

Das Teil im Ganzen – Missverständnisse um chemische Konzepte

Martin Jansen* und Ulrich Wedig*

Elektronische Struktur · Heuristische Konzepte ·
Ladungsbegriffe · Quantenchemie

1. Prolog

„What is the relationship between static electric charges and oxidation states? None.“ Diese markige Feststellung ist in einer jüngeren Ausgabe eines unserer attraktivsten Wissenschaftsjournales nachzulesen;^[1] sie ist die Quintessenz einer Serie von First-Principle-Berechnungen der Ladungen von einzelnen Übergangsmetallatomen jeweils eingebettet in einer ausgedehnten Festkörpermatrix mit überwiegend ionischer und kovalenter Bindung, sowie in einer intermediären Bindungssituation.^[2] Die Änderung der Gesamtelektronenzahl des Systems, kompensiert durch eine universelle Hintergrundladung, wird dabei einer Änderung der Oxidationsstufe des Übergangsmetallatoms gleichgesetzt. Es wird festgestellt, dass sich dabei eine nur geringfügige Änderung der effektiven lokalen Ladung ergibt, und daraufhin die Sinnhaftigkeit des Begriffs „Oxidationsstufe“ in Zweifel gezogen.

Der informierte Chemiker reibt sich erstaunt die Augen: Offensichtlich kann man auch heute noch durch Einrinnen offener Türen höchste Aufmerksamkeit erlangen! Mancher mag es als besonders befremdlich empfinden, dass die Beweisführung, mit der der Begriff Oxidationsstufe in Frage gestellt wird, selbst auf tönernen Füßen steht. Wie

kann es dazu kommen? Wie so oft sind auch hier die Ursachen vielschichtig. Vordergründig liegt eine klare Missachtung des Definitionsbereichs des breit eingeführten und scharf umrissenen Begriffes „Oxidationsstufe“ vor.^[3] Die Fehlinterpretation wurzelt jedoch viel tiefer. Ihr liegt der fundamentale Irrtum zu Grunde, man könne quantenmechanische (First-Principle-)Berechnungen von elektronischen Strukturen chemischer Verbindungen willkürlich auf allgemeine Konzepte abbilden. Gleichwohl erscheint ein solcher Schritt unerlässlich, denn eine mathematische Beschreibung oder Simulation eines Naturphänomens schafft keineswegs automatisch eine konzeptionelle Struktur, vor allem begründet sie noch kein „Verständnis“.^[4] Der Preis, den man für eine Abbildung der „realen“ Welt auf ein Ordnungsprinzip zu zahlen hat, ist jedoch hoch: Verlust an Genauigkeit und Detailtreue oder gar Verzerrung der Sachverhalte. Um diesen Nachteil so gering wie möglich zu halten, sollten die ordnenden Konzepte so genau wie möglich definiert und die Definitionen bei der Anwendung sorgfältig beachtet werden.

2. Heuristische Konzepte in der Chemie

Das Postulat der atomaren Struktur der Materie, die Entdeckung zahlreicher Elemente und ihrer Ordnung in Form des Periodensystems, die Formulierung der Grundzüge der chemischen Thermodynamik und Kinetik, die Entwicklung erster Bindungsvorstellungen und Aufklärung grundlegender Prinzipien der Konstitution chemischer Verbindungen bilden die Grundlagen des Ge-

dankengebäudes der modernen Chemie, welches bereits im 19. Jahrhundert in seinen Grundzügen entworfen wurde. Dieses darf man sicherlich als eine intellektuelle Glanzleistung anerkennen: Die Schlussfolgerungen über die mikroskopische (atomare) Welt mussten aus makroskopischen Experimentalbefunden, die zudem häufig unvollständig und ungenau waren, gezogen werden. Die Vorgehensweise war stets induktiv, es wurden Fakten gesammelt, diese nach Kriterien (die keineswegs immer auf Kausalitätsbezügen beruhten) klassifiziert und schließlich allgemein gültige Zusammenhänge abgeleitet. Diesem für die Chemie so außerordentlich erfolgreichen Ansatz tritt erst heute der deduktive an die Seite.^[5]

Aus der beschriebenen ersten Phase der wissenschaftlichen Chemie stammen zahlreiche noch heute genutzte Ordnungsprinzipien und Konzepte, die im darauf folgenden Jahrhundert schärfster gefasst und denen weitere hinzugefügt wurden. Dazu gehören Systeme von atomaren Inkrementen verschiedener Art wie Elektronegativität, Wirkungsradien, Volumeninkreme, Koordinationszahlen oder Ladungsbegriffe ganz unterschiedlicher Definition. Diese Konzepte sind auch heute noch unverzichtbar und von unschätzbarem Wert bei dem Versuch, der ungeheueren Komplexität der chemischen Stoffe Herr zu werden, etwa bei der Strukturierung vorhandenen Wissens oder der Einordnung neuer Beobachtungen und nicht zuletzt als Instrumente der didaktischen Reduktion in Ausbildung und Lehre. Sie wurden schon mit Einhörnern verglichen,^[6] die, obwohl aus dem Reich der Fabeln stammend, Symbole für Gesetz und Ordnung, Gesundheit und Glück in einer ansonsten chaoti-

[*] Prof. Dr. M. Jansen, Dr. U. Wedig
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1
70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1502
E-Mail: m.jansen@fkf.mpg.de
u.wedig@fkf.mpg.de

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200803605> zu finden.

schen Welt darstellen. So nutzbringend die für die Chemie so charakteristischen heuristischen Konzepte in der Hand des Kundigen sind, so heillos wird Verwirrung gestiftet, wenn sie im falschen Kontext oder außerhalb des jeweiligen Definitionsbereiches angewendet werden. Besonders häufig kann man einen oberflächlichen Umgang und in der Folge eine Überdehnung bei den verschiedenen in der Chemie gebräuchlichen Ladungsbegriffen feststellen.

Man unterscheidet Ionenladung, Oxidationsstufe (synonym: Oxidationszahl), formale Ladung und effektive Ladungen, wobei letztere auf unterschiedlichste Weise bestimmt sein mögen.^[7] Die *Ionenladung* ist am unmissverständlichsten definiert und charakterisiert die Ladung eines Ions wie sie in (elektrischen) Transportexperimenten in Erscheinung tritt. Sie beträgt stets ein ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung. Die *Oxidationsstufe* leitet sich, wie etymologisch leicht nachvollziehbar, von den verschiedenen Äquivalenten an Sauerstoff ab, die ein Element binden kann. Eine entsprechende sehr frühe Definition wird von F. Wöhler gegeben.^[8] Heute gibt es für die Berechnung von Oxidationszahlen klare Vorschriften.^[3] Sie ist ein rein formaler Begriff, und an keiner Stelle ihrer Definition wird behauptet, dass der Oxidationszahl eine reale Ladung assoziiert werden könne. Gleichwohl ist der Begriff nützlich, und eine bestimmte Oxidationszahl lässt sich mit realen Gegebenheiten korrelieren. So kann man Unterschiede in Oxidationszahlen mittels Redox-Titrationen ganzzahlig bestimmen und Oxidationsstufen von Übergangsmetallen eine Anzahl ungepaarter Elektronen zuordnen. Mit der Oxidationsstufe eines Elementes ist darüber hinaus ein typischer Wert für dessen atomaren Wirkungsradius und eine bevorzugte Koordinationszahl bzw. ein charakteristisches Koordinationspolyeder verknüpft. Am häufigsten schließlich finden Oxidationsstufen bei der Einrichtung von chemischen Gleichungen praktische Verwendung. Vordergründig erweckt der Ausdruck *effektive Ladung* den Eindruck einer physikalisch wohldefinierten Größe. Aber das Gegenteil ist der Fall. Es ist unmöglich, die „tatsächliche“ Ladung eines Atoms eingebettet in eine be-

stimmte chemische Umgebung objektiv anzugeben. Ihre Bestimmung erfordert nämlich eine Bilanzierung der Kernladung gegen die Anzahl der diesem Atom „gehörenden“ Elektronen und damit eine Aufteilung des Raumes, die Zuordnung eines bestimmten Volumens und die darin enthaltenen Elektronen zu dem betrachteten Atom. Grenzziehungen zwischen den Atomen einer chemischen Verbindung sind stets willkürlich, es gibt hierfür keine objektiven Kriterien. Dieses Dilemma tritt auch bei der experimentellen Bestimmung der effektiven Ladung auf, da die charakteristischen Reichweiten der verschiedenen Sonden variieren und diese jeweils einen zufällig definierten Raum erfassen. Die *formale Ladung* schließlich wird verwendet, um bei der Darstellung der Konstitution von Molekülverbindungen in der Lewis'schen Valenzstrichschreibweise die Elektronenzahlen formal anzulegen. Ihr kommt keine physikalische Bedeutung zu.

3. Quantenmechanische Beschreibung chemischer Systeme und deren Interpretation

Die beschriebenen heuristischen Konzepte wurden aufgestellt, ohne dass die physikalischen Grundlagen für die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Atomkernen verstanden waren. Dazu bedurfte es der Entwicklung der Quantenmechanik bis hin zur Schrödinger-Gleichung,^[9] die heute die Grundlage für die First-Principle-Beschreibung chemischer Systeme darstellt. Dennoch haben die vorquantenmechanischen Konzepte überlebt. Der erste der Gründe ist auf den Umstand zurückzuführen, dass die exakte Wellenfunktion als Lösung der Schrödinger-Gleichung für Mehrelektronensysteme praktisch nicht zu bestimmen ist. Bei der unvermeidlich notwendigen Entwicklung von Näherungsverfahren haben vorquantenmechanische Konzepte eine große Rolle gespielt,^[10] etwa die Vorstellung von der Elektronenpaar-Bindung bei der Ausarbeitung der Valence-Bond-Methode.

Der zweite Grund ist gewichtiger. Mit der Schrödinger-Gleichung wird die Chemie strukturlos. Jedes chemische System für sich wird durch eine eigene

Wellenfunktion beschrieben. Mit der Berechnung der Wellenfunktion kann das entsprechende Molekül oder der Festkörper noch nicht in spezielle Schubladen wie polar, nichtpolar, gesättigt, nicht gesättigt, Elektronenmangelverbindung usw. einsortiert werden. Dazu bedarf es einer wie auch immer gearteten Abbildung der spezifischen Wellenfunktion auf das jeweilige chemische Konzept. Umgekehrt kann natürlich auch die Fundierung eines Konzepts dahingehend überprüft werden, ob eine solche Abbildung möglich und sinnvoll ist. Nach welchen Vorschriften die jeweilige Abbildung zu vollziehen ist, darüber gibt es unterschiedliche Meinungen. Die *Faraday Discussions* 135,^[11] die im September 2006 in Manchester stattfand, hat eine Vielzahl von Wegen aufgezeigt, wie *Chemical Concepts from Quantum Mechanics* abgeleitet werden können, ohne dass ein Ende der Debatte abzusehen ist. Dabei wird auch deutlich, dass viele Konzepte nicht durch eine Theoriereduktion aus den Prinzipien der Quantenmechanik erreichbar sind (siehe hierzu z.B. Lit. [12]), da sie heuristisch als Ordnungskriterien eingeführt wurden.

Oxidationsstufen, die aus konkretem Anlass einen Schwerpunkt dieses Beitrags bilden, sind der Kategorie der heuristischen Ordnungskriterien zuzuordnen und können nicht direkt aus der Wellenfunktion abgeleitet werden. Allenfalls können Zahlen, die aus quantenchemischen Rechnungen nach einer gegebenen Vorschrift erhalten werden und die mit dem Begriff Ladung verknüpft sind, mit den Oxidationsstufen korreliert werden. In diesem Falle ist es müßig, über deren physikalische Bedeutung nachzudenken. Es genügt, rein pragmatisch die Brauchbarkeit der Korrelation zu überprüfen. Pragmatismus ist aber von Natur aus immer mit Willkür verbunden.

Vorschriften zur Berechnung von Ladungen gibt es in großer Vielzahl, und wir möchten sie an dieser Stelle nicht rezensieren. In der Arbeit von Meister und Schwarz^[7] ist dazu ein umfangreicher Überblick zu finden. Wir betrachten hier beispielhaft zwei Wege, atomare Ladungen aus quantenchemischen Rechnungen zu bestimmen. Der erste Weg basiert auf dem LCAO-Formalismus (Linear Combination of Atomic

Orbitals) und geht auf Mulliken zurück.^[13] Die Ladungen werden durch Analyse der Besetzungszahlen der Atomorbitale bestimmt (Populationsanalyse). Die Abhängigkeit dieses Verfahrens von der Wahl des verwendeten Basissatzes kann reduziert werden durch die Projektion auf einen minimalen Satz modifizierter Atomorbitale (MAO).^[14]

Ein anderer Weg ist die Aufteilung des Ortsraums in Bereiche, die einzelnen Atomen zugewiesen werden. Die Ladung der Atome wird durch Integration der Elektronendichte in den dazugehörigen Bereichen berechnet. Eine nicht-überlappende, raumfüllende Aufteilung erhält man im Rahmen einer topologischen Analyse der Elektronendichte (Atoms in Molecules,^[15,16] AIM). Dieses Verfahren ist nicht nur im Zusammenhang mit quantenchemischen Rechnungen anwendbar. Experimentell bestimmte Elektronendichten können gleichermaßen analysiert werden (vgl. z.B. Lit. [17]).

In Tabelle 1 sind sowohl nach Mulliken als auch im Rahmen von AIM berechnete Atomladungen für einfache Beispiele den Oxidationsstufen gegenübergestellt. Diese Zahlen stellen natürlich keine neue Erkenntnis dar. Sie sollen nur die in diesem Essay vertretenen Sichtweisen illustrieren. Wie erwartet, werden die Oxidationsstufen von keinem der Rechenverfahren reproduziert. Es kann kein proportionaler Zusammenhang zwischen berechneten

Ladungsverteilungen und Oxidationsstufen festgestellt werden, und eine Korrelation ist umso weniger sinnvoll, je unpolarer die Bindungen im Molekül oder Festkörper sind. Die Mulliken-Populationsanalyse liefert wenigstens in polaren Fällen im Trend Atomladungen, die proportional zu den Oxidationsstufen sind, die Absolutwerte sind jedoch viel zu klein. Die AIM-Methode ergibt in diesen Fällen höhere Absolutwerte und somit eine stärkere Ladungstrennung, ein Trend, der auch durch eine Faktorenanalyse umfangreichen Datenmaterials bestätigt wird.^[7]

Vor dem Hintergrund mangelnder Übereinstimmung stellt sich die Frage, ob es überhaupt sinnvoll ist, berechnete Atomladungen mit Oxidationsstufen zu korrelieren. Wir beantworten die Frage unter gegebenen Umständen mit „ja“. Es gibt eine Reihe bekannter Zusammenhänge zwischen Oxidationsstufen und bestimmten physikalischen Größen. Sollen neue Verbindungen, bei denen

die Oxidationsstufen der Bestandteile nicht offensichtlich sind, in ein solches Schema eingeordnet werden, so kann die Bestimmung von Atomladungen und eine Korrelation mit Oxidationsstufen durchaus hilfreich sein. Als Beispiel sei hier die Verschiebung der Pt-(4f_{7/2})-Bande im ESCA-Spektrum einer Verbindung im Vergleich zu elementarem Platin erwähnt. Für positive Oxidationsstufen des Platins wird eine Verschiebung von ca. 1.2 eV pro Stufe beobachtet.^[18,19,20] Eine Reihe von neuen binären Platinverbindungen, Cs₂Pt,^[21] BaPt,^[22] Ba₃Pt₂^[23] und Ba₂Pt,^[24] weist jedoch Platin in einer negativen Oxidationsstufe auf. Bei den Ba-Pt-Verbindungen wurden tatsächlich Verschiebungen der 4f_{7/2}-Bande des Pt zu kleineren Energiewerten hin gemessen,^[25] die zudem gut mit den berechneten AIM-Atomladungen korrelieren (siehe Abbildung 1). Eine Zuordnung von Oxidationsstufen ist für die Elemente dieser Verbindungen dennoch nicht of-

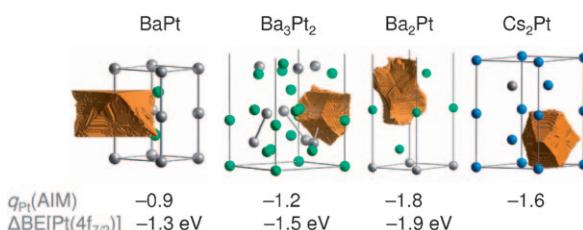


Abbildung 1. Atomare Bassins (AIM)^[15] des Platin, AIM-Atomladungen $q_{\text{Pt}}(\text{AIM})$ und Verschiebungen ΔBE der Pt(4f_{7/2})-Bande im Vergleich zu elementarem Platin für vier binäre Platinverbindungen.^[21–25]

Tabelle 1: Oxidationsstufen und berechnete Atomladungen verschiedener Moleküle und von MgO als einem Beispiel für Festkörper. Details der Rechnungen sind in den Hintergrundinformationen zusammengefasst.

Basis		Oxidationsstufe	berechnete atomare Ladungen		
			Mulliken ^[13] minimal	Mulliken erweitert	AIM ^[15] erweitert
SF ₆	S	+6	+1.02	+1.21	+3.89
	F	-1	-0.17	-0.20	-0.65
SO ₂	S	+4	+0.53	+0.68	+2.38
	O	-2	-0.27	-0.34	-1.18
H ₂ S	S	-2	+0.04	-0.20	+0.05
	H	+1	-0.02	+0.10	-0.02
CO ₂	C	+4	+0.28	+0.37	+2.25
	O	-2	-0.14	-0.18	-1.12
CO	C	+2	+0.12	-0.03	+1.18
	O	-2	-0.12	+0.03	-1.17
CH ₄	C	-4	-0.31	-0.41	-0.07
	H	+1	+0.08	+0.10	+0.02
MgO(f)	Mg	+2	+0.62	+1.80	+1.73
	O	-2	-0.62	-1.80	-1.73

fensichtlich. Erst eine genaue Analyse der Bänder am Fermi-Niveau (z.B. delokalisierte Elektronen im Zwischenschichtbereich in Ba₂Pt) und der kovalenten Wechselwirkung zwischen Platinatomen (eindimensionale Ketten in BaPt und Pt₂-Hanteln in Ba₃Pt₂) führt zu einer konsistenten formalen Beschreibung: [Ba(2+) \cdot e⁻] \cdot Pt(1-), [Ba(2+)_{1.5} \cdot 1.5e⁻] \cdot Pt(1.5-), und [Ba(2+)₂ \cdot 2e⁻] \cdot Pt(2-). Diese Beispiele verdeutlichen, dass neben der Berechnung von Atomladungen noch andere Aspekte in Betracht gezogen werden müssen, um eine sinnvolle Verknüpfung mit Oxidationsstufen zu erreichen.

4. „Charge self-regulation upon changing the oxidation state of transition metals in insulators“^[2]

Die Autoren der genannten Arbeit^[2] betrachten Dotierungen von halbleitenden bzw. isolierenden Wirtgittern wie GaAs, Cu₂O und MgO mit Übergangsmetallen als Störstellen. Dabei zeichnen sie zunächst ein qualitatives Molekülorbital-Bild. Die Zustände des Gesamtsystems werden unterschiedlich charakterisiert. Solche, in denen Beiträge des Übergangsmetallatoms dominieren, werden als CFR (Crystal Field Resonance) bezeichnet, und solche mit dominierendem Anteil der Orbitale der Wirtgitteratome als DBH (Dangling Bond Hybrid). Die Autoren gehen davon aus, dass sich mit einer Variation der Besetzung der Orbitale des Übergangsmetallatoms auch der Charakter der bindenden und antibindenden Zustände des Gesamtsystems ändert. Mit zunehmender Besetzung der Übergangsmetallatomorbitale werden DBH-Zustände bindend und damit zunehmend besetzt, CFR-Zustände werden antibindend, die Besetzung nimmt ab. Die Autoren bezeichnen diesen Effekt als „self-regulated response“, der die lokale Ladung am Übergangsmetallatom weitgehend konstant halten soll.

Diese qualitativen Betrachtungen sind plausibel, und der daraus abgeleitete Ladungsausgleich wird durch die Dichtefunktionalrechnungen der Autoren bestätigt. Die Rechnungen wurden durchgeführt für Superzellen der Wirtverbindungen mit 64 bis 128 Atomen, in denen eines der Kationen durch ein Übergangsmetallatom ersetzt wurde. Variable Elektronenzahlen im Gesamtsystem wurden durch eine universelle Hintergrundladung kompensiert, um Ladungsneutralität zu gewährleisten. An diesen Rechnungen ist nichts auszusetzen. Allerdings kann die Art und Weise kritisiert werden, wie die Atomladung des jeweiligen Übergangsmetalls berechnet wird, nämlich durch Integration der Elektronendichte in einer Kugel mit dem willkürlichen Radius von 1.3 Å. Die „Wirkungsbereiche“ der Fremdatome werden aber von Übergangsmetall zu Übergangsmetall variieren und auch von der Art der Wirtverbindung und von der Gesamtzahl der Elektronen im System abhängen. Aus

der Abbildung 5 der Arbeit wird deutlich, dass die Differenz der Elektronendichten eines Systems mit unterschiedlicher Elektronenzahl gerade am Übergangsmetallzentrum positive und negative Werte aufweist und der integrale Wert mit Sicherheit von der Wahl des Radius abhängt. Inwieweit die Wahl des Radius die Ergebnisse beeinflusst, geht aus der Arbeit nicht hervor.

Die Arbeit von Raebiger et al. ist interessant, doch was hat sie mit dem im Titel genannten Begriff Oxidationsstufe zu tun? Die Oxidationsstufe hängt per Definition von allen Atomen im System ab. Im vorliegenden Fall wird das Gesamtsystem definiert durch die Atome des Wirtkristalls, das Fremdatom, die Gesamtelektronenzahl und die kompensierende Hintergrundladung. Wie beeinflussen nun diese verschiedenen Merkmale die Zuordnung einer Oxidationsstufe für das Übergangsmetallatom? Die Atomsorten ändern sich in den verschiedenen Ladungszuständen eines bestimmten Systems nicht, folglich bleiben die Oxidationsstufen unter diesem Aspekt definitionsgemäß unverändert. Die Hintergrundladung ist nicht lokalisiert und kann keinem einzelnen Atom zugeordnet werden. Einzig die Änderung der Gesamtelektronenzahl könnte zu Änderungen von Oxidationsstufen führen, wenn die Auswirkungen auf einzelne Atome lokalisiert wären. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie die Abbildung 5 der Arbeit zeigt. Die Differenzen der Elektronendichten verdeutlichen, dass die Unterscheidung zwischen CFR- und DBH-Zuständen, so wie sie der formalen Betrachtung anfangs zugrunde gelegt wurde, in den realen Systemen nicht mehr möglich ist. Somit ist die Zuordnung unterschiedlicher Oxidationsstufen für die Übergangsmetallatome bei Änderung der Gesamtelektronenzahl mehr als fragwürdig. Unsere Kritik an der besprochenen Arbeit zielt also genau auf die beiden Aspekte – Bestimmung der Ladung und Festlegung von Oxidationsstufen –, die Resta^[1] in seinem Kommentar zum Anlass genommen hat, uns zum Umdenken aufzufordern.

5. Schlussbemerkungen

Ein Ensemble von Atomen, seien es einzelne Moleküle oder ausgedehnte Festkörper, reagiert immer als Kollektiv. Man kann versuchen, die Rolle eines einzelnen Atoms zu beschreiben, doch die dafür notwendige Inkrementalisierung ist immer mit einer gewissen Willkür verbunden. Zweifellos sind objektivierbare Verfahren für die Ableitung von Inkrementen, etwa für die Zuordnung von Ladungen oder Koordinationszahlen, hilfreich, gestatten sie doch die gleiche Messlatte bei unterschiedlichen Verbindungen anzulegen. Aber auch hier gibt es Grenzen der Vergleichbarkeit, die seriöserweise nicht überschritten werden sollten.

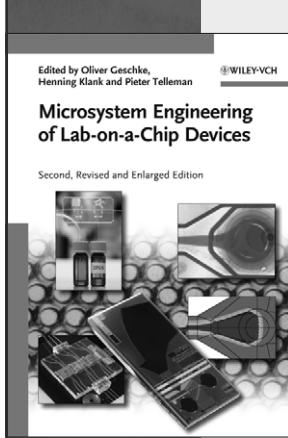
Die Werte, die bei der Bestimmung von Atomladungen in quantenchemischen Rechnungen erhalten werden, variieren stark, je nachdem welche Methode verwendet wird. Davon und von der Art des betrachteten Systems hängt es ab, ob eine Korrelation dieser Werte mit Oxidationsstufen sinnvoll ist. Dies ist eine altbekannte Tatsache und wird durch die Zahlen in Tabelle 1 illustriert. Die Ergebnisse, die in der Arbeit von Raebiger et al. vorgestellt werden, widersprechen in keiner Weise dieser Erfahrung. Allerdings ignoriert der dort hergestellte Zusammenhang von Ladungen mit Oxidationstufen die Definition dieses Begriffes und ist daher ohne Aussagekraft. Warum wir in einer Reaktion auf diese Arbeit^[1] zum Umdenken aufgefordert werden, ja gar unser Schulwissen ins Reich der Mythen verweisen sollen, das ist nicht nachzuvollziehen.

Eingegangen am 24. Juli 2008
Online veröffentlicht am 17. November 2008

- [1] R. Resta, *Nature* **2008**, *453*, 735.
- [2] H. Raebiger, S. Lany, A. Zunger, *Nature* **2008**, *453*, 763.
- [3] <http://goldbook.iupac.org/O04365.html>.
- [4] R. Hoffmann, *J. Mol. Struct.* **1998**, *424*, 1.
- [5] „The Deductive Approach to Chemistry, a Paradigm Shift“: M. Jansen in *Turning Points in Solid-State, Materials and Surface Science* (Hrsg.: K. M. Harris, P. Edwards), RSC, Cambridge, **2008**.
- [6] G. Frenking, A. Krapp, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 15.
- [7] J. Meister, W. H. E. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1994**, *98*, 8245.

- [8] F. Wöhler, *Grundriss der Chemie, Unorganische Chemie*, Duncker und Humblot, Berlin, **1835**.
- [9] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **IV** **1926**, 79, 361; E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **IV** **1926**, 79, 489; E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **IV** **1926**, 79, 734; E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **IV** **1926**, 81, 109.
- [10] K. Gavroglu, A. Simões, *Hist. Stud. Phys. Sci.* **1994**, 25, 47.
- [11] „Chemical Concepts from Quantum Mechanics“: *Faraday Discussions*, Vol. 135 (Hrsg.: P. Earis), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2007**.
- [12] H. Primas, *Chem. Unserer Zeit* **1985**, 19, 109.
- [13] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833.
- [14] C. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1985**, 68, 231.
- [15] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [16] Die „Quantum Theory of Atoms in Molecules“ ist natürlich weit mehr als eine Vorschrift zur Berechnung von atomaren Ladungen. Im Rahmen dieses Essays wird sie aber nur als solche genutzt.
- [17] DFG-Schwerpunktprogramm 1178: „Experimentelle Elektronendichte als Schlüssel zum Verständnis chemischer Wechselwirkungen“. <http://www.stalke.chemie.uni-goettingen.de/spp/index.html>.
- [18] W. E. Moddeman, J. R. Blackburn, G. Kumar, K. A. Morgan, R. B. Albridge, M. M. Jones, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1715.
- [19] W. M. Riggs in *Electron Spectroscopy* (Hrsg.: D. A. Shirley), North-Holland, Amsterdam, **1972**, S. 713.
- [20] D. Cahen, J. E. Lester, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 18, 108.
- [21] A. Karpov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4966; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4818.
- [22] A. Karpov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14123.
- [23] A. Karpov, U. Wedig, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **2004**, 59, 1387.
- [24] A. Karpov, U. Wedig, R. E. Dinnebier, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 770.
- [25] A. Karpov, M. Konuma, M. Jansen, *Chem. Commun.* **2006**, 838.

Wiley-VCH BOOK SHOP



O. Geschke / H. Klank / P. Tellerman
(eds.)

Microsystem Engineering of Lab-on-a-Chip Devices

This expanded second edition of the concise practical approach to microsystem technology focuses on analytical applications in life sciences at a non-specialist level, clearly illuminating the principles of the design and manufacture of lab-on-a-chip devices.

297 pp, cl, € 95.00
ISBN: 978-3-527-31942-8

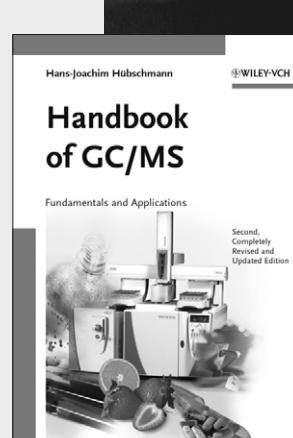
H.-J. Hübschmann

Handbook of GC/MS

Fundamentals and Applications

This is the first comprehensive reference work for GC/MS now in its second edition. The new edition features an extended glossary as well as new sections on topics such as ‚Automated Solvent Extraction (ASE)‘, ‚Hyphenation with Isotope Ratio MS‘ and the ‚TOF-technique‘

approx. 650 pp, cl, € 179.00
ISBN: 978-3-527-31427-0



Prices are subject to change without notice.

You can order online via <http://www.wiley-vch.de>
Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA · POB 10 11 61 · D-69451 Weinheim, Germany
Phone: 49 (0) 6201/606-400 · Fax: 49 (0) 6201/606-184 · E-Mail: service@wiley-vch.de

BS_0804_C_ANA2_1C1-2_8U

WILEY-VCH