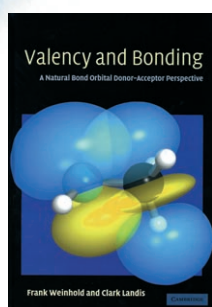




Valency and Bonding



A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective. Von Frank Weinhold und Clark Landis. Cambridge University Press 2005. 749 S., geb., 60.00 £.—ISBN 0-521-83128-8

Die quantenmechanischen Gesetze der Chemie sind weitgehend bekannt, und ihre Anwendung in Rechenmethoden, Computerprogrammen und quantitativen Berechnungen wird stetig weiterentwickelt. Die Interpretation dessen, was ein Rechenergebnis „chemisch“ bedeutet, lässt allerdings Raum für persönliche Entscheidung und Wichtung. Man ist gespannt, wie die Autoren, Frank Weinhold und Clark Landis, diesbezüglich verfahren sind.

Kapitel 1 bietet eine Einführung in quantenmechanische Konzepte einschließlich der natürlichen Bindungorbitale (NBOs). Die Lewis-Paare werden mit den NBOs mit den höchsten Besetzungszahlen identifiziert. In Kapitel 2 wird zunächst das zweiatomige LiF beschrieben, und anschließend werden dessen Cluster diskutiert. Nach einer kurzen Erläuterung elektrostatischer Terme folgt eine Diskussion über gewinkelte Dihalogenide schwerer Erdalkalimetalle. Vielleicht hätte schon hier Kaupps Übersichtsartikel (*Angew. Chem.* **2001**, *40*, 3643–3677) erwähnt werden sollen. Ferner wird eine neue Erklärung zu π -Donor-Acceptor-Wechselwirkungen präsentiert. Zweiatomige Fluoride der 3d-Metalle werden als Modelle zur Beschreibung ionischer

Bindungen zu Übergangsmetallen herangezogen.

Bindungen zu Elementen des s- und p-Blocks sind das zentrale Thema des umfangreichen Kapitels 3. Neutrale zweiatomige Verbindungen, konjugierte und aromatische Systeme, die Hyperkonjugation sowie die hypo- und hypervalente Bindung werden behandelt. Die Bindung in H_2 wird unter dem Donor-Acceptor-Aspekt beschrieben. Die Tatsache, dass in Dialkalimetallkationen die Bindungen länger, zugleich aber stärker sind als in den entsprechenden neutralen Spezies (S. 100), wurde für die Fälle Na_2 und K_2 dokumentiert (Roach und Baybutt, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *7*, 7), nicht aber für NaK.

Thema von Kapitel 4 sind Bindungen zu Elementen des d-Blocks. Besprochen werden Lewis-artige Strukturen, Hybridisierung und Molekülform, koordinative Bindung, agostische Wechselwirkungen und vertikale Trends bei Übergangsmetallbindungen einschließlich relativistischer Effekte. Die Folgerungen zu Zr/Hf und Mo/W auf S. 551 hätten mithilfe anderer Methoden überprüft werden können. Des Weiteren werden H_2 -Komplexe und der *trans*-Effekt beschrieben.

Kapitel 5 über die supramolekulare Bindung beschäftigt sich schließlich mit der London-Theorie zur Dispersionskraft, der NBO-Darstellung der Wasserstoffbrücke, Ladungstransferkomplexen und Komplexen im Übergangszustand. Das Buch schließt mit einem gelungenen Autoren-, Verbindungs- und Sachwortverzeichnis.

Die Beispiele und Befunde sind zu meist treffend ausgewählt. Die klassische 2s2p-Hybridisierung und die Bent-Regel werden sehr gut erklärt, ebenso wie ein quantitativer Ansatz zur Ableitung „natürlicher Elektronegativitäten“ aus Populationsanalysen. Auf S. 480 wird der verblüffende Vorschlag gemacht, dass $TiCl_4$ durch π -Elektronenabgabe aus den Cl-3p-Orbitalen in die Ti-3d-Orbitale Mehrfachbindungscharakter aufweisen könnte. Ähnliche Vermutungen äußerten Straka et al. bezüglich UF_6 (*Theor. Chem. Acc.* **2003**, *109*, 332). Van-der-Waals-Radien der Elemente 1–18, die anhand der Abstoßung durch ein Heliumatom ermittelt wurden, sind auf S. 40 aufgelistet. Diese

systematische Darstellung ist recht nützlich, allerdings sind die Werte durchweg kleiner als die aus Van-der-Waals-Energieminima abgeleiteten Radien. Außerdem werden die besondere Position der kompakten knotenfreien 1s-, 2p-, 3d- und 4f-Schalen interpretiert und die allgemeine Bedeutung von Knotenflächen bei steigender kinetischer Energie (S. 716) erwähnt.

Jedoch hat das Buch auch gewisse Einschränkungen. Die meisten Berechnungen wurden auf dem B3LYP/6-311++G-Niveau oder, für schwere Elemente, in der Pseudopotentialvariante mit Triple-Zeta-Basisatz durchgeführt. Die Anwendung dieses DFT-Ansatzes auf Systeme mit ausgeprägtem Multikonfigurationscharakter, wie ihn viele Metall-Metall-Bindungen aufweisen, ist jedoch fragwürdig, und zur Berechnung von Van-der-Waals-Beiträgen in einem supramolekularen System ist er gänzlich ungeeignet. Störend wirkt auch die Verwendung einer eigenwilligen Terminologie und selbstgewählter Symbole, etwa „v“- und „w“-Bindungen für (n)Elektronen-(m)Zentren-Bindungen oder Häkchen für bestimmte Bindungen. Die Aussage auf S. 179, dass bei einer p^4 -Elektronenkonfiguration, wie sie z.B. beim Sauerstoffatom im Grundzustand vorliegt, der 1S_0 -Zustand einem p-o-Loch entspricht, ist falsch.

Man ist sich nicht immer sicher, ob man nun ein einführendes Lehrbuch, ein Lehrbuch für Fortgeschrittene, eine wissenschaftliche Abhandlung mit sorgfältig ausgesuchten Literaturverweisen oder eine 749-seitige Originalarbeit vor sich hat. Dieses Buch hat von allem etwas, und es bleibt dem Leser überlassen, sich die relevanten Passagen herauszusuchen. Die Verweise auf weiterführende Literatur sind nützlich und ausführlich, manche neuere Arbeit aus der anorganischen Quantenchemie wurde jedoch vermisst.

An vielen Stellen findet sich eine gründliche Diskussion von Bindungswinkeln, hingegen werden Bindungslängen häufig nicht angegeben. Bisweilen vermisst man einen Bezug zur praktischen experimentellen Forschung. So wird etwa im Kapitel über die Edelgaschemie die erste Argonverbindung $HArF$ gar nicht erwähnt, während mehrere Modellsysteme für Argon diskutiert werden. In diesem Zusammen-

hang hätte man auch die experimentellen Untersuchungen von XeH_2 erwähnen können. Die Metallhydride ZrH_4 , HfH_4 und WH_6 werden zwar als theoretische Modelle vorgestellt, aber es fehlt der Hinweis, dass diese Moleküle bereits durch Matrixspektroskopie nachgewiesen wurden. Auch $[\text{PtH}_4]^{2-}$ (S. 566–572) ist in Form von Alkalimetallsalzen bereits bekannt (W. Bronger, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 776).

Für Verwunderung bei den meisten Lesern dürfte die offenbar feste Überzeugung der Autoren sorgen, dass die Bindungsbeiträge von $(n-1)d$ -Orbitalen bei Hauptgruppenelementen und np -Orbitalen bei Übergangsmetallen vernachlässigbar sind und in letzterem Fall die 18-Elektronen-Regel durch eine 12-Elektronen-Regel ersetzt werden sollte. Die Zukunft wird zeigen, wie eng diese Schlussfolgerungen an bestimmte Systeme, Rechenmethoden und Populationsanalysen geknüpft sind. Die kritischen Bemerkungen von Maseras und Morokuma (*Chem. Phys. Lett.* **1992**, 195, 500) zur natürlichen Populationsanalyse werden leider nicht erwähnt. Zudem wird auf S. 449 eingeräumt, dass die Reaktion von Wolfram mit CO den 18-Elektronen-Komplex $[\text{W}(\text{CO})_6]$ liefert.

Die Einwände und ergänzenden Bemerkungen zu dieser Arbeit könnten leicht zu einem eigenen Buch gleichen Umfangs anwachsen. Das heißt jedoch nicht, dass dieses Buch schlecht wäre – im Gegenteil: Ich empfehle es gerne!

Pekka Pyykkö
Department of Chemistry
University of Helsinki (Finnland)

DOI: 10.1002/ange.200585341

Chemische Technik (Winnacker-Küchler)



Band 3: Anorganische Grundstoffe, Zwischenprodukte. Herausgegeben von Roland Dittmeyer, Wilhelm Keim, Gerhard Kreysa und Alfred Oberholz. 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim 2005. 1132 S., geb., 399.00 €. — ISBN 3-527-30768-0

Der „Winnacker-Küchler“, über viele Jahre das mehrbändige Standardwerk in der deutschsprachigen Literatur zur Chemischen Technik, wird seit 2003 in der 5. Auflage, der ersten seit ca. 20 Jahren, neu herausgegeben. Nun ist Band 3 erschienen, der sich den Anorganischen Grundstoffen und Zwischenprodukten widmet.

Der Band beginnt mit Schwefel und seinen anorganischen Verbindungen. Im ersten Kapitel wird zunächst die Gewinnung von elementarem Schwefel behandelt, der heute weltweit der Hauptrohstoff für die Herstellung von Schwefelsäure ist. Der Elementarschwefel stammt dabei überwiegend aus Entschwefelungsprozessen von Erdgas und Erdöl. Dem Rechnung tragend werden auch der Claus-Prozess und damit zusammenhängende Verfahren detailliert besprochen.

Das darauf folgende Kapitel widmet sich den anorganischen Stickstoffverbindungen. Die wichtigste darunter ist Ammoniak, dessen Herstellung aus Erdgas (Wasserstoffherzeugung) und Luft fundiert und gut verständlich beschrieben wird. Die eigentliche Ammoniaksynthese wird ebenfalls ausführlich behandelt. Eingegangen wird u. a. auf die physikalisch-chemischen Grundlagen der Ammoniaksynthese (Bildungsgeschwindigkeiten von Ammoniak in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Konzentrationen), die Kompression des Ammoniak-Synthesegases, Reaktorkonzepte, Rückgewinnung von nichtumgesetztem Wasserstoff und von Wärme bis hin zu großtechnisch betriebenen Anlagenkonzepten. Schließlich

wird auch die Synthesegas-Herstellung ausgehend von Schwerölen und Kohlen beschrieben, und deren Besonderheiten im Vergleich zur Rohstoffbasis Erdgas werden besprochen. Breiten Raum nimmt in diesem Kapitel die Ammoniak-Oxidation (Ostwald-Verfahren) zu NO als Vorstufe zur Herstellung von Salpetersäure ein. Salpetersäure dient in großem Umfang als Ausgangsstoff für Düngemittel (Nitratdünger). Die Autoren beschreiben sehr detailliert die verschiedenen aktuellen Verfahrensvarianten bis hin zu einzelnen Anlagenteilen. Auch die Aufarbeitung und Aufkonzentration von Salpetersäure (u. a. nach dem Plinke-Verfahren) wird beschrieben. Weitere stickstoffhaltige Grundchemikalien, die in diesem Kapitel behandelt werden, sind Nitrite und Nitrate, Ammoniumsalze, Harnstoff, Hydrazin und Hydroxylamin. Bei letzterem hat sich auf S. 313 ein kleiner, aber augenfälliger Fehler eingeschlichen: Das Raschig-Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin wurde nicht 1987 sondern wesentlich früher entwickelt. (Ein entsprechendes Patent von F. Raschig trägt beispielsweise die Jahreszahl 1908.) Abschließend werden in Kapitel 2 noch Blausäure, Cyanide und Cyanate behandelt.

Kapitel 3 behandelt den Phosphor und seine technisch wichtigen Verbindungen. Es wird aufgezeigt, dass 97% des weltweit geförderten Rohphosphats (insgesamt ca. 130×10^6 t pro Jahr) in zwei große Anwendungsbereiche gehen, nämlich in die Landwirtschaft (80% in Düngemittel, 5% in Futtermittel) und zu ca. 12% in den Wasch- und Reinigungsmittelsektor. Man erfährt, dass der weitaus überwiegende Teil des Rohphosphats (ca. 95%) nasschemisch aufgeschlossen wird. Die restlichen 5% werden durch elektrothermischen Aufschluss, insbesondere zur Phosphorherstellung, weiter verarbeitet. Als Phosphor-Folgeprodukte werden insbesondere die Herstellung von Phosphorsäure, Phosphoroxiden und Phosphorchloriden, aber auch organische Phosphorverbindungen wie Phosphonsäuren und Phosphane behandelt.

Ein wesentliches Standbein der industriellen Chemie ist die (miteinander verknüpfte) Herstellung von Chlor und Alkalimetallverbindungen, die in Kapitel 4 behandelt wird. Chlor und Na-