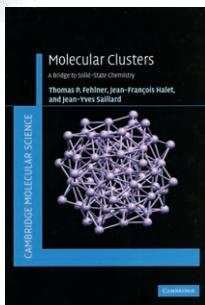


Molecular Clusters



A Bridge to Solid State Chemistry.
Von Thomas P. Fehlner, Jean-François Halet und Jean-Yves Saillard. Cambridge University Press, Cambridge 2007. 390 S., geb. \$ 138.00.—ISBN 978-0-521-85236-4

Ein Professor spricht mit seinen Studentinnen und Studenten. Er möchte ihnen eine moderne Denkweise der anorganischen Chemie nahebringen, in der die elektronische Situation von Molekülen, Clustern und Festkörpern konzeptionell verknüpft wird. Liest man dieses Lehrbuch, so merkt man, dass es die eine Hälfte eines intensiven Zwiegespräches ist. Die zweite Hälfte ist nicht minder präsent: Beim Lesen sieht man die Gesichter der Studenten, die dieses Skript „live“ erleben, förmlich vor sich und kann ihre Fragen erahnen.

Drei Autoren, die besonders in der Welt der Moleküle wohlbekannt und verschiedentlich durch Brückenschläge in Richtung der Festkörperchemie aufgeflogen sind, stellen sich dem enormen Anspruch, eine breit anwendbare Beschreibung der chemischen Bindung allgemein verständlich darzustellen. Dieses Buch umfasst acht Kapitel sowie einen Anhang, und der Text ist durchsetzt mit Fragen, Aufgaben und Übungen aller Art, die dem Zuhörer und Leser keine Passivität gestatten. T. P. Fehlner, J.-F. Halet und J.-Y. Saillard verwenden Konzepte, die in der Molekülchemie akzeptiert sind, und übertragen sie auf Ausschnitte von Festkörpern.

Wie nebenbei sollen hierbei auch die Bedürfnisse von „Forschern des großen Gebiets der Nanochemie“ befriedigt werden, ist doch ein Nanoteilchen nichts anderes als ein großer Cluster oder ein kleiner Festkörper (auf das aber leider nicht notwendigerweise die Beschreibungen des Moleküls oder des Festkörpers passen).

Ein großer Anspruch also, der sorgfältig angegangen wird. Nichts kann diesen Anspruch besser verdeutlichen, als der Versuch einer Inhaltsangabe des ersten Kapitels, der Einleitung: Sie fängt mit Molekülorbitalen und dem H₂-Molekül an, wie man es erwarten würde, aber schon nach etwa vier Seiten werden die Leser (Studierende im Grund- und Hauptstudium) aufgefordert, selbst MO-Darstellungen zu skizzieren unter Verwendung tabellarisch angegebener Eigenwerte für ein hypothetisches B₂-Molekül, sie lernen Mulliken-Überlappungspopulationen kennen, Grenzorbitale und MO-Diagramme für polyatomare Moleküle. Für die Anwendung des Hoffmannschen Fragment-Ansatzes zur Behandlung von Molekülen wie P₃H₅ wird auf den Anhang verwiesen („if necessary“). Ich kann mir tatsächlich vorstellen, dass viele Leser es notwendig finden werden, den Anhang zu Rate zu ziehen. Ebenfalls noch in der Einleitung erlernt man die qualitative Darstellung von MO-Diagrammen von Koordinationsverbindungen wie Cr(CO)₆, [Co(NH₃)₆]³⁺ und – in einer der eingeschreuten Aufgaben – die Behandlung von Koordinationsverbindungen mit C₂H₄ als Liganden. Außerdem wird die Mehrzentrenbindung eingeführt (Beispiel Diboran), Elektronenabzählregeln werden auf den Prüfstand gebracht, wie nebenbei Jahn-Teller-Instabilitäten eingordnet, und die Leser üben rasch an hypervalentem Xenondifluorid die Diskussion der Achtelektronen-Regel. Die Einleitung endet mit dem Abschnitt „Warum zählen?“. Ich überlasse es dem durch diese Rezension hoffentlich neugierig gewordenen Lesern, hierauf die Antwort zu finden.

Kapitel 2 widmet sich Hauptgruppenelementclustern. Adamantan, R₄Ge₄, R₄Ga₄ und B₄Cl₄ werden gestreift, bevor „Deltaeder“ zum Thema werden. Die bindungstheoretische Beschreibung der *closo*-Hydroborate, *nido*- und *arachno*-Borane ist gründlich

und zugleich sehr dicht. Man merkt den Autoren die große Vertrautheit mit dem Thema an. Allein dieses Kapitel rechtfertigt die Buchempfehlung an Studierende, egal welchen Semesters. Es schließt eine bestehende Lücke zwischen konventionellen Lehrbüchern der anorganischen Chemie, in denen für manchen z.B. der Nutzen der meist eher schematisch eingeführten Wade-Regeln im Dunkeln bleibt, und der Primärliteratur, die von der breiten Studentenschaft nicht notwendigerweise konsultiert wird. Allerdings ist auch hier das Tempo wieder rasant, und die Autoren werden gegen Ende des Kapitels detailverliebter, als es nötig wäre. Das letzte Unterkapitel hingegen ist knapp: die erfolgreiche Übertragung des an *closo*-Hydroboraten geübten „Wade-Zählens“ auf die Struktur des elementaren, α -rhomboedrischen Bors ist üblicherweise das, was diejenigen, die einem durch die Vorlesung/das Kapitel folgen könnten, am meisten fasziniert, ihnen ein „Aha-Erlebnis“ verschafft. Auch Fehlner et al. widmen diesem Beispiel ein paar Zeilen, unter Verweis auf den Anhang. Hier hätte ich mir eine enthusiastischere Referenz an den Titel des Buchs, den Brückenschlag zum Festkörper, gewünscht.

Im dritten Kapitel stehen Übergangsmetalcluster im Mittelpunkt. Die Fakten und Konzepte werden ähnlich kondensiert und konzentriert dargeboten wie zuvor, und wieder gibt es zahlreiche Aufgaben, an denen man sich messen kann. Mit Element-ähnlichen, sehr großen Clustern leiten die Autoren am Ende des Kapitels zu nanoskaligen Teilchen über. Dieses Unterkapitel gibt einen guten ersten Einblick in „nanospezifische“ Aspekte (Einfluss der Oberfläche, Charakterisierungsmethoden etc.) und liefert wichtige Stichpunkte sowie Literaturangaben zum Weiterlesen.

Hauptgruppen- und Übergangsmetallchemie kann miteinander verwoben werden. Kapitel vier und fünf beschreiben verschiedene Herangehensweisen an die bindungstheoretische Behandlung bekannter wie seltener Beispielverbindungen. Der rote Faden ist der wiederholte Grenzübergang zwischen klassischer Übergangsmetall- und Clusterchemie. Sichtweisen, die nur scheinbar miteinander konkurrieren, werden

zueinander ins Verhältnis gesetzt und dazu genutzt, einen möglich breiten Überblick über die anorganische Molekülchemie zu erhalten.

Im sechsten Kapitel folgt der mit Spannung erwartete „Übergang zum festen Zustand“. $[Al_{69}R_{18}]^{3-}$ ist der gewählte Ausgangspunkt, und die interessante Frage, ab wann ein Teilchen aus Metallatomen ein Metall ist, wird gestreift. Sie verbirgt sich hinter der Diskussion, ob es die Oberfläche oder die „Bulkphase“ ist, die die Eigenschaften bestimmt. Ist die Energie solcher Teilchen unterschiedlich für verschiedene geometrische Formen? Hier schieben die Autoren eine kurze Nachhilfestunde zum Thema „Dichte Kugelpackungen und ihre Lücken“ sowie „Periodizität“ ein, die ich in den Anhang verbannt hätte. Der nun folgende Komplexitätsprung zur Einführung von Hückel-Rechnungen, Bandstrukturen, Zustandsdichten, COOPs etc. ist gewaltig, ein lohnendes Wiedersehen für diejenigen, die mit Roald Hoffmanns *A Chemist's View of Bonding in Extended Structures* aufgewachsen sind, aber sicherlich eine Herausforderung für die angesprochenen Studierenden. Diese jedoch werden die Mühe zu schätzen

wissen, wenn sie am Ende des Kapitels die Diskussion der Zustandsdichtediagramme für Aluminium, Nickel, Graphit und Diamant nicht nur lesen, sondern verstehen. Einzig der Sinn und die Positionierung des eingeschobenen Unterkapitels „Komplexe, periodische Einheiten“ ist nicht nachzuvollziehen.

Beispiele folgen in Kapitel sieben, das den Weg vom Molekül zum ausgedehnten Festkörper illustriert. Interstielle Kohlenstoffatome in Komplexen und Metallcarbiden werden diskutiert. Die bereits eingeführten *closo*-Hydroborate werden mit polyedrischen Einheiten in borreichen Verbindungen verglichen. Weitere sehr interessante Punkte sind: Fullerene/Kohlenstoff-Nanoröhren, ternäre Hydride = Hydridometallate (hier irritiert die Beschreibung der CaF_2 -Struktur, in der versehentlich die Hälfte der Tetraederlücken einer kubisch dichten Ca-Packung unbesetzt bleibt) und Cluster in Chevrel-Phasen. Letztere werden als „Regelverletzer“ diskutiert: Lesen Sie selbst, warum!

In Kapitel acht ist nicht länger die konzeptionelle Beschreibung der elektronischen Situation von Atomverbünden das Ziel, jetzt machen die Autoren

Vorschläge zur Synthese von neuen festen Phasen, ausgehend von molekularen Precursorverbindungen. Auch hier finden die Leser wieder viele spannende Beispiele, in dieser Kombination in einem Lehrbuch sicher einzigartig. Borcarbid (dessen Struktur sich allerdings nicht von β -, sondern von α -rhomboedrischem Bor ableitet) und metallische Gläser auf Fe-B-Basis sind synthetisch, materialwissenschaftlich und theoretisch außerordentlich reizvolle Systeme, die kein anderes Lehrbuch der anorganischen Chemie so aufbereitet. Ein schönes, vergleichsweise „anfassbares“ Ende für ein intellektuell anspruchsvolles Buch, das nach Aussage der Autoren für Studierende geschrieben wurde, aber sicherlich für jeden von uns Interessantes bereit hält – und einen Bogen schlägt vom Molekül zum Festkörper!

Barbara Albert

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt

DOI: 10.1002/ange.200785625