

Ionen ist aufgrund des großen Cu-Cu-Abstandes (Cu-Cu 388 pm, Cu(Metall) 256 pm) sehr unwahrscheinlich. Sie könnte vielmehr über die Stapel der π -Elektronensysteme erfolgen. Den Kupfer-Ionen kommt offenbar die Funktion einer Leitungsbrücke zwischen den einzelnen Stapeln zu: Die Tatsache, daß sich kein ESR-Signal registrieren läßt (sehr starke Verbreiterung), und die hohe Leitfähigkeit bei fehlendem Phasenübergang deuten auf einen mehrdimensionalen Leiter^[14].

Eingegangen am 5. Mai,
ergänzte Fassung am 6. Juni 1986 [Z 1757]

- [1] Einkristall-Leitfähigkeiten: Tetrathiafulvalen (TTF)/TCNQ: $\sigma(66\text{ K}) = 14700\text{ S cm}^{-1}$ (J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Wlatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 948); Tetramethyltetraselenafulvalen (TMTSF)/2,5-DM-TCNQ: $\sigma(10\text{ K}; 13\text{ kbar}) = 10^5\text{ S cm}^{-1}$ (A. Andrieux, P. M. Chaikin, C. Duroire, D. Jerome, C. Weyl, K. Bechgaard, J. R. Andersen, *J. Phys. (Les Ulis, Fr.)* 40 (1979) 1199).
- [2] F. Iwasaki, *Acta Crystallogr. B* 27 (1971) 1360; I. Silverman, N. F. Yan-noni, *J. Chem. Soc. B* 1967, 194; B. Rosenau, C. Krieger, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2081.
- [3] Beste Synthese von TCNQ: R. J. Crawford, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1366. Substituierte TCNQs: R. C. Wheland, E. L. Martin, *ibid.* 40 (1975) 3101.
- [4] A. Aumüller, S. Hünig, *Angew. Chem.* 96 (1984) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 447; *Liebigs Ann. Chem.* 1986, 142, 165.

- [5] S. Hünig, A. Aumüller, U. Schubert, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1216.
- [6] A. Aumüller, E. Hädicke, S. Hünig, A. Schätzle, J. U. von Schütz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 449.
- [7] *Arbeitsvorschrift*: Man vereinigt siedende Lösungen von 184 mg (1.00 mmol) 2,5-DM-DCNQI in 20 mL CH_3CN und 128 mg (672 mmol) CuI in 10 mL CH_3CN , läßt erkalten und saugt den ausgefallenen schwarzen Niederschlag ab. Ausbeute: 188 mg (87%) (2,5-DM-DCNQI)₂Cu; $\text{Fp} = 229^\circ\text{C}$ (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse.
- [8] *Arbeitsvorschrift*: Eine Lösung von 46 mg (250 μmol) 2,5-DM-DCNQI und 223 mg (1.00 mmol) CuBr₂ in 60 mL CH_3CN wird bei 20°C mit einer Stromdichte von $53\text{ }\mu\text{A cm}^{-1}$ 72 h in einer Zelle mit Diaphragma und Pt-Elektroden elektrolysiert. An der Kathode scheiden sich 17 mg (30%) bis zu 6 cm lange, schwarze Nadeln von (2,5-DM-DCNQI)₂Cu ab. $\text{Fp} = 229^\circ\text{C}$ (Zers.); passende C,H,N-Analyse.
- [9] Vierpunkt-Leitfähigkeitsmessungen mit aufgedampften Goldstreifen senkrecht zur Kristall-Längsachse. Messungen der Anisotropie der Leitfähigkeit mit verkleinerten Kontaktdimensionen sind im Gange.
- [10] R. E. Peierls: *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, London 1955, S. 108.
- [11] H. H. Afify, F. M. Abdel-Kerim, H. F. Aly, A. A. Shabaka, *Z. Naturforsch. A* 33 (1978) 344.
- [12] F. Csöreg, P. Kierkegaard, R. Norrestan, *Acta Crystallogr.* 31 (1975) 314.
- [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51963, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [14] J. U. von Schütz, H. P. Werner, H. C. Wolf, A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, *Proc. Colloq. AMPERE* 23 (1986), im Druck.

NEUE BÜCHER

Vom Würfelspiel zum Naturgesetz. Simulation und Modell-denken in der Physikalischen Chemie. Von G. Harsch. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985. X, 269 S., geb. DM 58.00. – ISBN 3-527-26226-1

Es hat bisher nicht an Versuchen gefehlt, die nicht leichte Materie der Physikalischen Chemie einfach und didaktisch geschickt darzustellen. Trotzdem gelingt es dem Autor, einen neuen Weg zu gehen, welcher dem mathematisch nicht versierten Leser besonders entgegenkommt. Er stellt eine Sammlung von Brett- und Würfelspielen vor und illustriert damit einige fundamentale Konzepte der statistischen Thermodynamik und der Reaktionskinetik.

Einzelne Kapitel behandeln Modellspele für die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung, die Boltzmann-Verteilung, den Entropiebegriff und für chemische Reaktionen. Im Schlußkapitel sind Spiele zu einer Reihe von Problemen, unter anderem aus der Theorie der Chromatographie, der Lichtabsorption, der Kristallisation und der Entmischung von Flüssigkeiten, zusammengestellt.

Die vorliegende Sammlung ist gut gelungen und spiegelt die langjährige Erfahrung des Autors im Hochschulunterricht wider. Vorausgesetzt ist kaum mehr als eine Kenntnis der elementaren mathematischen Begriffe und Operationen. Schwierige Konzepte wie der Entropiebegriff werden vom Leser „spielerisch“ erfahren. Historische Einzelheiten zur Entwicklung der statistischen Thermodynamik bereichern das Buch entscheidend. Im Abschnitt über chemische Reaktionskinetik nimmt der Autor auch Beispiele aus jüngster Zeit über oszillierende Reaktionen und molekulare Selektionsprozesse auf. In dieses Kapitel hätte auch der von Gillespie entwickelte Algorithmus zur Simulation chemischer Prozesse hineingepaßt, vor allem da er gut geeignet ist, den Übergang zwischen den extrem kleinen Teilchenzahlen der Spiele und den Gesetzmäßigkeiten der Ki-

netik in Realsystemen zu illustrieren. Ein Abschnitt „Spiele auf dem Taschenrechner“ ist für den Leser sicherlich sehr nützlich. Schade, daß nicht auch die heutzutage fast überall zugänglichen Mikrocomputer mit einbezogen wurden. Auf ihnen läßt sich vieles im Studentenbetrieb rasch und didaktisch erfolgreich demonstrieren.

Alles in allem ist die vorliegende ausgezeichnete Monographie eine Bereicherung der Literatur für den physikalisch-chemischen Unterricht. Sie kann Lehrenden und Lernenden wärmstens empfohlen werden. Auch der ausgebildete Physiker oder Chemiker wird vieles Interessante in diesem Buch entdecken: alte, längst geläufige Sachverhalte stellen sich, durch die „Spielbrille“ gesehen, von einer neuen Seite dar.

Peter Schuster [NB 736]
Institut für Theoretische Chemie
und Strahlenchemie der Universität Wien

Structure and Spectra of Molecules. Von W. G. Richards und P. R. Scott. John Wiley, Chichester 1985. IX, 172 S., Paperback £ 6.95. – ISBN 0-471-90579-0

In dieser knappen Einführung geht es den Autoren vorwiegend darum, die physikalischen Zusammenhänge spektroskopischer Größen mit der elektronischen und geometrischen Struktur eines Moleküls zu erläutern. Die zugrunde gelegten Modelle werden definiert, Energiewerte und Quantenzahlen werden angegeben, die Eigenfunktionen werden qualitativ beschrieben. Im Gegensatz zu manchen „praktischen“ Anleitungen zur instrumentellen Analytik enthält dieses Buch zwar viele schematische, aber nur wenige einfache, reale Spektren, und kaum empirische „Regeln“.

Der Einführung in die physikalischen Grundlagen dienen 53 Seiten. Mathematische Fertigkeiten werden nicht

gefordert, nur der kurze Abschnitt über Symmetrie und Auswahlregeln braucht etwas tiefere Einsicht. Eine qualitative Vorstellung über die H-Atomorbitale wird vorausgesetzt, antisymmetrisierte Produkt-Eigenfunktionen werden erläutert. Auf dieser Basis werden dann beschrieben: LCAO-Molekülorbitale und ihre Symmetrien, MO-Diagramme, Termsymbole, Walsh-Diagramme, Jahn-Teller-Effekt, Hybridisierung und Kristallfeldaufspaltung. Es folgen Potentialkurven, dann Eigenwerte für den anharmonischen Oszillator, für den nicht starren, zweiatomigen Rotator und für den symmetrischen Kreisel.

Im spektroskopischen Teil werden die experimentellen Methoden durch Blockdiagramme erläutert, Termdiagramme und Spektren sind meist schematisch dargestellt. Dieser Teil beginnt mit reinen Rotationsspektren einschließlich Stark-Effekt und Rotations-Raman-Spektren. Darauf folgen Rotations-Vibrationsspektren, Fortrat-Diagramme sowie Zuordnungshilfen für Normalschwingungen, die als solche nicht näher definiert werden. Typische Vibrations-Rotationsstrukturen der Elektronenbanden zweiatomiger Moleküle werden erklärt, auch Prädissoziation, Fluoreszenz und Rydberg-Übergänge sind erwähnt. Die folgenden 18 Seiten handeln von Linienintensitäten, Übergangswahrscheinlichkeiten, Besetzungszahlen, Franck-Condon-Faktoren, Symmetrie-Auswahlregeln einschließlich Hyperfein-Wechselwirkung, Linienbreiten und schließlich vom Laser-Prinzip. Bei der Photoelektronenspektroskopie im UV- oder Röntgen-Bereich werden auch Spin-Bahn-Kopplung und Auger-Effekt gestreift und Koopmans' Theorem kritisch beleuchtet. Der Elektronenspektroskopie in kondensierter Phase (Absorption, Fluoreszenz, Phosphoreszenz) sind 12 Seiten gewidmet. Hier werden mehrere Typen von Chromophoren beschrieben und einige empirische Regeln angegeben. Die ¹H-NMR-Spektroskopie wird etwas ausführlicher dargestellt, mit Hinweisen auf Temperatureffekte, Festkörper-NMR-Spektren, ¹³C-NMR-Spektren, Fourier-Technik und Doppelresonanzmethoden. Den Abschluß bildet die Elektronenspinresonanz organischer Radikale.

Die Darstellung ist knapp, aber inhaltsreich und gut lesbar. Jedem Kapitel sind einige Übungsaufgaben beigelegt. Ich habe keinen sachlichen Fehler gefunden. Man bekommt einen guten qualitativen Überblick über die behandelten Methoden. Im Sachregister fehlt mancher wichtige Begriff, den man im Text dann doch findet. Der Literaturhinweis am Ende umfaßt 15 Titel; außer den drei klassischen Bänden von Herzberg sind britische Autoren zitiert.

Friedrich Dörr [NB 728]

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Technischen Universität München, Garching

Principles of Nucleic Acid Structure. Von W. Saenger. Springer-Verlag, Berlin 1984. XX, 556 S., geb. DM 79.00. – ISBN 3-540-90761-0

Mit der vorliegenden Monographie hat der Autor allen Wissenschaftlern, die sich für Nucleinsäuren interessieren, einen Dienst erwiesen. Das Buch informiert umfassend über die dreidimensionale Struktur von DNA, RNA und verwandten Verbindungen, besonders auch auf dem Niveau der Nucleotid- und Nucleosidstruktur. Der Umfang dieser Leistung spiegelt sich in der Literaturliste mit über 1400 Zitaten wider.

Speziell hervorzuheben sind die sorgfältigen Begriffsdefinitionen in Kapitel 2, die auf diesem seit Jahren von kon-

kurrierenden Nomenklatur-Systemen beherrschten Gebiet sehr nötig waren. Der Autor verwendet durchgängig die 1983 von der IUPAC-IUB-Subkommission empfohlenen Standarddefinitionen. Im selben Kapitel findet man eine detaillierte Einführung in die Nomenklatur der Pseudorotation; dadurch wird die systematische Beschreibung der Konformation des Riboserings ermöglicht. Kapitel 4 enthält eine großartige Zusammenfassung der Prinzipien, die zur Bevorzugung bestimmter Konformationen des Zuckerrings führen. Die Ursachen für *syn*- und *anti*-Konformationen der Base relativ zum Zuckerring sowie die Prinzipien, welche die Rotationsorientierung um die P–O-Bindung bestimmen, werden ausführlich behandelt.

Die Kapitel 5 und 6 befassen sich mit den physikalischen Eigenschaften der Basen wie Ladungsdichte, Protonierungs- und Tautomerisierungsgleichgewichten, spektroskopischen Eigenschaften und der Tendenz zur Bildung von Wasserstoffbrücken in Lösung. Behandelt werden auch Stapelkräfte und die Thermodynamik der Doppelhelix-Bildung. Das folgende Kapitel informiert über die Eigenschaften von modifizierten Nucleotiden, auch solchen von allgemeinem biochemischem Interesse, z. B. cyclischen Nucleotiden und Pyrophosphat-haltigen Verbindungen.

Viel Platz wird den ausgezeichnet illustrierten Kapiteln über die zahlreichen Möglichkeiten helicaler Nucleinsäurestrukturen und der Polymorphie von DNA eingeräumt. Sowohl kristallographische Ergebnisse als auch nach Röntgenfaserdiagrammen gebaute Modelle werden detailliert präsentiert. Auch einige überwiegend abgelehnte Modelle werden erörtert, wohl um dem Leser Einblick in die Art der Diskussionen auf diesem Gebiet zu geben.

Die Kapitel im letzten Teil des Buches befassen sich mit den strukturellen Eigenschaften von tRNA, Drogen-DNA-Komplexen und den rasch fortschreitenden Untersuchungen über Protein-Nucleinsäure-Wechselwirkungen. Dazu werden einige allgemeine Prinzipien der Aminosäure-Nucleotid-Wechselwirkung diskutiert, außerdem die Struktureigenschaften, die den Wechselwirkungen von geordneten Proteinsegmenten mit Nucleinsäurehelices zugrundeliegen. Detailliert behandelt werden spezifische Strukturen wie Tabakmosaikvirus, spezifische DNA-bindende Proteine wie CAP und *cro* sowie Nucleosomen.

Die Kapitel am Anfang des Buches gehen recht weit in technische Details, sind aber nicht deutlich gegliedert, so daß nicht-spezialisierte Leser einige Mühe haben werden; die späteren Kapitel sind in dieser Hinsicht wesentlich besser und dürften sich sowohl für Studenten als auch für Molekularbiologen und Biochemiker im Beruf als sehr nützlich erweisen.

Alle Monographien für Wissenschaftler enthalten Fehler; dieses Buch bildet keine Ausnahme, obwohl ich nicht viele fand. In Kapitel 2 wurde etwas zu großzügig mit den Doppelbindungen in Purin- und Pyrimidinsystemen umgegangen, was Anfänger verwirren könnte. Der einzige wesentliche Fehler, den ich erwähnen muß, ist die falsche Zerlegung des Begriffs „linking number“ in „twist“ und „writhe“. Sowohl Text als auch Abbildungen lassen vermuten, daß man den „writhe“ einer superhelicalen Struktur allein durch Abzählen der superhelicalen Windungen bestimmen kann. Dieser Fehler (der „writhe“ einer Superhelix hängt von ihrem Winkel zur Achse ab) erschwert das Verständnis der DNA-Topologie beträchtlich.

Dieser Band ist ein wertvolles Nachschlagewerk, das zur Bibliothek all jener gehören sollte, die sich für Struktur und Funktion von Nucleinsäuren interessieren.

Donald M. Crothers [NB 722]

Department of Chemistry,
Yale University, New Haven