

thoden, wie sie sowohl bei quantenmechanischen als auch bei Kraftfeldverfahren angewendet werden. Hier werden auch praktische Fragen hinsichtlich der Anwendbarkeit der Methoden diskutiert. Anschließend werden die Anwendungen der Methoden auf die Simulation molekulärer Eigenschaften diskutiert. Zwei weitere Kapitel beschäftigen sich mit den beiden Methoden, die eine Vielzahl von Molekülzuständen "liefern" und somit zur Beschreibung von Dynamik und Statistik geeignet sind, nämlich die Moleküldynamiksimulation und die Monte-Carlo-Methoden. Unterschiede und Präferenzen ihrer Anwendung werden diskutiert.

Das achte Kapitel beschäftigt sich mit der Konformationsanalyse, wobei sowohl Aspekte der Untersuchung des molekularen Konformationsraums als auch die Methoden des Molekül- "Fittings" und Strukturdatenbanken sowie die Strukturvorhersage von Proteinen hier untergebracht sind. Für dieses Kapitel hätte man sich an vielen Stelle mehr Tiefe gewünscht. Die letzten beiden Kapitel des Buches behandeln anspruchsvolle Anwendungen der Molecular-Modelling-Methoden, nämlich Berechnungen der Freien Enthalpie, Solvatationssimulationen, Simulationen chemischer Reaktionen und die Entdeckung und Entwicklung neuer Moleküle; auch Drug-Design, Liganden-Design, Docking, QSAR und Leitverbindungen seien als Stichworte genannt.

Der Schwerpunkt des vorliegenden Buches liegt eindeutig auf der Theorie (480 Seiten), weniger auf der Anwendung (ca. 100 Seiten). Dennoch werden die möglichen Anwendungen deutlich. Jedem Kapitel sind Vorschläge zur Vertiefung und eine Vielzahl von Literaturzitaten (mit Titelangabe) beigelegt. Es handelt sich hier um ein sehr sorgfältig geschriebenes, sehr erfreuliches Werk, das demjenigen, der die Methoden des Modelling verstehen will, zu empfehlen ist, aber auch als Nachschlagewerk für notwendige Hintergrundinformation während der praktischen Anwendung von Modelling-Programmpaketen geeignet ist. Es ist sicherlich nicht geeignet, einen schnellen Überblick zu geben.

Beide hier vorgestellten Bücher füllen mit ihrer unterschiedlichen Konzeption echte Lücken. Sie sind in vieler Hinsicht komplementär. Wer ernsthaft in die Methoden des Molekül-Modelling einsteigen will, der ist mit der Kombination von beiden ideal ausgerüstet. Wem es nur um gelegentliche Anwendungen geht, dem sei der VCH-Band empfohlen, mit der Option, in Zweifelsfällen im "Leach" bzw. der Originalliteratur nachzuschlagen. Bei-

de Bücher haben die Chance, Standardwerke zu werden.

Dietmar Schomburg  
Institut für Biochemie  
der Universität Köln

**Introduction to Theoretical Organic Chemistry and Molecular Modeling.**  
Von W. B. Smith. VCH Verlagsgesellschaft, New York, 1996. 192 S., geb. 89.00 DM.—ISBN 1-56081-937-5

Quantenchemische Programme werden in zunehmendem Maße benutzerfreundlicher und daher immer häufiger von theoretisch weniger versierten Chemikern genutzt. Allzuleicht unterliegt der Laie dabei der Suggestivkraft der schönen Graphiken und hält die Ergebnisse für aussagekräftig, die man der „black box“ mit wenig Aufwand entlockt. Für den Nichtexperten gibt es eigentlich nur drei Wege aus diesem Dilemma: 1. Finger weg, 2. Kooperation, 3. Aneignung des theoretischen Wissens (Selbststudium). Eine Hilfe zum dritten Weg soll das Buch von W. B. Smith geben.

Es ist sicher begrüßenswert, wenn der Versuch gemacht wird, dem Nichtspezialisten die theoretische organische Chemie auf möglichst allgemeinverständlichem Niveau nahezubringen. Zwar gibt es eine ganze Reihe von hervorragenden Büchern über die quantenmechanischen Grundlagen der Chemie, aber nur wenige, die Hilfestellung beim Einsatz der theoretischen Methoden in der Praxis geben. Das Konzept des Buches von W. B. Smith, gemäß dem Titel „Theoretical Organic Chemistry and Molecular Modeling“ zunächst in die theoretischen Grundlagen der Quantenchemie (qualitativen MO-Theorie) einzuführen und im zweiten Teil (ab Kap. 7) die gängigsten theoretischen Methoden zu behandeln, ist sicher richtig.

Aber um es vorweg zu nehmen, weder der erste noch der zweite Teil ist als Lehrbuch akzeptabel. Über die Auswahl des Stoffes und die starke Betonung der Hückel-Theorie kann man streiten. Wenn man auf 192 Seiten ein so komplexes Thema allgemeinverständlich abhandeln will, muß man Kompromisse eingehen. Mathematische Ableitungen sollten allerdings fehlerfrei, nachvollziehbar und durchgehend konsistent sein. Das vorliegende Buch enthält so viele Fehler, nachlässige und unphysikalische Argumentationen, daß die Gefahr besteht, daß ein Laie entweder nicht folgen kann oder sich Halbwissen aneignet. Nur ein paar Beispiele: Auf Seite 2 und 3 wird in wenigen Schritten die Schrödinger-Gleichung ab-

geleitet. Der Übergang von der klassischen zur Quantenmechanik erfolgt ohne weitere Begründung durch Ersetzen des Impulses durch den entsprechenden Operator in der klassischen Gleichung für die Gesamtenergie und durch anschließende Multiplikation des Ausdruckes mit einer (wie aus dem Nichts auftauchenden) Wellenfunktion. Zum Verständnis der Quantentheorie tragen solche Ausführungen nicht bei. Die Bezeichnungen für Variablen sind nicht konsistent vergeben. Auf Seite 3 ist  $\psi$  die Gesamtwellenfunktion, auf Seite 4 die Bezeichnung für Basisorbitale. Im weiteren Verlauf bezeichnet  $\Psi$  die Molekülorbitale. Bei der Beschreibung der SCF-Methoden (S. 109) bedeutet  $\Psi$  die Gesamtwellenfunktion und  $\psi$  ein Molekülorbital. Da auf den Wechsel im Text nicht hingewiesen wird, muß beim theoretisch nicht vorgebildeten Leser Verwirrung entstehen. Vektoren sind in den Formeln nie als solche gekennzeichnet, Operatoren und Matrizen nur manchmal. Die nachlässige Schreibweise führt teilweise auch zu schwer nachvollziehbaren oder gar irreführenden Aussagen. Allein auf Seite 30 fehlt in den Gleichungen (2.17)–(2.22) jeweils ein Summationsindex, im Beispiel für Butadien eine Klammer, und in Gleichung (2.22) stimmen die Indices auf beiden Seiten der Gleichung nicht überein. Bezeichnungen in Abbildungen und Gleichungen entsprechen oft nicht denen im Text; z. B. Seite 32, 33 für die Koeffizienten  $a$  in der Abbildung  $a$  im Text, S. 95  $\phi$  für die Basisorbitale in Gleichung (6.23) und  $\varphi$  in dem sich darauf beziehenden Text direkt darunter. Das, was als Methode zur Energieminimierung auf Seite 119 vorgestellt wird, hat mit dem Newton-Raphson-Verfahren wenig zu tun. Auch als allgemeine Beschreibung mathematischer Verfahren zur Energieminimierung sind die Ausführungen wenig erhellend und kaum nachvollziehbar. Die Erklärung für CISD in Kapitel 7.4 ist schlicht falsch. Bei „CI-singles, doubles“ handelt es sich nicht um eine Linearkombination der Slater-Determinanten des Grundzustandes und des ersten und zweiten angeregten Zustandes.

Viele Fehler finden sich auch im nicht-mathematischen Teil. Im Kapitel 6 (pericyclische Reaktionen ...) ist bereits die erste Reaktionsgleichung (6.1) zur Definition pericyclischer Reaktionen falsch. Bei der Claisen-Umlagerung entsteht hier aus Allylphenylether *o*-Hydroxystyrol. In Gleichung (6.2) steht unter dem zweiten Reaktionspfeil  $nv$  statt  $hv$ , in Gleichung (6.3) fehlt  $hv$ . Zumindest für gewagt halte ich die Aussage: „... no stable ring systems containing an odd number of changes in  $\beta$  can exist ...“ Falsch und ir-

reführend ist die Behauptung, daß es für die qualitative Behandlung (Stereochemie) photochemischer Reaktionen keine Rolle spielt, ob ein Singulett- oder Triplet-Zustand vorliegt (Kap. 6.4, S. 91). Die Reihe der Fehler und Nachlässigkeiten ließe sich weiter fortsetzen.

Schon auf den ersten Blick fällt die schlechte Qualität der Abbildungen auf (sehenswert sind das Möbius-Band auf S. 88 und die Energiehyperfläche auf S. 150). Aber auch wenn man von ästhetischen Gesichtspunkten absieht, sind viele Abbildungen kaum geeignet, den entsprechenden Sachverhalt zu verdeutlichen. Nur ein Spezialist beispielsweise kann den Zusammenhang zwischen der Reaktionsgleichung (6.18) und dem Orbitalbild (6.20) herstellen.

Die sehr hohe Zahl von Fehlern und Nachlässigkeiten, die fehlende Angabe von Voraussetzungen, die sprunghafte und schwer nachvollziehbare Argumentationsweise lassen dem Leser, der nicht mit der Materie vertraut ist, kaum eine Chance, aus dem Buch etwas zu lernen. Auch der Preis von 89,- DM scheint mir für ein Lehrbuch von 192 Seiten nicht gerechtfertigt. Ist der Druckfehler auf der ersten Seite des Buches – *testbook* statt *textbook* – vielleicht doch kein einfaches Versehen, sondern eine Freudsche Fehlleistung?

Rainer Herges

Institut für Organische Chemie  
der Technischen Universität Braunschweig

**pH and Buffer Theory – A New Approach.** (Serie: Solution Chemistry, Vol. 1.) Von H. Rilbe. John Wiley & Sons, Chichester, 1996. 192 S., geb. 40.00 £.—ISBN 0-471-96735-1

Über dieses Thema zu arbeiten ist eine skandinavische Tradition, und H. Rilbe

befindet sich hier in bester Gesellschaft. Der Anspruch – *A New Approach* – bezieht sich hauptsächlich auf die generelle Vorgehensweise in der Behandlung der Problemstellungen. Alle aus der pH- und Puffertheorie stammenden Größen wie Konzentrationen und Gleichgewichtskonstanten werden in dimensionslose logarithmierte Zahlen umgewandelt, was die aus der Anwendung der Logarithmengesetze bekannten mathematischen Vereinfachungen ermöglichen soll. Trotzdem werden die Gleichungen bei tiefergehenden Betrachtungen schnell sehr umfangreich. Das führt dazu, daß die Ausführungen von H. Rilbe insgesamt trocken wirken, was aber zum Teil auf das Thema zurückzuführen ist. Auch kann man wegen der vom Autor verwendeten Ausdrücke nicht an einer beliebigen Stelle in ein interessantes Unterkapitel einsteigen, sondern muß sich die Definitionen von Grund auf mit Hilfe des Buches erarbeiten, was eine negative Folge der Neubehandlung ist. Ein Großteil der Ergebnisse ist vom Autor in Fachzeitschriften publiziert worden, so daß das Buch eine Zusammenfassung dieser Resultate ist.

Zum Inhalt: Das erste Kapitel bietet eine Einführung in den pH-Begriff und die Gleichgewichtskonstante. Hervorzuheben ist, daß sich in allen Fällen der stöchiometrischen Sichtweise eine thermodynamische Betrachtung des Sachverhaltes anschließt. Es folgt eine Behandlung von Pufferlösungen aus einprotonigen, schwachen Säuren und starken Basen sowie der Kombination schwache Base und starke Säure. Schon hier macht sich das oben Angesprochene bemerkbar, daß die abgebildeten Kurven nur nach Kenntnis der vom Autor eingeführten Definitionen richtig verstanden werden können.

Das zweite Kapitel beschäftigt sich mit zweiprotonigen Protolyten und ihren Salzen mit starken Säuren und Basen, wobei

auch die Ionenstärke von Pufferlösungen berücksichtigt wird.

Das dritte Kapitel führt über die Untiefen und Abgründe von Mischungen aus schwachen Säuren und schwachen Basen. Der Autor bietet hier sowohl eine Näherungslösung als auch eine genauere Be trachtung des Sachverhaltes. In allen Kapiteln wird auf alternative Behandlungen durch andere Autoren und auf die jeweiligen Stärken und Schwächen dieser Ansätze hingewiesen. Im vierten Kapitel folgen die tri- und polyprotonigen Säuren sowie deren Salze. Besonderer Wert wird dabei auf die Differenz der *K*-Werte und deren Folgen für die Puffereigenschaften gelegt.

Die Debye-Hückel-Theorie für starke Elektrolyte und die daraus abgeleiteten Aktivitätskoeffizienten bilden das Herzstück des siebten Kapitels, während das sechste Kapitel vollständig den Puffereigenschaften und den Titrationskurven von Wasser gewidmet ist. Schließlich folgt ein Kapitel über die experimentelle Bestimmung von *pK*-,  $\Delta pK$ -Werten und isoprotischen (isoelektrischen) Punkten. Zuletzt werden im Anhang einige Programme zur Bestimmung von isoprotischen Punkten angeboten.

Dieses Buch von einem anerkannten Fachmann der Materie wendet sich eher an den Spezialisten als an Studenten, was auch aus den fehlenden Übungsaufgaben sowie dem Preis abgeleitet werden kann. Es beginnt an der Stelle, an der gängige Einführungen in die quantitative Analyse aufhören. Die gebräuchliche Puffertheorie sollte daher bekannt sein. Es bleibt dem Leser überlassen, ob er sich mit der verwendeten Notation anfreunden kann. Inwiefern sich das Konzept in Forschung und Lehre durchzusetzen vermag, muß die Zukunft zeigen.

Bernhard Neumüller  
Fachbereich Chemie  
der Universität Marburg