

stant bleiben sollte. Experimentelle Informationen über die Barriere wurden in der Gruppe von John C. Polanyi, Autor des siebten Beitrags, aus detaillierten Geschwindigkeitskonstanten $k(V,R,T)$ für Reaktionen vom Typ A + B-C → A-B + C erhalten. Dabei bezeichnen V, R und T die Vibrations-, Rotations- und Translationsenergie in den Produkten. Die Besetzung der Produktzustände wurde über die Chemilumineszenz im Infraroten bestimmt. An farbigen Dreieck-Diagrammen wird die Aufteilung der Reaktionsenergie auf die Freiheitsgrade anschaulich klar. Um noch detailliertere Ergebnisse zu erhalten, müßte man die Ausgangsgeometrie für den reaktiven Stoß einschränken. Dazu könnte man Photoreaktionen verwenden, bei denen beide Reaktionspartner an einer Oberfläche adsorbiert und somit orientiert sind. Photodissoziationen solcher adsorbierten Moleküle mit unterschiedlicher Photonenergie könnten zudem für lokale Streuexperimente genutzt werden, die das Potential in der Nähe der Adsorptionsstelle ausloten.

Dudley R. Herschbach beschreibt im achten Artikel die wesentlichen Impulse, die Pauling für die Entwicklung der Reaktionsdynamik geliefert hat. Dann wendet er sich Themen aus seinem eigenen Arbeitsbereich zu: Ein sehr detailliertes Bild von der Dynamik bimolekularer Reaktionen erhält man, wenn man die Reaktanten in zwei gekreuzten Molekularstrahlen zur Reaktion bringt und die Geschwindigkeits- und Winkelverteilung der Produkte bestimmt. Stark anisotrope Verteilungen zeigen starken „Rückstoßcharakter“ der Reaktion an. Dies läßt sich mit der Knotenstruktur des Frontorbitals erklären. Weitere Überlegungen führen zur Elektronegativitätsregel, daß in Komplexen der Form X-Y-Z die Struktur begünstigt ist, bei der Y das am wenigsten elektronegative Element ist. Solche Streuexperimente liefern Meßwerte, die über alle Stoßparameter und molekularen Orientierungen gemittelt sind. Mißt man die Werte gleichzeitig, kann man die Orientierungsmittelung teilweise zurückrechnen. Besser wäre es aber, die Moleküle vor dem Stoß zu orientieren. Das ist in der Tat unter bestimmten Voraussetzungen möglich, wie Herschbach ausführlich erläutert.

Ein ganz anderes Arbeitsgebiet behandelt die Berechnung der Energie von Atomen und Molekülen mit vielen Elektronen. Erweitert man nämlich die Schrödinger-Gleichung formal auf eine beliebige Zahl von Dimensionen D, dann läßt sie sich für die Grenzfälle D → 1 und D → ∞ exakt lösen. Betrachtet man 1/D als Entwicklungsparameter einer Störungsrech-

nung und interpoliert für D = 3, so erhält man Ergebnisse, die mit aufwendigen ab-initio-Rechnungen erstaunlich gut übereinstimmen. Der Fall 1/D = 0 entspricht dem Grenzfall unendlich großer Elektronenmasse, das heißt, das System verhält sich quasiklassisch mit den Elektronen an räumlich festen Positionen. Man erhält also ein höherdimensionales Analogon der „Lewis-Strukturen“, die G. N. Lewis im Jahr 1916 postulierte. Übergänge zwischen verschiedenen „Lewis-Strukturen“ lassen sich durch Trajektorien entlang einer imaginären Zeitachse darstellen und als Tunneln zwischen verschiedenen Resonanzstrukturen interpretieren.

Die in den beiden vorangegangenen Artikeln beschriebenen Methoden bestimmen asymptotische Eigenschaften der Trajektorien, die den Übergangszustand durchlaufen. Die entsprechenden Observablen sind über die Reaktionszeit integriert und lassen nur indirekte Aussagen über die Lebensdauer des aktivierten Komplexes zu. Diese liegt für viele Reaktionen im Bereich von 10 bis 1000 Femtosekunden. Blitzlichtphotolyse mit dieser Zeitauflösung, von den Autoren des neunten Beitrags, Ahmed Zewail und Richard Bernstein, Femtochemie getauft, sollte es ermöglichen, den Durchgang des Systems durch den Übergangszustand direkt zeitlich zu verfolgen. An die Beschreibung der im California Institute of Technology verwendeten Apparatur schließt sich die Diskussion der wichtigsten Ergebnisse der Femtochemie an. Es ließen sich nicht nur schnelle Zerfallsreaktionen, sondern auch oszillierende Intermediate (quasi-gebundene Zustände) erfassen. Eine kurze Nachschrift berichtet von den Fortschritten der Methode seit etwa 1988.

Im Anschluß an diese neun Artikel wird jeder Autor mit einer kurzen Biographie und einem Photo vorgestellt. Den Abschluß des Buches bildet ein Index, in dem auch die im Text erwähnten Namen aufgeführt sind.

Das Buch wendet sich an interessierte Laien und Spezialisten in gleicher Weise. Es bietet eine Fülle von Material für jeden, der sich über den gegenwärtigen Stand der Kenntnis informieren will. Komplizierte Sachverhalte werden ohne wesentliche Abstriche anschaulich erklärt, auf mathematische Herleitungen wurde völlig verzichtet. So vermittelt dieses Buch in erster Linie eine Vorstellung von Konzepten und Methoden, und es sollte deshalb einen großen Leserkreis finden.

Bernhard Dick

Institut für Physikalische
und Theoretische Chemie
der Universität Regensburg

Organic Photochemistry. A Visual Approach. Von J. Kopecký. VCH Publishers, New York/VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992. IX, 285 S., geb. 98.00 DM. – ISBN 0-89573-296-3/3-527-26952-6

Dieses Buch ist eine Einführung in die Organische Photochemie für Studenten, die schon „normale“ Organische Chemie verdaut haben, sowie für fertige, synthetisch orientierte Organiker. Also nichts Neues? Doch! Denn es verwirklicht eine glänzende didaktische Idee. So mancher Chemiker hört lieber Vorträge, als Bücher zu lesen, denn im Vortrag werden Dias projiziert, die die wissenschaftliche Information wunderbar bündig und plakativ bildhaft darbieten und so der stark visuellen Auffassung besonders des Organikers entgegenkommen. Also verfasse man ein Buch im Stil von Diavorträgen; links auf der Seite untereinander die „Dias“, rechts daneben die erläuternden Bemerkungen. 16 „Diavorträge“ umfaßt das Buch: Einführung; elektronisch angeregte Zustände; photophysikalische Prozesse; theoretische Konzepte; acht Kapitel über die einzelnen Verbindungsklassen; photochemische Oxidationen und Singulett-Sauerstoff; präparative Techniken; Faktoren, die den Verlauf von photochemischen Reaktionen beeinflussen; Anwendungen (außerhalb von Forschungslabors, als letztes Beispiel: was mit Bier in der Sonne passiert und warum man es besser in braune und nicht in grüne Flaschen abfüllt). 597 „Dias“ zeigt das Buch – eine enorme Arbeitsleistung vom Autor und seinen Mitarbeitern. Die Dias sollten nach Absicht des Autors weitgehend selbsterklärend, die begleitenden Texte also nahezu überflüssig sein. Dies ist in den Kapiteln, die die Reaktionsweisen der einzelnen Verbindungsklassen abhandeln, naturgemäß recht gut gelungen, in den ersten vier theoretisch orientierten Kapiteln dagegen weniger. Für den Neuling, der die Dinge nicht ohnehin schon weiß, wird in diesen ersten vier Kapiteln trotz der Begleittexte sehr vieles sibyllinisch bleiben – hier müßte doch stellenweise mehr Begleittext hinzukommen; dafür könnten etliche Wiederholungen wegfallen. Jedoch sollten auch dem Leser, der etwas nicht verstanden hat, zahlreiche Literaturverweise bei den einzelnen Punkten der theoretischen Kapitel und ausführliche Listen weiterführender Lektüre weiterhelfen. Überhaupt wird im Buch stets ausführlich auf die Originalliteratur verwiesen: allein 776 Hinweise in den Kapiteln über die chemischen Reaktionen! Schade, daß der CIEEL-Mechanismus (CIEEL: chemically initiated electron exchange luminescence) nur einmal kurz erwähnt (in 13.26),

aber weder erläutert noch mit einem Literaturhinweis versehen wird. Schön das Kapitel „Anwendungen“, in dem nicht nur industrielle und analytische Anwendungen gebracht werden, sondern auch die Bedeutung photochemischer Reaktionen in Biologie, Medizin und Umwelt.

Es konnte nicht ausbleiben, daß sich bei einem solchen Werk der eine oder andere Fehler eingeschlichen hat. Hier fällt eine etwas erhöhte Fehlerhäufigkeit in den physikalischen und theoretischen Abhandlungen auf. Dies beginnt mit Bild 1.3, wo die „vibrational energy“ im elektromagnetischen Spektrum bei etwa 2500–15000 statt bei 700–1100 nm eingeordnet werden sollte und die $\lambda[\text{cm}]$ -Skala um etwa eine Zehnerpotenz nach unten gerückt gehört. Mehrere Fehler betreffen die Symmetriebezeichnungen: In 2.30 (Begleittext) haben die Subskripts 2 und 1 nichts mit σ_v , sondern mit C_2' (durch die Atome) zu tun. Ebenso sollte in 2.29 (Bild) erwähnt sein, daß diese beiden Subskripts, je nach Symmetriegruppe, statt auf σ_v auch auf C_2' bezogen gemeint sein können. Auch gilt die im selben Bild als absolut angegebene Bedeutung von A, B für einige Gruppen (D_{nd} und S_n) nicht. Das Direktprodukt $E_{1g} \times E_{2u}$ wird in 2.31 (Bild) und 2.33 (Text), jeweils auf der linken Seite der Gleichung und jedesmal anders, falsch geschrieben. Daß die Punktgruppe (in 2.31, Bild) $D_{\omega,h}$ statt $D_{6\infty}$ lauten sollte, ist harmlos, weil es jeder sofort merkt. Tückischer wiederum ist es (in 5.3, Bild), die T_1 - und T_2 -Zustände des planaren Ethylens mit $^3B_{2g}$ bzw. $^3B_{2u}$ (statt $^3B_{1u}$ bzw. $^3B_{3u}$) zu bezeichnen. In 3.11 (Text) gehören wohl die ersten zwei Pfeile umgedreht. In den Gleichungen in 3.44 und 3.45 gehört $\sum_i k_i$ durch $\sum_i k_i / k_i$ durch $1 / \sum_i k_i$ und $k_q + k_a [Q]$ durch $k_d + k_q [Q]$ ersetzt, in 4.13 (Bild) unter (c) „adiabatic“ durch „nonadiabatic“. In 4.23 (Bild) ist es falsch, daß die „bonding interactions“ für A^+ gegenüber A stets geschwächt sind; ist das äußerste Elektron von A in einem antibindenden Molekülorbital (MO), so werden sie vielmehr gestärkt [$N_2H_4 \rightarrow (N_2H_4)^+$, $O_2 \rightarrow (O_2)^+$]. Die gesamte Analyse in Bild 13.9 ist falsch, weil das höchste besetzte wie das niedrigste unbesetzte MO von 1A_g - O_2 nicht symmetrisch, sondern antimetrisch gegenüber einer Spiegelung an der Ebene senkrecht zur Moleküllachse sind. In den eigentlichen „organischen“ Kapiteln finden sich einige fehlerhafte Formelzeichnungen (in 5.29, 6.31, 6.42, 9.11, 15.3, 2 × 15.30, 15.43); diese sind harmlos, weil auch der sachkundige Leser stets merken wird, daß da was nicht stimmt, und wenn nötig der Sache nachgehen kann. In 5.17 ist das Cyclohexen ein

für den Begleittext schlecht gewähltes Beispiel, weil gerade es über die *cis-trans*-Isomerisierung dimerisiert. In 5.18 muß E_T von Aceton 79–82 statt 75 lauten. In 6.10 muß der mittlere Pfeil zweiköpfig sein (Mesomerie, keine Reaktion). In 8.26 (Text) gehören wohl „in the plane of the molecule“ und „perpendicular to the molecular plane“ vertauscht, in 8.27 (Text) „electron deficient“ und „electron rich“. In 13.43 (Bild) gehören beide CP durch CP^+ ersetzt.

Es treten auch mißverstehbare Darlegungen auf. 2.10 (Text, fünfster Satz) erweckt den Eindruck, als gäbe es etwa in O_2 , N_2 und Acetylen keine π -MOs. (Es gibt in diesen Molekülen keine niederen Π -Zustände, wohl aber π -MOs.) An 2.23 (vierter Satz), 2.38 (erster Satz) und 6.40 (erster Satz) wird vielleicht mancher herumrätseln, was aber nur an den Formulierungen, nicht an einer Schwierigkeit der Sachverhalte selbst liegt. 3.7 wäre in der Logik wesentlich klarer, wenn man S_1 und T_1 in Kashas Regel jeweils „thermally equilibrated“ vorangestellt hätte. Ermolaevs Regel ist übrigens keine Konsequenz von Kashas Regel und gilt in Lösung nur so selten, daß ihre Plakatierung in 3.7 irreführend ist. Warum 4.3 (Bild) nicht einfacher ausdrücken: ... The total number of electrons involved, divided by two, plus the total number of antarafacial interactions is even. 8.28: Die *cis-trans*-Isomerisierung von 1,2-Dicyanethylen ist natürlich nicht „stereospezifisch“ (wie im Text behauptet und vom Bild suggeriert), sondern führt stets zum *cis-trans*-Gemisch.

Doch solche behebbaren Mängel (und sicher noch etliche unentdeckte), die der Benutzer allerdings kennen sollte, wiegen relativ gering im Vergleich zur großartigen Leistung, die dieses Buch für die Organische Photochemie erbringt. Es ist sehr schade, daß Professor Kopecký den Erfolg seines Buches nicht mehr selbst erleben darf. Man wünscht seinem Buch viel Erfolg!

Johannes Leitich

Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Mülheim an der Ruhr

Michael Faraday and the Royal Institution: The Genius of Man and Place. Von J. M. Thomas. Adam Hilger, Bristol (Großbritannien), 1991. XII, 234 S., Broschur 12.50 £, 25.00 \$. – ISBN 0-7503-0145-7

Kaum ein Thema hat die Biographen des viktorianischen Zeitalters so fasziniert wie die Lebensgeschichte Michael Faradays, der als Zwölfjähriger zu einem

Buchbinder in die Lehre kam und sich dank seiner wissenschaftlichen Fähigkeiten und menschlichen Qualitäten – Talent, Mut, Liebenswürdigkeit und harte Arbeit – zu einer herausragenden Persönlichkeit im britischen Geistesleben und zugleich zu einem der berühmtesten Physiker und Chemiker aller Zeiten entwickelte. In den drei Jahren nach Faradays Tod im Jahr 1867 erschienen drei Biographien über ihn; die erste, die fünf Auflagen erreichte, stammt von seinem Kollegen und Nachfolger John Tyndall.

Faraday, der selbst kinderlos war, liebte Kinder. Sie und die Allgemeinheit in die wunderbare Welt der Experimentalwissenschaften einzuführen, war ihm ebenso wichtig wie die Grundlagenforschung. Es verwundert daher nicht, daß die umfangreiche Literatur zu Leben und Werk Faradays sowie die ungebrochene Aktualität seiner eigenen Schriften (z.B. „The Chemical History of a Candle“) viele junge Menschen der nachfolgenden Generationen inspiriert haben, sich der Wissenschaft zu verschreiben.

Die vorliegende Biographie, die zum zweihundertsten Geburtstag Faradays erschienen ist, wendet sich an interessierte Laien ohne fundierte naturwissenschaftliche Kenntnisse, vor allem auch an den akademischen Nachwuchs in allen Disziplinen der Geistes- und Naturwissenschaften. Die ganz besondere Sichtweise des Autors, seine Sachkunde und große Begabung als Schriftsteller und Analytiker menschlichen Strebens machen das Buch aber auch für etablierte Wissenschaftler zu einer ansprechenden Lektüre. J. M. Thomas schreibt als großer Bewunderer Faradays, hat fünf Jahre lang in dessen Labor gearbeitet, in seinem Hörsaal Vorlesungen gehalten und in seinem Hause gelebt; dabei hat er sich besonders um die Erhaltung und Fortführung der von Faraday begründeten wissenschaftlichen und pädagogischen Traditionen verdient gemacht. Seine enge Verbundenheit mit der Thematik ermöglichte dem Autor nicht nur den Zugang zu seltenen Dokumenten, sie prägte auch sein Verständnis der symbiotischen Beziehung zwischen Faraday und der Royal Institution of Great Britain.

Fünf der insgesamt acht Kapitel des Buches befassen sich hauptsächlich mit der Person Faradays; das längste ist seinem wissenschaftlichen Werk gewidmet, andere berichten über seine Jugendjahre, seine persönlichen Wesenszüge und seine schriftstellerische Produktivität. Die Biographie dieses Experimentators ohnegleichen, des Entdeckers des Benzols und der elektromagnetischen Induktion, dessen wissenschaftliche Autorität in keiner Wei-