

etwa den Umweltschutz oder die neuen Umgangsbestimmungen mit Chemikalien betreffend, werden im „Grundkurs Chemie“ übrigens nicht behandelt, wie natürlich auch andere Gebiete der eigentlichen Chemie (z. B. nahezu die gesamte Organische Chemie) ausgeklammert werden müssten. Nach dem Titel darf man aber vielleicht hoffen, daß dem Grundkurs noch weitere Themengruppen folgen werden, die diese Lücken ausfüllen.

Hartmut Laatsch

Institut für Organische Chemie  
der Universität Göttingen

**Catalytic Chemistry.** Von B. C. Gates. Wiley, Chichester, 1992. XXI, 458 S., Broschur 14.95 £. – ISBN 0-471-55914-8

Die Literatur über chemische Katalyse leidet bis heute unter der methodisch bedingten Trennung in Homogen- und Heterogenkatalyse. Berücksichtigt man, daß die chemische Katalyse wie kein anderes ein interdisziplinäres Gebiet der Natur- und Ingenieurwissenschaft ist, dann erscheint ein Lern- und Lehrbuch über „Catalytic Chemistry“ als Desiderat. Unlängst bei Wiley erschienen, unternimmt dieses handliche Werk den schwierigen Versuch, alle wichtigen Gebiete der Katalyse darzustellen und leistet sich damit zwangsläufig den Mut zur Lücke.

Didaktisch sinnvoll wurden die Kapitel im wesentlichen nach Katalysator- und Verfahrenstypen gegliedert: Katalyse in Lösung (Kap. 2, 128 Seiten), Katalyse mit Enzymen (Kap. 3, 47 Seiten), Katalyse durch Polymere (Kap. 4, 71 Seiten), Katalyse in Cavitäten molekularer Größe (Kap. 5, 55 Seiten) und Katalyse an Oberflächen (Kap. 6, 106 Seiten). Das erste kurze Kapitel von 14 Seiten befaßt sich mit einigen wichtigen Begriffen, die in einem Glossar am Ende des Buches die erforderliche Ergänzung finden, weist auf die in der Lehrbuchliteratur meist vernachlässigte Bedeutung der Massenbilanzen und kinetischen Zeitgesetze hin, demonstriert katalytische Cyclen am Beispiel der Ethylen-Butadien-Kupplung zu 1,4-Hexadien und regt den Leser anhand einer „Problems Section“ zur Mitarbeit an.

Aus Sicht des Rezessenten liegen die Vorteile dieses Buchs darin, daß es einen raschen Überblick über die wichtigsten Spielarten der (industriell relevanten) Katalyse vermittelt, offene Probleme der Forschung anspricht und immer wieder den Bezug zwischen kinetischen Daten und mechanistischen Modellen sowie Hypothesen herstellt. Alle heutzutage wichti-

gen Katalyseprozesse sind abgehandelt und, soweit bekannt, im Kontext der kinetischen Zeitgesetze diskutiert. Dem Leser, der sich für die praktische Durchführung technischer Katalyseprozesse interessiert, mag die Wiedergabe übersichtlicher Flusschemata besonders gefallen. Am Beispiel der mechanistischen Darstellung der durch Osmiumtetraoxid katalysierten *cis*-Hydroxylierung von Olefinen (S. 141f.) beweist der Autor, daß die aktuelle Literatur eingearbeitet ist und daß er stets die Umsetzung in die Praxis sucht. Hier kommt ihm seine umfassende Expertise in vielen Bereichen der Katalyseforschung, namentlich auf dem Gebiet der „Surface Organometallic Chemistry“ zugute.

Mut zur Lücke, in einem Lehrbuch allemal von Nöten, birgt aber auch die Gefahr des Defizits. Hierzu drei Beispiele:

1) Hydroformylierung (S. 91 ff.): Trotz der Wiedergabe des Halpern-Mechanismus durch Formeln wird dem Leserkreis, zu dem ja wohl fortgeschrittene Studenten der Chemie und Verfahrenstechnik gehören sollen, das Regioselektivitätsproblem nicht eröffnet. Folglich fehlen auch Hinweise auf Möglichkeiten der stereoselektiven Hydroformylierung prochiraler Olefine. Die Darstellung der aktuellen Zweiphasen-Hydroformylierung und des Aldox-Prozesses erscheint willkommen, doch vermißt man eine kurze Erörterung der Vor- und Nachteile praxisüblicher Katalysatoren (z.B. SHELL- und UCC-Systeme).

2) Olefin-Metathese: Abgesehen davon, daß Eleuterio (1960) nicht der Erfinder dieser Reaktion ist (sie entspringt nämlich schon früher als Seitenzweig der Olefin-Polymerisation), erfährt man nichts über die wirklich praxistauglichen Katalysatoren. Die reaktionsmechanistische Abhandlung ist aus komplexchemischer Sicht düftig. Gänzlich unbefriedigend bleibt hier die Beschreibung technisch wichtiger Reaktionen (z.B. SHOP, Norsorex, Vestenamer etc.; vgl. *Kontakte* 1991 (3), 29 ff.), so daß besonders dieses Kapitel wenig überzeugen kann.

3) Propen-Oxidation (S. 403 ff.): Gut herausgearbeitet ist das Wesen der Biomimet-Katalyse, für die das SOHIO-Verfahren der Ammonoxidation von Propylen ein prominentes technisches Beispiel ist. Die Ausführungen zum Mechanismus entsprechen zwar dem Stand der (lückenhaften) Literatur, vermitteln aber keine Vorstellung von möglichen molekularen Schritten. Hier hätte man gut eine Brücke zwischen heterogenkatalytischen Prozessen und metallorganischen Modellsystemen schlagen können.

talyse vermitteln, erliegt dafür aber an wichtigen Stellen der Oberflächlichkeit. Ich bin deshalb der Auffassung, daß eine gute Vorlesung mit gründlicher Systematik das Studium dieses Buches zu begleiten oder ihm besser vorauszugehen hat. Dann wird es seinen Wert zeigen, denn auf viele Einzelheiten der Reaktionskinetik und Prozeßführung kann eine Vorlesung nicht gleichermaßen gründlich eingehen. Man wird dieses Buch deshalb jedem empfehlen, der sich für eine gewisse Zeit schwerpunktmäßig mit Katalysechemie befaßt und – ob als Chemiker oder Ingenieur in der Industrie – „Nachlesebedarf“ hat.

Wolfgang A. Herrmann

Anorganisch-chemisches Institut  
der Technischen Universität München  
Garching

**A Semiempirical Life.** (Reihe: Profiles, Pathways, and Dreams, Reihenherausgeber: J. I. Seeman.) Von M. J. S. Dewar. American Chemical Society, Washington, DC, 1992. XXIII, 215 S., geb. 24.95 \$. – ISBN 0-8412-1771-8

Der Titel dieser interessanten und lebendig erzählten Biographie des Wissenschaftlers und Menschen Michael J. S. Dewar spielt auf seine parametrische („semiempirische“) Methode zur Bestimmung von Reaktionsmechanismen an. Diese basiert – anders als der ab-initio-SCF(self-consistent-field)-Ansatz – auf einem All-Valenzelektron-SCF-MO(Molekülorbital)-Verfahren, einer Näherung nach der Hartree-Fock(HF)-SCF-MO-Methode mit Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO). Dewars Interesse war von Anfang an rein praktischer Natur; seine Versuchsergebnisse hatten ihn gegenüber den in der Literatur zur Organischen Chemie so überzeugend dargestellten Reaktionsmechanismen äußerst skeptisch werden lassen. Seiner Ansicht nach sind Reaktionsmechanismen wegen des raschen Ablaufs von Reaktionen und aufgrund der Unschärferelation nicht direkt beobachtbar.

Obgleich sich Dewars Hypothese, daß die meisten ab-initio-Methoden keine verlässlichen Resultate ergeben, als zutreffend herausstellte, und obwohl – oder gerade weil – seine eigenen Methoden (PNDDO, die verschiedenen MINDO-Versionen und später MNDO und AM1) nur ein Tausendstel der für herkömmliche ab-initio-Methoden erforderlichen Rechenzeit beanspruchten, versuchte man seiner Aussage nach, mit allen Mitteln die Publikation von Artikeln zu verhindern, in denen über Rechenoperationen berich-

tet wurde, die auf seinen Erkenntnissen beruhten.

Ein wesentlicher Charakterzug Dewars ist jedoch seine Hartnäckigkeit („Nothing ever works the first time in organic chemistry, but almost everything does eventually if you try hard enough“, S. 52): Unbeirrt durch kritische Stimmen wendete er seinen theoretisch-experimentellen Ansatz auf weitere Gebiete an:  $\pi$ -Komplexe, nichtklassische Carbokationen, biomimetische Cyclisierungen, pericyclische Reaktionen (z.B. Diels-Alder-Reaktionen sowie Cope-, Claisen- und Benzidin-Umlagerungen), nucleophile Substitutionen, Enzymreaktionen, Eliminierungen, Singulett-Sauerstoff, Widerlegung der Grenzorbitaltheorie usw. Seine Programme machte Dewar im Kollegenkreis frei zugänglich, statt sie zu vermarkten, und er stellt fest: „My group alone has studied more reactions than all the ab initioists put together with far more chemical effect and at a tiny fraction of the cost“ (S. 167).

Daß Chemie Spaß machen sollte, ist einer von Dewars Leitsätzen (S. 184). Um diese Vorstellung zu realisieren, hat er während seiner langen und vielseitigen Laufbahn zahlreiche Wege beschritten und sich dabei nicht davon abhalten lassen, auch seine Hobbies (klassische Musik, Bridge, Schach, Dauerlauf, Eislauflauf und Bergsteigen) zu pflegen und sich auch mit fachfremden Gebieten wie der Astronomie und der Geologie zu beschäftigen.

Im vorliegenden Band skizziert Dewar seinen Lebensweg von seiner Geburt am 24. September 1918 in Ahmednagar, Indien, wo sein Vater als Beamter im Staatsdienst tätig war, bis zur Gegenwart. Noch heute ist er als Professor für Chemie an der University of Florida in Gainesville aktiv und befaßt sich mit der Ausarbeitung einer effektiven theoretischen Methode für Übergangsmetalle, seinem wissenschaftlichen Hauptanliegen während der letzten 15 Jahre. Fesselnd erzählt er von seiner Schulzeit an einem englischen Internat und am Winchester College (1931–1936), einer der führenden Privatschulen Großbritanniens, wo er sich den Zugang zu den Naturwissenschaften im allgemeinen und zur Chemie im besonderen durch intensive Lektüre erschloß („If my thoughts about chemistry have often been unorthodox, this is probably the reason“, S. 14). Von 1936 bis 1945 setzte er am Balliol College der Oxford University seine Ausbildung mit Hilfe zweier Stipendien fort und erwarb zwischen 1940 und 1943 mehrere akademische Grade (B. A., D. Phil., M. A.); dort lernte er auch „Ronnie“ P. Bell und Sir Robert Robinson kennen, die großen Einfluß auf seine weitere wissenschaftliche Entwicklung

ausübten. Es folgt ein Bericht über seine Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Alkaloide (Yohimbin), seine Arbeit während der Kriegsjahre an der Entwicklung von Sprengstoffen, seine Beschäftigung mit Sulfonamiden, Malariamitteln und Penicillin; mit den beiden letztgenannten Themen befaßte er sich während seines Postdoc-Aufenthalts bei Sir Robert Robinson am Dyson Perrins Laboratory in Oxford.

Schließlich kommt er auf das nach seinen Worten bedeutendste Ereignis seines Lebens zu sprechen, das Zusammentreffen mit seiner späteren Frau, Mary Williamson („someone who was more than my equal“). Als Geisteswissenschaftlerin (Historikerin) war Mary sein intellektueller Gegenpart in ihrer sich ergänzenden Partnerschaft („We tend to look at things from different viewpoints“). Fast 50 Jahre lang führten die beiden eine gute und glückliche Ehe, aus der die Söhne Robert und Steuart hervorgingen, die beide in der Computerbranche tätig sind. Über 40 Photographien aus Dewars Familienalbum illustrieren seine Lebensgeschichte.

Von 1945 bis 1951 war Dewar als „Physikochemiker“ im von Courtaulds Ltd. (einem Hersteller von Rayon- und Acetatfasern) in Maidenhead bei London gegründeten Laboratorium tätig; zu seinen Arbeitsgebieten dort gehörte unter anderem Grundlagenforschung zur Polymerisation. Zugleich bildete er sich in Physikalischer Chemie weiter und veröffentlichte 1949 sein erstes Buch mit dem Titel „The Electronic Theory of Organic Chemistry“ („the first general account of organic chemistry in terms of MO theory“). Obgleich der Wechsel von einer Stellung in der Industrie in den akademischen Bereich eher ungewöhnlich ist (Carl Djerassi, der von der Firma Syntex an die Wayne State University ging, ist eine weitere Ausnahme von dieser Regel), wurde Dewar 1951 eine Stelle als Chemieprofessor und Institutsleiter am Queen Mary College der University of London angeboten; damit war er – abgesehen von ein, zwei Mathematikern – mit 33 Jahren der jüngste Lehrstuhlinhaber Londons. Seine Frau holte am Queen Mary College ihre Promotion nach, während Dewar sich mit Resonanztheorie, Bindungslokalisierung, Molekülorbital-Theorie, Strukturen von Phosphonitrilchloriden, Dampfkondensation an Metalloberflächen, Flüssigkristallen sowie NMR-, ESR-, und Kernquadrupolresonanz(NQR)-Spektroskopie befaßte.

1959 folgte Dewar einem Ruf an die University of Chicago als Nachfolger von Morris S. Kharasch; er eröffnete damit als erster ordentlicher Professor die lange

Reihe der von Großbritannien in die Vereinigten Staaten abwandernden Wissenschaftler. In Chicago beschäftigte er sich außer mit borazaromatischen Verbindungen mit einer Vielzahl relativ kurzfristiger Projekte zur Lösung spezifischer Probleme. Dort begann er auch mit der Arbeit an seiner oben beschriebenen theoretischen Methode, die er während seiner Amtszeit als Robert-A.-Welch-Professor für Chemie an der University of Texas in Austin (1963–1990) vervollkommenet. Auf die Arbeiten anderer kommt er teils anerkennend, zuweilen aber auch mit Verachtung zu sprechen. Er setzt sich für Chemiker wie C. Longuet-Higgins und M. G. Evans ein, deren Arbeiten seiner Ansicht nach nicht angemessen gewürdigt werden.

Beim Lesen entsteht das Bild eines vielschichtigen, brillanten und zugleich nüchternen Wissenschaftlers sowie liebevollen Ehemanns und Vaters. Dewars Charakter tritt am deutlichsten in seinen eigenen Äußerungen zutage. Seine Stärken und Schwächen sowie die anderer schätzt er ausgesprochen realistisch ein und drückt sich mit einer erfrischenden Offenheit aus, die zuweilen zum Widerspruch herausfordert: „Because I have ... never been a respecter of persons, let alone of ‚experts‘, my contributions have ... not always been expressed too tactfully“ (S. 183). Seinem ausgeprägten Selbstbewußtsein entspringt manche Äußerung, die bei anderen prahlерisch wirken würde: „My arrival in Texas put the place on the academic map“ (S. 112). „I probably know more about (the mechanism of pericyclic reactions) than any other chemist who is still active“ (S. 139). An anderen Stellen nimmt er zu seinen Schwächen so unverblümmt Stellung, daß man falsche Bescheidenheit vermuten könnte: „I have come up with a number of similar contributions that have given me an undeserved reputation for original thinking. I am not, in fact, original in the proper sense of the term. I am, however, good at solving problems...“ (S. 39–40). „I am hopeless at administration. I am good at seeing what has to be done but hopeless at getting it done. A good administrator operates by manipulating people. I have never been any good at this“ (S. 67). „I have always been very bad at publicizing the things I have done“ (S. 91). Im Gegensatz zu vielen anderen zieht Dewar Lehren aus seinen Erfahrungen. Im letzten Kapitel, das mit „Debts Owed, Lessons Learned“ überschrieben ist, beklagt er die wachsende Tendenz zur Konformität und die Neigung vieler Chemiker, ihrer Arbeit einen zu hohen Stellenwert beizumessen; er übt Kritik an der Politik der National Science Foundation

und des Journal of the American Chemical Society. Obgleich er seine Ansichten stets unbeschönigt zum Ausdruck bringt, liegt ihm Rechthaberei fern: „I have always been ready, as the record shows, to abandon *any* chemical belief in the face of valid arguments or new evidence“ (S. 184).

Dewars lebendige und sehr menschliche Autobiographie eignet sich als Lektüre für Organiker, Chemiestudenten, Chemiehistoriker sowie jeden, der sich für die Entwicklung der Chemie, das Durchführen von Forschungsprojekten und das persönliche und wissenschaftliche Umfeld von Wissenschaftlern interessiert.

**George B. Kauffman,  
Laurie M. Kauffman**

California State University  
Fresno, CA (USA)

**Handbook of Hot Atom Chemistry.** Herausgegeben von J.-P. Adloff, P. P. Gaspar, M. Imamura, A. G. Maddock, T. Matsuura, H. Sano und K. Yoshihara. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York/Kodansha, Tokio, 1992. XVII, 702 S., geb. 330.00 DM. – ISBN 3-527-29001-X/1-56081-271-0/4-06-205851-0

Das „Handbook of Hot Atom Chemistry“ entspricht im wesentlichen einer umgearbeiteten und auf neueren Stand gebrachten Auflage der „Hot Atom Chemistry“ von T. Matsuura (Herausgeber) aus dem Jahre 1984. Im Vorwort beklagen die Herausgeber, daß diesem breitgefächerten Arbeitsgebiet bisher wenig Anerkennung entgegengebracht wird, obwohl es zu Grundlagen und Anwendungen in vielen Teilbereichen der Chemie Wesentliches beigetragen hat. Darüber hinaus habe die Unterstützung und das Interesse für die „Hot Atom Chemistry“ gerade in den letzten Jahren weltweit drastisch nachgelassen; ein temporäres Schicksal, das sie – infolge der kontroversen Kernenergiedebatte – mit ihrer Mutterdisziplin, der Radio- und Kernchemie, teilt. Eine Untersuchung der chemischen Folgen von Kernreaktionen, kurz als „Chemie heißer Atome“ oder als „Rückstoßchemie“ bezeichnet, war für viele Radiochemiker der erste Kontakt mit ihrem Arbeitsge-

biet. Nach einer Kernreaktion können die neu entstandenen „heißen“ Atome aufgrund ihrer hohen Energie bei ungewöhnlichen Prozessen auch ungewöhnliche Produkte bilden. Radioaktive Rückstoßatome lassen sich durch ihren Zerfall einfach nachweisen und können als Sonde zur Charakterisierung ihrer chemischen Umgebung dienen.

Das Handbuch versucht, einem breiteren Publikum die Ziele, den aktuellen Wissensstand sowie Arbeitstechniken und Anwendungen der „Hot Atom Chemistry“ in einer Übersicht auf rund 700 Seiten zu vermitteln und dabei auch auf offene Fragen und Anwendungsmöglichkeiten hinzuweisen. Damit will man Interesse an diesem Arbeitsgebiet wecken und auch einem künftigen Mangel vorbeugen, den man für Fachpersonal befürchtet, das den sicheren Umgang mit radioaktiven Stoffen zuverlässig beherrscht. Die Initiative dazu geht von T. Matsuura (Atominstytut der Rikkyo Universität, Japan) aus. Vier der Herausgeber und 30 der Autoren sind Fachwissenschaftler aus Japan; 16 der Autoren kommen aus den USA und 14 aus Europa.

In dem Band werden zuerst die Anfänge und wesentliche Entwicklungen der Chemie „heißen“ Atome in kurzen Übersichten nachgezeichnet. Das Verhalten von „heißen“ Halogenatomen, von Tritium und von den für die Organische Chemie wichtigen Rückstoßatomen C, O, N und S wird im zweiten Kapitel vorgestellt. Das dritte Kapitel bringt einige Grundlagen zur Modellierung der ablaufenden Vorgänge. Als nächstes wird das Verhalten von Rückstoßatomen in Festkörpern und Flüssigkeiten von verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachtet. Dabei werden auch die Auswirkungen von strahlenchemischen und damit verwandten Prozessen in der Reaktionsumgebung bei der Betrachtung berücksichtigt. Was andere nucleare Methoden wie die Mößbauer-Spektrometrie, Störungen der Winkelkorrelation bei der Emission von Kernstrahlung oder die Positroniumchemie zur Charakterisierung der Rückstoßatome beitragen können, wird in einem weiteren Kapitel behandelt. In den abschließenden Beiträgen werden Anwendungen rückstoßchemischer Kenntnisse und Arbeitsmethoden in der Nuclearmedizin, der Geo- und Kosmochemie, der Kerntechnik sowie bei Umweltproblemen beschrieben.

Von einem als Handbuch bezeichneten Werk erwartet man einen vollständigen, ausgewogenen und systematisch geordneten Überblick. Das läßt sich bei 56 Einzelbeiträgen nicht ohne straffe Führung der Autoren erreichen; Überschneidungen sind ansonsten unvermeidbar und häufig.

Der unterschiedliche Detaillierungsgrad der Einzelbeiträge (3 bis 24 Seiten Umfang) und die Verwendung verschiedener Schriftarten verstärkt den heterogenen Gesamteindruck. Auch die Zusammenfassung der Artikel zu einzelnen Themenkreisen läßt eine sachlich überzeugende Untergliederung vermissen. Das breitgefächerte und heterogene Spektrum der unter dem Begriff „Hot Atom Chemistry“ zusammengefaßten Beiträge vor allem aus der Radio- und Kernchemie macht verständlich, warum es dieses Arbeitsgebiet auch weiterhin schwer haben wird, ein klar umrissenes und eigenständiges Profil zu entwickeln. Das Handbuch entspricht eher einer lockeren Sammlung von Übersichtsartikeln, in denen führende Fachexperten den aktuellen Kenntnisstand des eigenen oder damit verwandter Arbeitsgebiete zusammengefaßt haben. Bei Interesse ermöglichen die angegebenen Literaturhinweise eine weitere Vertiefung. Eine Beschreibung und Bewertung der Einzelbeiträge ist hier weder nötig noch möglich. Neben Beiträgen, die sich bemühen, die größeren Zusammenhänge auch fachfremden Lesern verständlich zu machen, finden sich auch solche, in denen eher neuere Spezialergebnisse den eingeweihten Fachkollegen mitgeteilt werden.

Wenn man die durch die Bezeichnung als Handbuch ungerechtfertigt geweckten Ansprüche auf Systematik, Vollständigkeit und Ausgewogenheit aufgibt, vermittelt diese Sammlung durchaus einen aktuellen Einblick in einige wesentliche Forschungsgebiete, Methoden und Anwendungen der Rückstoßchemie. Eine Lektüre von ausgewählten Beiträgen kann bei Chemie- oder Physikstudenten höherer Semester vielleicht auch das erwünschte Interesse an diesem Spezialgebiet wecken und den einen oder anderen Wissenschaftler dazu anregen, Kenntnisse und Methoden der Rückstoßchemie bei der eigenen Arbeit zu berücksichtigen. Häufig ist dazu nur ein einfacher Strahlungsmeßplatz erforderlich. Sicher wird sich in einigen Jahren wieder die Notwendigkeit ergeben, den Status dieses Spezialgebiete vor einem breiteren Publikum Revue passieren zu lassen. Eine straffere und übersichtlichere Ordnung des heterogenen Stoffes, die Beschränkung auf eine geringere Zahl von klar abgegrenzten Übersichtsbeiträgen sowie ein – wie noch 1984 – einheitliches und gut lesbares Schriftbild kann dann bestimmt die Attraktivität der Chemie „heißen“ Atome auch beim breiteren Publikum verbessern.

**Edmund Henrich**

Institut für Heiße Chemie  
Kernforschungszentrum Karlsruhe