

des Übergangszustandes, nicht-adiabatische Wechselwirkungen und die numerische Durchführung solcher Rechnungen, wobei allerdings auf den Einfluß der Rotation oder des Drehimpulses auf die Reaktionsgeschwindigkeit nur am Rande eingegangen wird. Insgesamt gibt dieses Kapitel dem Leser einen guten Einstieg in die Komplexität der theoretischen Ansätze, die heute herangezogen werden können, z.B. die Stützung von RRKM-Rechnungen durch ab-initio-Berechnung von Potentialfächern.

Der dritte Teil des Buches beschäftigt sich mit den „klassischen“ experimentellen Methoden der Elektronenablagerung an thermische Gase. Die Problematik dieser Methoden liegt in der geringen erreichbaren Auflösung aufgrund der breiten thermischen Verteilungen, die keine Zustandsselektiven Aussagen zuläßt. Hier wäre ein Ausblick auf moderne Methoden, z.B. die Erzeugung von sehr stark abgekühlten negativen Ionen im Überschallstrahl, angebracht gewesen. So fehlen auch die wichtigen neueren Arbeiten zum Photodetachment von Molekül- und Cluster-Anionen, mit denen weitaus detailliertere Informationen als mit der klassischen Elektronenablagerung gewonnen werden können. Insgesamt ist allerdings zu diesem Kapitel anzumerken, daß die wesentlichen Mechanismen der Bildung, Stabilisierung und Energetik negativer Ionen für den Chemiker in einer Form zusammengestellt sind, die den Zugang zu diesem Gebiet außerordentlich erleichtert.

Es ist den beiden Autoren gelungen, dieses für den Chemiker überaus wichtige Gebiet der Molekül-Ionen in einer Weise zugänglich zu machen, die an die allgemeinen Kenntnisse nicht nur von Physikochemikern, sondern auch von anorganisch und organisch orientierten Chemikern anschließt. Der Leser gewinnt durch die Lektüre dieses Buches einen sehr guten Zugang in die Problematik dieses sehr lebendigen Forschungsgebietes. Das Buch gehört in die Bibliothek jedes Chemikers, der sich mit Fragen wie Reaktivität, Energetik, Kinetik und Bildung von Ionen beschäftigt. Es hat zudem einen attraktiven Preis.

Klaus J. Müller-Dethlefs

Institut für Physikalische und
Theoretische Chemie
der Technischen Universität München
Garching

VIII, 296 S., geb. 45.00 £. – ISBN 0-85186-375-2

Dieses Sammelwerk geht auf einen Kurs zurück, den der Thermal Analysis Consulting Service 1991 veranstaltet hatte. Es soll dem Leser einen Überblick über die wesentlichen Methoden der Thermischen Analyse (TA) bieten und ihn mit neueren Fortschritten und Anwendungen vertraut machen.

Nach einer kurzen (und oberflächlichen) Einführung in die Methoden der TA folgen Kapitel über Differenz-Thermanalyse und Dynamische Differenz-Kalorimetrie (zu knapp und qualitativ), Thermogravimetrie, ergänzende Methoden (nicht vollständig, aber aktuell), Emissionsgasthermoanalyse, Thermomechanische Analyse und Dynamisch-mechanische Analyse (zu wenig relevante Literaturangaben), Controlled-Rate-TA, (wichtige und empfehlenswerte Einführung in dieses neue Gebiet), Anwendungen der TA auf Polymere (informativ, leider zu wenige Verweise auf weiterführende und umfassendere Literatur), TA in der Pharmazie (oberflächlich, keine aktuelle Übersicht), TA-Anwendungen in Metallurgie und Materialwissenschaften (sehr speziell), Minerale und fossile Brennstoffe, Anwendungen der TA auf Katalysatoren (hält nicht im entferntesten, was die Kapitelüberschrift verspricht), Qualitätssicherung in der TA (ein erster, allerdings nicht sehr tief schürfender Einstieg in dieses wichtige Gebiet).

Die Kapitel mit den Grundlagen reichen vom Stoffumfang und von der Darstellungstiefe leider nicht aus, um den Leser wirklich mit den Methoden der TA so vertraut zu machen, daß er sie allein nach dieser Lektüre auch anwenden könnte. Die Kapitel mit der Besprechung der Anwendungen hingegen sind recht heterogen. Teils beschränken sich die Autoren auf eine bloße Aufzählung von Anwendungsbeispielen, teils werden nur wenige Beispiele intensiv diskutiert (so die Magnetische Resonanz-TA, die außer beim Entwickler/Autor wohl kaum eingesetzt wird). Wegen offenbar ungenügender Absprache zwischen den Autoren der Teilkapitel kommen unnötige Stoffwiederholungen vor, und die Nomenklatur ist nicht durchweg einheitlich. Die Druckqualität ist gut, obwohl die Manuskripte (seltsam beim heutigen Stande der Textverarbeitung) noch im Schreibmaschinensatz gedruckt sind, dabei manche Kapitel im Blocksatz, andere mit Flatterrand. Die Gleichungen sind teilweise höchst nachlässig getippt.

So bleibt das Bild eines (allerdings preiswerten) heterogenen Übersichtswer-

kes, das zu einem nicht sehr vertieften Einstieg in das Gebiet verhelfen kann.

Heiko K. Cammenga

Institut für Physikalische und
Theoretische Chemie der Technischen
Universität Braunschweig

Icons and Symmetries. Von *S. L. Altmann*. Oxford University Press, Oxford, 1992. VIII, 104 S., geb. 14.95 £. – ISBN 0-19-855599-7

Symmetrien und ihre mathematische Beschreibung mit der Gruppentheorie bilden ein beliebtes Buchthema. Allein die Zahl der Lehrbücher, die sich explizit an die Chemiker wenden, ist kaum mehr überschaubar. Simon Altmann hat schon mehrere Monographien und Lehrbücher zu diesem Thema vorgelegt, und alle präsentierte neuartige Aspekte inhaltlicher und formaler Art.

Man öffnet den vorliegenden schmalen Band also mit großer Neugierde und wird nicht enttäuscht. Auf allgemein zugänglichem mathematischem Niveau wird anhand dreier Fallstudien, die aus Vorlesungen an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Katholischen Universität Leuven hervorgegangen sind, der Zusammenhang zwischen physikalischen Objekten, Modellen und Zeichen („icons“) erörtert. Das bekannte Buch „Symmetry“ von Hermann Weyl wird zwar gleich zu Beginn des Vorwortes als denkbare Vorbild für die Vorlesungen angesprochen, doch entscheidet sich der Autor wohlweislich für ein anderes, originelles Konzept. Er diskutiert die physikalische Problemstellung Hand in Hand mit historisch-philosophischen Aspekten und versucht so zu zeigen, wie Symmetriebegriffe Eingang in unser wissenschaftliches Denken gefunden haben. Thema ist also der Diskurs über Symmetrie und nicht deren formale Erfassung in der Gruppentheorie; konsequenterweise kommt der Begriff „Gruppe“ auch gar nicht vor.

Etwas vereinfachend könnte man die drei Beispiele den Gebieten Physik, Mathematik und Chemie zuordnen. Im ersten wird das Symmetriprinzip anhand des Ørstedtschen Paradoxons der Wechselwirkung zwischen einer Kompaßnadel und elektrischem Strom diskutiert. Es geht dabei um Spiegelsymmetrie, genauer um die entsprechenden Transformationseigenschaften von Vektoren. Altmann vergleicht verschiedene Fassungen des Symmetriprinzips von Archimedes, Thomas von Aquin und Pierre Curie („Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symmetrie

Thermal Analysis – Techniques and Applications. Herausgegeben von *E. L. Charsley* und *S. B. Warrington*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992.

doivent se retrouver dans les effets produits“). Dabei zeigt er sehr überzeugend, welche Verwirrung aufkommen kann, wenn man mit Hilfe von Symmetrie ein physikalisches Problem unkritisch analysiert, indem man die Eigenschaften eines Symbols, eben des Vektorpfeils, mit denen des dargestellten physikalischen Objektes gleichsetzt. Uns ist heute die notwendige Unterscheidung zwischen polaren und axialen Vektoren wohlvertraut.

Im zweiten Beispiel erörtert Altmann den Zusammenhang zwischen Quaternionen und Rotationen, dem er vor einigen Jahren eine ausführliche Monographie gewidmet hatte. Die faszinierende Geschichte der Quaternionen dient ihm als Beispiel dafür, wie selbst ein kluger Geist, eben der Erfinder der Quaternionen, Hamilton, von einer falsch gewählten „εικών“ irregeleitet werden kann. Sehr schlüssig analysiert Altmann, wie dieser geschichtlich lange nachwirkende Irrtum mit der naturphilosophisch geprägten Weltsicht Hamiltons zusammenhängt. Hamilton gelangte auf algebraischem Weg zu den Quaternionen, als er versuchte, die komplexen Zahlen zu verallgemeinern. Altmann kontrastiert Hamiltons Überlegungen mit denjenigen von Rodrigues, der unabhängig und nahezu zeitgleich eine Theorie der Rotationen aus geometrischer Sicht entwickelte. Das Kapitel schließt mit einer vertiefenden Erörterung der Transformationseigenschaften von Vektoren und gibt einen Ausblick auf Tensoren und Spinoren sowie auf deren Symmetrieeigenschaften.

Im dritten Kapitel diskutiert Altmann, wie Symmetrie benutzt werden kann, um Energieniveaus von Atomen und Festkörpern zu klassifizieren. Er tut dies vor dem Hintergrund einer auf das Allerwesentlichste reduzierten Bandstrukturtheorie eines Festkörpers, genauer einer linearen Kette. Anschließend diskutiert er das Problem der Symmetriebrechung am Beispiel der Peierls-Instabilität von Polyacetylen. Auch hier entsteht nur dann ein Paradoxon, wenn man die Symmetrie des Modells mit derjenigen der zugrundeliegenden physikalischen Situation vorschnell gleichsetzt. Allerdings fordert der dargestellte Beweis für die Entartung von Zuständen an den Enden der Brillouin-Zone einer quasilinearen Kette als Folge der vorhandenen Gleitspiegelebene, wie der Autor selbst bemerkt, vom Leser eine deutlich höhere Bereitschaft zu formaler Argumentation als der Rest des Buches. Hier verwundert es dann doch, warum der Autor, bei aller gebotenen Vorsicht gegenüber Symbolen, nicht auf zwei Orbitaldarstellungen der entsprechenden Bloch-Funktionen zurückgreift, die jeden (Chemiker) sofort von der Existenz einer Entartung überzeugen.

Das vorliegende Buch birgt viele Anregungen, über Symmetrie und ihre Auswirkungen bei der Beschreibung der Natur nachzudenken. Dazu tragen zweifellos auch die historischen Perspektiven bei, obwohl die Art ihrer Darstellung den Leser des öfteren doch sehr auf die Probe stellt. Manchmal entsteht der Eindruck, daß ein Detail weniger zur Erhellung des Problems dient denn als Beleg für die historischen Kenntnisse des Autors. An einer Stelle (S. 44) scheint er dies selbst zu spüren: „.... and thus you will feel like closing the book. If this is so, please listen to my entirely disinterested advice (my royalties are paid to me even if you burn this book) and go on reading...“. Dieser Stil ist vielleicht doch nicht jedermanns Sache. Auch verwundert es etwas, wenn der Autor sich im Vorwort wünscht, daß junge Leute, noch bevor sie an die Universität kommen, zu diesem Buch greifen mögen. Trotz dieser kritischen Anmerkungen kann das Buch jedem sehr empfohlen werden, der sich mit Symmetrie und ihrer Rolle in der Naturwissenschaft auseinandersetzen möchte.

Notker Rösch

Lehrstuhl für Theoretische Chemie
der Technischen Universität München
Garching

A Dictionary of Concepts in NMR. (Reihe: Biophysical Techniques Series, Reihenherausgeber: R. A. Dwek.) Von S. W. Homans. Clarendon Press, Oxford, 1992. VI, 372 S., Broschur 17.50 £. – ISBN 0-19-854765-X

Das „Dictionary of Concepts in NMR“ ist eine Einführung in die wesentlichen Konzepte der NMR-Spektroskopie. Die theoretischen Grundlagen werden in Form von alphabetisch geordneten Stichwörtern und einem kurzen mathematischen Anhang (properties of cartesian product operators, trigonometric identities, matrix algebra und rotation operators) nähergebracht. Laut Vorwort möchte der Autor dem mit NMR-Basiswissen ausgestatteten Leser helfen, sich im Wirrwarr der Akronyme und des technischen Jargons zurechtzufinden. Der Vorzug dieser Darstellungsform bestehe in der Möglichkeit, auch ohne langwieriges Studium der Originalliteratur rasch über ein Gebiet der NMR-Spektroskopie einen Überblick zu erhalten. Homans will in seinem Buch insbesondere anwendungsorientierte Chemiker und Biochemiker ansprechen, deren Lücken im Verständnis der Methoden,

die sie in zunehmendem Maße einsetzen, verringert werden sollen.

Die Auswahl der Stichworte ist gelungen. Der Schwerpunkt liegt deutlich auf der Beschreibung multidimensionaler NMR-Experimente in Lösung, und die beschriebenen Anwendungen sind in aller Regel dem Methodenarsenal der Strukturaufklärung an Biomakromolekülen entnommen. Mindestens ebenso wichtig ist die Qualität der vermittelten Information. Und hier erlebt man Höhen und Tiefen bei der Lektüre. Abgesehen von einigen kleineren Fehlern sind die wichtigen Standard-Experimente wie COSY und NOESY (jeweils zehn Seiten) unter Zuhilfenahme des Produktoperatorformalismus sehr ausführlich und gut erklärt. Die intensive Nutzung dieses Konzeptes zur Beschreibung von NMR-Experimenten im Zusammenhang mit einer adäquaten Einführung unter dem entsprechenden Stichwort ist zweifellos ein wichtiger Pluspunkt des Buches. Auf dieser Grundlage sind dann auch die jüngst im Bereich der „biologischen NMR-Spektroskopie“ in den Mittelpunkt getretenen 3D- und 4D-Techniken (HCACO, HCA(CO)N, HNCA und HNCO) gut erklärt, auch wenn die abgebildeten Pulssequenzen heute schon überholt sind. Doch dies ist in einem sich äußerst rasch entwickelnden Gebiet wohl nicht zu vermeiden. Ebenfalls einen positiven Eindruck hinterläßt die Beschreibung der Grundlagen der NMR-Spektroskopie. Dies gilt für quantenmechanische Aspekte wie für Stichwörter, die sich mit der Fourier-Analyse befassen. Auf eine quantenmechanische Diskussion der für die Strukturmöglichkeiten so enorm wichtigen Relaxationsphänomene wird jedoch leider verzichtet. Ein Stichwort „Heteronucleare T_1 -Zeiten“ sucht man vergeblich, obwohl diese Parameter wesentlich zur Beschreibung interner Beweglichkeiten z.B. von Proteinen sind. Der Verzicht auf eine tiefere Einführung in die Relaxationstheorie erstaunt um so mehr, da der Autor ansonsten wenig Skrupel vor der Erläuterung auch schwieriger Zusammenhänge hat. Die Ausführungen zur „Average Hamiltonian Theory“ und zum „Dyson Time Ordering Parameter“ hätten getrost zugunsten der Relaxation entfallen können, ist man doch nach Lektüre der angebotenen Erklärungen „so klug als wie zuvor“.

Bei der Beschreibung des NOESY sowie des ROESY wird stets – aus biochemischer Sicht vielleicht verständlich – davon ausgegangen, daß man es mit großen Molekülen außerhalb des extreme narrowing zu tun hat. So kommt der Autor zu der irriegen Ansicht, Austausch und Kern-Overhauser-Effekt seien in NOESY-