

Geclusterte NMR-Praxis

Cluster Ions. (Reihe: Wiley Series in Ion Chemistry and Physics.) Herausgegeben von C.-Y. Ng, T. Baer und I. Powis. Wiley, Chichester (Großbritannien), 1993. 479 S., geb. 80.00 £. – ISBN 0-471-93830-0

Das vorliegende Buch gibt einen Überblick über neuere Entwicklungen in der Grundlagenforschung mit Cluster-Ionen. In sieben Kapiteln wird hauptsächlich über van-der-Waals-Cluster berichtet, daneben über Kohlenstoff- und Siliciumcluster. Der Titel ist zu breit gefaßt und suggeriert, man beschäftige sich auch mit Metallclustern.



Zunächst beschreibt W. Kamke die Untersuchung von Clustern durch Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenztechnik (PEPICO), in experimenteller Hinsicht wie auch hinsichtlich ihrer Anwendung auf van-der-Waals-Systeme. Diese Methode eignet sich hervorragend zur Aufnahme von Photoelektronenspektren größenselektierter neutraler Cluster, besonders wenn man Elektronen der kinetischen Energie Null („threshold photo electrons“, TPE) einsetzt. An ausgewählten Beispielen (unimolekularer Zerfall von Edelgasclustern, Ladungsübertragung in gemischten Clustern, Ion-Molekül-Reaktionen in Ammoniakclustern) wird die Anwendung der Methode demonstriert. Das nächste Kapitel von C. Lifshitz ist dem unimolekularen, stoßinduzierten Zerfall von protonengebundenen

und von Kohlenstoff-Cluster-Ionen gewidmet. Typisch für die ersteren der Formel $H^+(M_n)$ ist, daß bei Anregung innerhalb von Mikrosekunden ein Lösungsmittelmolekül M „abdampft“. Die Messung der kinetischen Energie der freigesetzten Teilchen führt zu Bindungsenergien, und die stoßinduzierte Dissoziation weist auf isomere Strukturen hin. Bei den Kohlenstoff-Cluster-Ionen wird besonders über die zur Zeit aktuellen Fullerene C_{60}^+ , C_{70}^+ , C_{84}^+ und deren neuere Chemie berichtet. M. F. Jarrold stellt im dritten Kapitel alle Besonderheiten der Physik und Chemie positiver sowie negativer Silicium-Cluster-Ionen vor. Der Autor hat intensiv auf diesem Gebiet gearbeitet und eine Vielzahl experimenteller Methoden angewandt, um eine möglichst umfassende Information zu erhalten. Einige seiner im Driftrohr gemessenen Ergebnisse widersprechen eklatant den von der Smalley-Gruppe mit Fourier-Transform-Ion-Cyclotron-Resonanz erhaltenen, wobei die Ursache dieser Unstimmigkeiten noch nicht geklärt ist.

Das vierte Kapitel von J. M. Lisy behandelt die Schwingungsspektroskopie von solvatisierten Proton- und Metall-Ion-Clustern, die als Modelle für verdünnte Elektrolytlösungen dienen. Interessant scheint, daß Protoncluster in einer Coronaentladung relativ kalt erzeugt werden und dementsprechend zur Dissoziation mehr als ein Infrarotphoton benötigen, während für die durch Assoziation erzeugten (warmen) Metall-Ion-Cluster die Absorption von nur einem CO_2 -Laserphoton ausreicht. Im Anschluß daran berichtet J. M. Farrar über elektronische Photodissoziation massenselektierter van-der-Waals-Cluster, wobei es im wesentlichen um den Einfluß der Solvation auf diesen Prozeß geht. Je mehr man sich der kondensierten Phase nähert, d. h. je größer die Zahl der an ein Zentral-Ion angelagerten Lösungsmittelmoleküle wird, desto mehr verschiebt sich die Absorption ins Infrarote. Dieser Vorgang wird unter anderem für die Addition von bis zu sechs NH_3 -Molekülen an Sr^+ beschrieben, wodurch das Absorptionsmaximum von ca. 400 nm nach ca. 1.400 nm wandert. Allerdings reicht die Zahl der Liganden noch nicht aus, um den Übergang von den Gas-

phasenclustern zur flüssigen Phase zu simulieren. Edelgascluster sind das Thema von I. Last und T. F. George im sechsten Kapitel, und im letzten Kapitel berichten B. G. Brunetti und F. Vecchiocattivi über Autoionisationsdynamik von Stoßkomplexen. In einem typischen Experiment erzeugt man durch Elektronenstoß Edelgasatome in metastabilen Zuständen, selektiert durch optische Anregung eine Sorte davon und läßt diese mit einem Reaktionspartner stöße unter thermischen Bedingungen ausführen. Während für einen Stoß im Mittel 10^{-12} s gebraucht werden, findet Autoionisation in ca. 10^{-15} s statt. Nach einer Beschreibung der experimentellen Techniken diskutieren die Autoren Anwendungen für den Fall von H-, Hg-, Alkali- und Edelgasatomen oder Molekülen wie N_2 , CO , Cl_2 , H_2O und sogar CF_3Cl .

Die einzelnen Kapitel des Buches sind sehr sorgfältig geschrieben, wobei die Autoren offensichtlich Spezialisten auf ihrem jeweiligen Gebiet sind. Der Rezensent hat das Buch mit viel Freude gelesen und kann es ohne Einschränkung weiterempfehlen.

Manfred P. Irion

Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Modern NMR Spectroscopy. 2. Auflage. Von J. K. M. Sanders und B. K. Hunter. Oxford University Press, Oxford, 1993. 314 S., Broschur 23.50 £. – ISBN 0-19-855567-9

Das vorliegende Buch – die erste Auflage erschien 1988 – richtet sich an den Chemiker oder Operator an einem hochauflösenden NMR-Spektrometer, der, ohne ein tieferes physikalisches Verständnis der NMR-Spektroskopie aufbringen zu müssen oder zu wollen, ein Maximum an Information aus NMR-Spektren mit einigen Dutzend „routinefähigen“ NMR-spektroskopischen Meßmethoden für im wesentlichen flüssige Proben entnehmen möchte.

Das Buch ist in neun Kapitel eingeteilt: In jedem Kapitel werden zuerst die spektroskopischen Methoden mit dem klassi-

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an Dr. Ralf Baumann, 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 zurückgeschickt.