter anderem die  $H_2S$ -Gruppe, die Ammonsulfidgruppe sowie eine Trennung von Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen behandelt. Es sind zunächst jeweils zwei bekannte aus bis zu acht möglichen Kationen oder sechs möglichen Anionen zu trennen (fünf Versuche). In zwei „echten“ Trennungen müssen dann zwei bzw. vier unbekannte Kationen und ein bzw. ein bis drei unbekannte Anionen getrennt und nachgewiesen werden. Zwei weitere Versuche sind der qualitativen Analyse einer ausländischen(!) Münze und den Anionen in einem Erfrischungsgetränk gewidmet. Der Bereich der quantitativen Analyse wird mit einer Säure-Base-Titration, einer komplexometrischen Wasserhärtebestimmung, einer Redoxtitration sowie mit einer gravimetrischen Bestimmung abgedeckt. Es folgen im Praktikumsprogramm drei einfache Präparate ( $SnO$ ,  $CuCl$  in fünf Stufen aus  $Cu$ ,  $CrO_3$ ). Das  $CrO_3$  wird dann sinnvoll zur Oxidation von Isoborneol eingesetzt. Der letzte Praktikumsteil beschäftigt sich mit Phasengleichgewichten (fraktionierende und azeotrope Destillation, Schmelzdiagramm). Auf den folgenden ca. 30 Seiten wird in 20 Versuchen die Aufarbeitung der während des Praktikums anfallenden „Reste“ beschrieben (Reste mit  $Ba$ ,  $Pb$ ,  $Ce$ ,  $Cr$ ,  $Fe(CN)_6$ ,  $Co$ ,  $Cu$ ,  $Mn$ ,  $Ni$ ,  $Ag$ ,  $Sr$ ,  $Zn$  und  $Sn$  sowie Hilfsstoffe [ $Na_2SO_4$ ,  $SiO_2$ ] und organische Lösungsmittel). Einige Tabellen und 24 perforierte Arbeitsblätter, auf denen der Student seine Versuche protokolliert und vom Assistenten testieren lässt, runden das Buch ab.

Über den Sinn oder Unsinn eines kurzmäßig durchgeführten Anfängerpraktikums in Allgemeiner und Anorganischer Chemie anstelle der herkömmlichen „freien“ qualita-

tiv- und quantitativ-analytischen Anfängerpraktika läßt sich trefflich streiten. Nur mit Mühe widersteht der Rezensent der Versuchung, an dieser Stelle in die oft polemisch geführte Diskussion einzutreten. Der „Hanns Fischer“ ist kein Lehrbuch und (anders als z.B. der klassische „Jander-Blasius“) auch kein umfassendes „Kochbuch“, sondern genau auf das Zürcher Kurspraktikum zugeschnitten: ein typisches Praktikumsskriptum also (und eines der besten, die der Rezensent je in den Händen hielt). Wer ist die Zielgruppe des Buches? Das sind zunächst einmal die Praktikanten in Zürich, für die das Buch wohl unverzichtbar ist. Für den Einmalgebrauch im Labor hätte man aber ruhig ein einfacheres Papier verwenden und damit vielleicht den doch ziemlich hohen Preis reduzieren können. Außerhalb von Zürich ist das Buch für Studenten von geringem Nutzen. Es sollte aber Pflichtlektüre für alle diejenigen sein, die ein Grundpraktikum in Allgemeiner und/oder Anorganischer Chemie leiten oder organisieren. Dieser Personengruppe wird die Lektüre viele Anregungen zur (Um-)Gestaltung bestehender Praktika oder vielleicht sogar zum radikalen Neuanfang vermitteln. Läßt die nach Aussagen des Verlags recht hohe Verkaufszahl in Deutschland hoffen, daß unseren Anfängerpraktika eine baldige Metamorphose bevorsteht?

Hubert Wadeohl

Anorganisch-chemisches Institut  
der Universität Heidelberg

**Solid State Chemistry. An Introduction.** Von L. Smart und E. Moore. Chapman & Hall, London, 1992. XII, 292 S., Broschur 15.95 £. – ISBN 0-412-40040-5

L. Smart und E. Moore haben sich die Aufgabe gestellt, speziell für Studenten des Grundstudiums ein *einführendes* Lehrbuch der Festkörperchemie zu schreiben, und – um das Urteil vorwegzunehmen – es ist den Autoren ausgezeichnet gelungen. Das Buch führt in acht Kapiteln in die Festkörperchemie ein, wobei jedes Kapitel grundlegend und nahezu voraussetzungsfrei eingeleitet wird.

Kapitel 1 befaßt sich mit einfachen Kristallstrukturen, die durch Lückenbesetzung dichtester Kugelpackungen beschrieben werden. Die in Grün und Grau gehaltenen, zweifarbigigen Abbildungen sind übersichtlich und klar. Nur das Strukturbild vom Quarz ist zu kritisieren, da die helicale Tetraederverknüpfung nicht zu erkennen ist. Kapitel 2 behandelt die Bindungen im Festkörper anhand des Bandstrukturmodells, Kapitel 3 Gitterdefekte und nichtstöchiometrische Verbindungen. Immer wieder sucht das Buch Beziehungen zu modernen technischen Anwendungen, in diesem Kapitel sind es beispielsweise Sauerstoff-Ionenleiter und der Natrium-Schwefel-Akkumulator. Kapitel 4 behandelt niedrig-dimensionale Festkörper wie Polyacetylen sowie die Tetracyanoplinate und ihre anisotropen physikalischen Eigenschaften. Kapitel 5 führt in die Strukturchemie der Zeolithe ein. Auch moderne Methoden zur Strukturaufklärung von Zeolithen wie die  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-Kernresonanz-Spektroskopie werden behandelt. Bei der Anwendung der Zeolithe werden ihre Eigenschaften als Katalysatoren in den Mittelpunkt gestellt. Kapitel 6 befaßt sich mit den optischen Eigenschaften von Festkörpern, wobei wiederum der Bezug zur aktuellen Technik hergestellt wird: Die Funktionsweise von Elektroluminesenzdioden und Halbleiterlasern wird anschaulich erklärt. Kapitel 7 hat die magnetischen Eigenschaften fester Stoffe zum Gegenstand. Nach einer kurzen Einführung in die verschiedenen Arten des Magnetismus wird auf Anwendungen eingegangen, beispielsweise auf die Datenspeicherung mit ferromagnetischen Materialien wie

$\text{CrO}_2$  oder mit ferrimagnetischen Materialien in Form von Magnetblasenspeichern. Das Schlußkapitel 8 behandelt die Supraleitfähigkeit. Zu diesem aktuellen Thema findet sich ein historischer Überblick über die Entdeckung und Entwicklung der Supraleitung, eine etwas zu oberflächlich geratene, aber anschauliche Deutung der Bardeen-Cooper-Schrieffer-Theorie und eine ausführliche Behandlung der Strukturen oxidischer Supraleiter. Jedes Kapitel wird mit einer kommentierten Liste vertiefender Literatur und Fragen, zu denen gleich die Antworten geliefert werden, abgeschlossen. Die Fragen sind geschickt gewählt, so daß es möglich ist, den eigenen Wissensstand zu prüfen.

Mit einem Umfang von weniger als 300 Seiten hat das Buch naturgemäß einige Lücken. Beispielsweise wird auf die Ligandenfeldtheorie und auf präparative Aspekte der Festkörperchemie wie chemische Transportreaktionen nicht eingegangen. Anstatt ein umfassendes Werk über Festkörperchemie zu verfassen, gelang den Autoren aber ein seltenes Kunststück, nämlich ein Lehrbuch, das beim Lesen Freude bereitet und sehr gut dafür geeignet ist, bei Studenten das Interesse an der „trockenen“, aber aktuellen Festkörperchemie zu wecken. Für den deutschsprachigen Raum wünscht man sich allerdings eine deutsche Übersetzung. Die Akzeptanz englischer Lehrbücher ist bei Studenten, die nur gymnasiale Englischkenntnisse an die Universität mitbringen, nach der Erfahrung des Rezensenten gering.

Johannes Beck

Institut für Anorganische  
und Analytische Chemie  
der Universität Gießen

**Thermodynamik. Grundlagen und Anwendungen in der allgemeinen Chemie.** 2. Auflage. Von R. Reich. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993. XII, 345 S., Broschur 36.00 DM. – ISBN 3-527-28266-1

In der zweiten Auflage des obengenannten Buches ist der Autor seiner in der Einleitung erklärten Absicht treu geblieben, eine vereinfachte und anschauliche Darstellung der Thermodynamik zu geben, in deren Mittelpunkt das chemische Gleichgewicht und seine Abhängigkeit von den thermodynamischen Variablen stehen. Dieser Absicht des Verfassers muß sich der Leser bewußt sein; er darf keine umfassende Darstellung der Thermodynamik erwarten. So fehlen z.B. die realen Mischungen, die Differenz der Molwärmen  $C_p$  und  $C_v$  realer Gase, Siede- und Zustandsdiagramme von Mehrstoffsystemen und die Gibbs'sche Phasenregel. Der Joule-Thomson-Effekt wird in einer Fußnote behandelt. R. Reich beschränkt sich bewußt auf die Grundbegriffe der Thermodynamik, die er nicht formal theoretisch ableitet, sondern an Hand leicht verständlicher Darstellungen erklärt. Dabei verfolgt er das didaktische Ziel, den Leser in die Lage zu versetzen, chemische Gleichgewichte und ihre Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen für beliebige Reaktionen vorauszuberechnen. In dieser Beschränkung ist das Buch zu sehen; es kann also nicht ein allgemeines Lehrbuch der Thermodynamik völlig ersetzen, führt aber die Grundbegriffe sehr klar ein.

Die Gliederung des Stoffes entspricht weitgehend der traditioneller Lehrbücher. Nach der Einführung des Temperatur- und Wärmebegriffs werden die idealen und realen Gasgesetze behandelt, an die sich erfreulicherweise ein Kapitel über die mikroskopische Interpretation von makroskopischen Größen wie Druck und Temperatur anschließt. Erster und zweiter Hauptsatz der Thermodynamik werden ausführlich – und mit vielen Beispielen unterlegt – eingeführt.