

mit den drei letzten Episoden hochinteressant. Methoden der Spurenanalyse, wie z. B. die Neutronenaktivierung, liefern verlässliche Daten über die Verteilung und das Vorkommen der SE in der Natur und geben somit wertvolle Hinweise bezüglich der Formation der Erdkruste und des Erdmantels. Der Zellbiologe A. Weiss rekapituliert als einer der Pioniere auf diesem Gebiet die „Lanthan-Methode“, d. h. den isomorphen Austausch von „spektroskopisch totem“ Ca(II) durch La(III) zur Aufklärung der Wirkungsweise des Calciums, am Beispiel von „calcium mobilization patterns in smooth muscle“. Im letzten Kapitel lässt der Herausgeber die medizinischen Anwendungen der SE Revue passieren. Dem anfänglichen Einsatz von Cernitrat zur Behandlung von Brechreizen und Husten folgt der Einsatz von SE-Sulfaten zur Bekämpfung von Infektionen wie der Tuberkulose. Heutzutage werden noch zwei Verbindungen klinisch angewendet, Phlogosol (Natrium-disulphosalicylatosamariumanhydrid) als entzündungshemmendes Mittel und GdDTPA als MRI-Kontrastmedium.

Das vorliegende Buch will als „Episoden-Sammelsurium“ vor allem im Bereich der Anwendungen nie einen Anspruch auf Vollständigkeit erheben. Obwohl sich jede Episode als eine unabhängige Geschichte mit eigenem Schreibstil und z. T. inhaltlichen Überschneidungen präsentiert, wirkt das Buch äußerst homogen. Die Beiträge konzentrieren sich mehr auf die Interpretation historischer Zusammenhänge und sind somit als gelungene Ergänzung zur mehr technologisch und wissenschaftlich orientierten Zusammenstellung von K. A. Gschneidner und C. R. Eyring („Two hundred years impact of rare earths on Science“, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Elsevier, Amsterdam, 1988) anzusehen. Nur, wer möchte die umgerechnet ca. 250.- DM dafür bezahlen?

Reiner Anwander

Institut für Technische Chemie
der Universität Stuttgart

Physical Inorganic Chemistry. A Coordination Chemistry Approach.
Von S. F. A. Kettle. Spektrum Verlag, Heidelberg, 1996. 490 S., Broschur 25.00 £.—ISBN 0-7167-4514-3

Dieses Buch schlägt eine Brücke zwischen Anorganischer und Physikalischer Chemie; es werden physikalisch-chemische Themen behandelt, die für die anorganische Chemie von Bedeutung sind. Der Schwerpunkt liegt auf der Koordinationschemie und umfasst im einzelnen

Themen wie Bindungstheorien, Spektroskopie, Magnetochemie, Thermodynamik, Reaktionskinetik, bioanorganische Chemie, Festkörperchemie und Clusterchemie. Außerdem füllt der größtenteils nicht-mathematische Text die Lücke zwischen den derzeit erhältlichen Darstellungen auf eher niedrigem Niveau und solchen für Spezialisten auf Forschungsniveau.

In den ersten fünf Kapiteln, den Einführungskapiteln (die fast 100 S. umfassen) konzentriert sich der Autor auf typische Liganden und Komplexe, Nomenklatur, geometrische Struktur und Isomerisierung, Herstellung und Stabilität von Koordinationsverbindungen. Diesen Stoff findet man auch in Standardlehrbüchern der Koordinationschemie. Drei der folgenden Kapitel (Molekülorbitaltheorie (Kap. 6), Kristallfeldtheorie (Kap. 7), Ligandenfeldtheorie (Kap. 10)) erläutern sehr eindrucksvoll die Bindungstheorie von Übergangsmetallkomplexen. An diese Kapitel schließt sich logisch die Erörterung von Elektronenspektren und magnetischen Eigenschaften der Koordinationsverbindungen an (Kap. 8, 9, 11). Die Art der Darstellung von Theorie und spektroskopischen/magnetischen Eigenschaften ist sehr systematisch, leicht nachvollziehbar und ist besonders für Studenten der Anorganischen Chemie von großem Nutzen.

Im Anschluß an diese Kapitel werden weitere Methoden zur Untersuchung von Koordinationsverbindungen vorgestellt (Kap. 12), zu denen IR-, Raman-, NMR-, NQR-, EPR-, PES-, CV- und Röntgenspektroskopie gehören. Kapitel 13 und 14 behandeln die Thermodynamik bzw. die Reaktionskinetik von Koordinationsverbindungen. Die letzten drei Kapitel sind der Bindung in Clusterverbindungen, einigen Aspekten der bioanorganischen Chemie und einer Einführung in die Festkörpertheorie gewidmet. Auch hier wird die Bindung in Clustern und im Festkörper klar und überzeugend dargestellt. Der Autor ergänzt in 14 Anhängen außerdem Themen wie die Konformation von Chelatringen, das VSEPR-Modell, eine Einführung in die Gruppentheorie, das Russell-Saunders-Kopplungsschema, σ -Gruppenorbitale von Liganden eines oktaedrischen Komplexes, Tanabe-Sugano-Diagramme, gruppentheoretische Aspekte von Bandenintensitäten, magnetische Suszeptibilität, Hochtemperatur-Supraleiter und die Bindung zwischen einem Übergangsmetallatom und einem C_nR_n -Ring.

Wie bereits erwähnt, eignet sich die Darstellung der Kapitel über die Bindungstheorie und ihre direkte Anwendung (spektrale und magnetische Eigen-

schaften) besonders für Studenten der Anorganischen Chemie. Der wesentlich allgemeinere Titel des Buchs richtet sich jedoch auch an die physikalische anorganische Chemie, die nicht nur die Bindungsverhältnisse und ähnliche Eigenschaften umfaßt. In einigen Kapiteln werden weitere physikalisch-chemische Themen angeprochen, die aus der Sicht der Koordinationschemie schwer zu verstehen sind. Leider ist die Behandlung von Themen, die sich nicht auf die Bindung beziehen z. B. in „Weitere Methoden zur Untersuchung von Koordinationsverbindungen“ (Kap. 12), „Reaktionskinetik von Koordinationsverbindungen“ (Kap. 14), „Einige Aspekte der bioanorganischen Chemie“ (Kap. 16), nicht zufriedenstellend. Es gibt sehr viele wichtige physikalische Aspekte, die in derartigen Kapiteln behandelt werden sollten, hier ist ihre Begründung aber zu oberflächlich und erreicht nicht den Standard der Kapitel, die sich auf die Bindung beziehen. Die Bindung ist in der Koordinationschemie von Bedeutung, ebenso wichtig ist aber die Reaktivität, die auch entsprechend behandelt werden sollte.

Die technische Qualität der Darstellung ist ausgezeichnet; die Abbildungen sind sehr klar. Am Ende jedes Kapitels sind Informationen zu weiterführender Literatur sowie Fragen zur Lernkontrolle angegeben. Der Autor hat die Lücke zwischen Physikalischer und Anorganischer Chemie auf eindrucksvolle Weise geschlossen; das Buch ist allen Studenten, die auf dem Gebiet der Koordinationschemie arbeiten, sehr zu empfehlen.

Rudi van Eldik

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg

Surface Analysis with STM and AFM.
Von S. N. Magonov und M.-H. Whangbo, VCH, Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996. 324 S., geb. 198.00 DM.—ISBN 3-527-29313-2

Die Rastertunnelmikroskopie (STM) wurde vor 15 Jahren erfunden und ist heute weit über die klassische Oberflächenphysik im Ultrahochvakuum hinaus verbreitet. Sie ist zusammen mit der Rasterkraftmikroskopie (AFM) zu einer sehr wichtigen Methode in den Materialwissenschaften geworden und wird für die Untersuchung unterschiedlichster Materialien an Luft und in Flüssigkeiten eingesetzt. Dieses Buch ist eine Bereicherung der Literatur auf diesem Gebiet. Es enthält eine gut verständlich geschriebene Einführung in diese Methoden, wobei der Schwerpunkt deren praktische Anwen-

dung und die Interpretation von STM/AFM-Bildern ist. Dabei gibt es dem Leser einen guten Überblick über die Einsatzmöglichkeiten von STM/AFM sowie über die prinzipiell mit diesen Methoden zugänglichen Informationen.

Das Buch lässt sich inhaltlich in drei Teile gliedern, wobei der erste Teil die Kapitel 1 bis 4 umfasst. Im ersten Kapitel werden die Meßprinzipien von STM und AFM skizziert: Die Interpretation von STM-Bildern mit Hilfe der partiellen elektronischen Zustandsdichte nahe dem Fermi niveau an der Oberfläche, sowie die Beschreibung der abstoßenden Kraft bei AFM mit Hilfe der totalen elektronischen Zustandsdichte an der Oberfläche. Die Problematik der mechanischen Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe bei STM und AFM und deren Einfluss auf die Probe während der Messung wird erstmals angesprochen. Im zweiten Kapitel werden diese theoretischen und experimentellen Aspekte der bei STM/AFM auftretenden physikalischen Phänomene ausführlicher diskutiert. Die unterschiedlichen Mechanismen des Elektronentransports bei verschiedenen Abständen zwischen STM-Spitze und Probe, sowie die bei AFM auftretenden Kräfte als Funktion des Abstandes zwischen Spitze und Probe werden diskutiert. Das Problem der Deformation der Probenoberfläche während der Messung durch die starken, kurzreichweiten abstoßenden Kräfte wird angesprochen. Die Beschreibung von makroskopischen Oberflächendeformationen mit Hilfe der Kontinuumstheorie und von mikroskopischen Deformationen durch die lokale Elastizität einzelner Atome aufgrund ihrer unterschiedlichen Bindungsverhältnisse wird erläutert. Die vor allem bei Messungen in flüssigen Medien auftretenden langreichweitigen Van-der-Waals-Kräfte sowie Adhäsions- und Kapillarkräfte werden ebenfalls diskutiert.

In Kapitel 3 werden Funktionsweise und Aufbau von STM- und AFM-Experimenten mit Hilfe von Zeichnungen und Photographien ausführlich dargestellt: Die Annäherung der Spitze an die Probe und die Funktionsweise des elektronischen Regelkreises, Eigenschaften von piezokeramischen Scannern, verschiedene Meßmodi beim Rastern mit ein- und ausgeschaltetem Regelkreis wie „constant interaction mode“ und „constant height mode“, Methoden der Bildverarbeitung und Filterung von Rohdaten sowie Techniken der Schwingungsdämpfung von Mikroskopen. Praktische Hinweise für die Wahl des besten Spitzentmaterials zum Tunneln in verschiedenen Umgebungen werden gegeben. Dann wird der Aufbau von AFM-Mikroskopen nochmals detail-

liert erklärt, ebenso die Prinzipien der Kraftmessung, Materialien und Eigenschaften von verschiedenen AFM-Spitzen sowie die verschiedenen AFM-Meßmodi wie „contact force mode“ und „tapping mode“. Schließlich wird der Einfluss von Spalte und Probe auf die Auflösung von STM- und AFM-Messungen diskutiert.

In Kapitel 4 werden praktische Aspekte von STM- und AFM-Experimenten diskutiert: Die Grenzen dieser Methoden hinsichtlich Oberflächenrauhigkeit, elektrischer Leitfähigkeit, Größe und Temperatur der zu untersuchenden Probe. Die Optimierung der Tunnelparameter für die Untersuchung von Metallen, Halbleitern und organischen Materialien im Vakuum und anderen Medien, sowie die Optimierung der Meßparameter bei „contact mode“ und „tapping mode“ AFM-Untersuchungen verschiedener Materialien in verschiedenen Umgebungen. Der Einfluss von Defekten auf großflächige Scans und auf Scans mit atomarer Auflösung sowie die Möglichkeit der Charakterisierung von Defekten durch Variation der STM-Tunnelspannung und der AFM-Kraft. Häufig auftretende Artefakte in STM- und AFM-Bildern werden vorgestellt und erklärt.

Der zweite Teil des Buches ist das Theoriekapitel 5 und beginnt mit einer sehr schönen Abhandlung der elektronischen Struktur von Festkörpern. Die Ausbildung von Bändern und die Berechnung der Bandorbitalfunktionen durch lineares Kombinieren von Blochfunktionen im Rahmen der Hückel-Theorie wird in kompakter Form auf vier Seiten skizziert. Darauf aufbauend werden die Tunnelprozesse zwischen zwei Metallen und zwischen Metall und Halbleiter diskutiert, die Tersoff-Hamann-Theorie und andere werden kurz skizziert. Die Simulation von STM- und AFM-Bildern durch Berechnung der partiellen und totalen elektronischen Zustandsdichten an der Oberfläche wird erklärt, und am Beispiel der Graphitoberfläche werden auf diese Weise simulierte Bilder mit experimentellen STM- und AFM-Bildern erstmals verglichen und erläutert.

Aufbauend auf die vorangegangenen Kapitel werden im dritten und umfangreichsten Teil des Buches Beispiele von STM- und AFM-Experimenten besprochen, anhand derer grundsätzliche Probleme bei der Interpretation von STM- und AFM-Bildern deutlich gemacht werden sollen. In Kapitel 6 bis 9 geschieht dies in ausgezeichneter Weise in drei Schritten, und zwar anhand von an Luft angefertigten Messungen auf verschiedenen Schichtgittereinkristalloberflächen.

Zunächst werden die Kristallstrukturen dieser Substanzen besprochen. Im ersten Schritt werden dann solche Messungen vorgestellt, bei denen die Elektronendichtheverteilung auf der Probenoberfläche mit Hilfe von Bandstrukturrechnungen berechnet werden kann, und bei denen die mechanische Wechselwirkung zwischen Spalte und Probe vernachlässigbar ist. Durch Vergleich der berechneten totalen oder partiellen Elektronendichtheverteilungen an den Oberflächen und den zugehörigen kristallographischen Strukturmodellen mit den gemessenen Strukturen in atomar aufgelösten STM- und AFM-Bildern lassen sich letztere den verschiedenen Atomsorten oder auch einzelnen Atomorbitalen zuordnen, da keine Rekonstruktionen auf diesen Oberflächen auftreten. Dieses Konzept wird in Kapitel 7 auf Punktdefekte wie Leerstellen und Fremdatome angewendet, die keine große räumliche Ausdehnung haben und noch eine Berechnung der Bandstruktur zulassen. Im zweiten Schritt wird die Auswirkung von Defekten auf STM-Bilder für Biasspannungen mit unterschiedlichen Vorzeichen qualitativ diskutiert, die keine Berechnung der Bandstruktur mehr zulassen. Die Ergebnisse werden in tabellarischer Form zusammengefaßt, was für den praktischen Gebrauch sehr hilfreich ist. Im dritten Schritt werden Beispiele diskutiert, bei denen die mechanische Wechselwirkung zwischen Spalte und Probe zur Deformation der Probenoberfläche führt und deshalb nicht mehr vernachlässigt werden kann. Zuvor werden diese Wechselwirkungen bei im Vakuum und an Luft durchgeführten STM- und AFM-Messungen ausführlich diskutiert. In Kapitel 9 wird dann die Interpretation von Messungen an Graphit, an dünnen epitaktischen Schichten und an verschiedenen Schichtgittereinkristalloberflächen unter Berücksichtigung dieser Verformungen diskutiert. Dabei wird das Konzept der lokalen Härte einzelner Atome mit unterschiedlichen Bindungskonfigurationen verwendet, welches sehr schön durch die Veränderung von AFM-Bildern demonstriert wird, die unter verschiedenen Kräften gemessen wurden.

Die letzten vier Kapitel des Buches behandeln STM/AFM-Untersuchungen an verschiedenen organischen Substanzen. In Kapitel 10 werden Messungen an einer Reihe von elektrisch leitenden organischen Salzen vorgestellt, die aus den Acceptor- und Donormolekülen Tetracyanoquinodimethan (TCNQ) und Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalen (BEDT-TTF) aufgebaut sind. Diese Salze bilden gute Einkristalle und sind an Luft stabil. Zunächst werden die Kristallstrukturen der ver-

schiedenen Salze besprochen sowie experimentelle Probleme bei ihrer Untersuchung mit STM/AFM diskutiert, wie z. B. das Abtragen der obersten Schichten durch die Spitze unter bestimmten Bedingungen. Dann werden atomar aufgelöste Bilder mit Hilfe der berechneten elektro-nischen Zustandsdichten und der kristallographischen Strukturen interpretiert.

Elektrisch nicht leitende Moleküle lassen sich mit STM auf molekularer Skala abbilden, wenn sie auf leitende Substrate aufgebracht werden. In Kapitel 11 werden Messungen an adsorbierten linearen und cyclischen Alkanen sowie an 4-Octyl-4'-cyanobiphenyl vorgestellt, die im flüssigen Medium an der Grenzfläche Flüssigkeit/Festkörper angefertigt wurden. STM-Bilder dieser geordneten Molekülschichten mit meist lamellarer Anordnung und die zuweilen auftretenden Überstrukturen sowie Domänen unterschiedlicher Orientierung werden diskutiert. Um den Einfluß des Substrats auf die Anordnung der Adsorbatmoleküle zu demonstrieren, werden Messungen auf Graphit und β -Nb₃J₈-Substraten miteinander verglichen, zwei Substrate mit sehr unterschiedlichen Oberflächenstrukturen. Wenn möglich, werden STM-Bilder mit molekularer Auflösung wieder mit Hilfe von berechneten Elektronendichteverteilungen interpretiert, bei denen man die Wechselwirkung der Adsorbatmoleküle mit dem Substrat berücksichtigen muß.

Untersuchungen an selbstorganisierten Strukturen organischer Amphiphile, Moleküle mit einem hydrophoben und einem hydrophilen Ende, werden in Kapitel 12 vorgestellt. Die Prinzipien der Bildung molekularer Aggregate wie Micellen, Doppelschichten sowie ein-, zwei- und dreidimensionaler supramolekulare Strukturen werden skizziert. Die Molekül- und Kristallstrukturen der Amphiphile sowie deren Präparation für die Untersuchung mit dem AFM werden erklärt. AFM-Messungen an kristallinen Schichten und supramolekularen Strukturen werden diskutiert, und mit zusätzlichen Informationen aus anderen Untersuchungsmethoden werden Strukturmodelle für diese Systeme entwickelt. Für den Leser eine interessante und gut verständliche Einführung in die Welt der selbstorganisierten Strukturen. Im letzten Kapitel 13 werden nach einer kurzen Einführung in die Chemie der Polymere zunächst STM-Untersuchungen an leitenden Polymeren sowie AFM-Untersuchungen an Polymereinkristallen vorgestellt. Dann wird auf sehr eindrucksvolle Weise dargestellt, wie Morphologie, molekulare Struktur und strukturelle Eigenschaften im Bereich 1–100 nm von

orientierten und gestreckten Polymeren mit AFM charakterisiert werden können, wobei diese Polymere von großem Interesse für die Entwicklung neuer Materialen sind. Am Schluß werden Untersuchungen an verschiedenen Polystyrolfilmen vorgestellt.

Insgesamt ein sehr gutes Buch, das insbesondere für Anwender von STM und AFM von Interesse sein dürfte, die sich ein Grundwissen über diese Methoden aneignen wollen. Die kompakte und gut verständliche Einführung konzentriert sich auf die wesentlichen experimentellen und theoretischen Grundlagen dieser Methoden, ohne den Leser mit zuviel Material zu überhäufen. Zur weiteren Vertiefung werden die jeweils relevanten Arbeiten auch neueren Datums zitiert. Die Hinweise zur Bewältigung experimenteller Probleme sind sehr wertvoll und machen das Buch zu einer Hilfe beim praktischen Arbeiten mit STM/AFM. Das Werk zeichnet sich weiterhin durch die didaktisch gut aufbereiteten Diskussionen von STM/AFM-Messungen an verschiedenen Materialien aus. Dadurch wird dem Leser das notwendige Wissen für die Interpretation von experimentellen Ergebnissen vermittelt, das ihn vor übereilten Fehlinterpretationen bewahren sollte. Weiterhin wird ein guter Überblick über das Anwendungspotential dieser Methoden für die Untersuchung verschiedener Materialien und die damit prinzipiell zugänglichen Informationen gegeben.

Werner Weiß
Fritz-Haber-Institut
der Max-Planck-Gesellschaft
Berlin

X-ray Powder Diffractometry. An Introduction. (Serie: Chemical Analysis, Vol. 138.) Von R. Jenkins und R. L. Snyder. John Wiley & Sons, New York, 1996. 391 S., geb. 87.95 \$.— ISBN 0-471-51339-3

Das Buch ist eine Einführung in die Röntgenpulverdiffraktometrie. Nach einleitenden Kapiteln über die Erzeugung von Röntgenstrahlen, über Symmetrie und Grundlagen der Beugungstheorie findet man eine sehr nützliche Beschreibung zur anisotropen Linienverbreiterung. Damit konzentriert sich das Buch erstmals speziell auf ein Gebiet, zu dem die Pulverbegung erheblich beigetragen hat. In diesem Teil werden einige gemeinsame Merkmale untersucht, die auftreten, wenn Proben nichtsymmetrische oder verbreiterte Linienformen ergeben. Die Restspannung und Kristallitgröße werden nur

kurz besprochen, für ein genaueres Literaturstudium ist aber eine gute Bibliographie angegeben. Die Beschreibung von Röntgenquellen, Beugungsapparaturen und Monochromatisierung orientiert sich sehr stark an Laborsystemen. Auch wenn der Autor hervorhebt, daß annähernd 90 % der mit der Pulverbegung arbeitenden Wissenschaftler, Einschmelzröhren verwenden, hätte ich etwas umfangreichere Informationen über die Entwicklung neuer und neuartiger Geometrien, die mit Mehrschichtoptik arbeiten, geschätzt. Von Vorteil wären auch weitergehende Hinweise, inwiefern andere Techniken, wie z. B. die Synchrotronstrahlung als Ergänzung dienen können.

Der wahre Wert dieses Buchs wird erst in Kapitel acht erkennbar. Die Diffraktometeranordnung ist klar, präzise und leicht verständlich geschildert, wobei praktische Erfahrung und Kenntnisse der beiden Autoren ganz offensichtlich sind. Diese Beschreibung macht das Buch zu einem beinahe unentbehrlichen Hilfsmittel für die Pulverbegleitung, und es lohnt sich, es allein wegen dieses Abschnitts zu kaufen. Praktische Details und Anregungen findet man manchmal auch anderswo, aber einige Ratschläge sind eben noch nicht veröffentlicht. Außerdem ist das ganze Thema sehr gut in einem Kapitel zusammenfassend dargestellt, das mit Sicherheit eine Grundlektüre werden wird.

Zwei weitere Höhepunkte des Buchs sind die Beschreibung der quantitativen Phasenanalyse und der Such- und Vergleichsmethoden. Diese beiden Gebiete werden besonders von Anwendern der Pulverbegung in der Industrie verlangt. Die Autoren haben ihre Erfahrungen bei der Beschreibung der Such- und Vergleichsmethodik sehr präzise komprimiert, ohne auf wesentliche Details zu verzichten. Es gelang ihnen, einen Text zu schreiben, der für die meisten Anwender der Pulverbegung, die sich mit chemischer Identifizierung und quantitativer Analyse beschäftigen, sehr nützlich ist. Die Rietveld-Verfeinerung als Methode zur quantitativen Analyse ist allerdings nur kurz erwähnt, der Leser findet in diesem Werk keine detaillierte Darstellung über Umfang und Anwendungsbereich dieses Verfahrens. Die Autoren untersuchen weder die Grenzen von Labortechniken noch geben sie Einzelheiten zu schwierigeren Aspekten der Strukturlösung aus Pulverbegungsdaten an, die ich als Vorteil angesehen hätte. Sie unterstreichen allerdings, daß das Buch mit einem Begleitband veröffentlicht werden soll und durch Einbeziehen von zu viel Anwendungsmaterial zu umfangreich geworden wäre.