

gesamten ESR-Spektroskopie, die durch das Schlagwort „Puls-ESR-Spektroskopie“ gekennzeichnet ist und völlig neue experimentelle Möglichkeiten auf dem Gebiet der zeitaufauflösenden und multidimensionalen Spektroskopie eröffnet, bietet Möglichkeiten und Risiken.

Wie für eine ausgereifte Methode zu erwarten ist, existieren in der Literatur unterschiedlichste Notationen zur Behandlung der jeweiligen Spezialfälle, was es für Studenten und Anwender erschwert, ihre jeweiligen Probleme in Analogie zu schon bekannten Verfahren zu behandeln. Hier liegt sicher ein Vorteil des Buches, da der Autor konsequent ein mittleres Niveau bei der Berechnung der Spektren und bei der Behandlung von Relaxationsprozessen durchgehalten hat. Verdienstvoll ist, daß er auch neuere Originalarbeiten entsprechend „übersetzt“, so daß der Leser bei konsequentem Durcharbeiten des Buches einen umfassenden Zugang zu aktuellen Problemen hat. Weniger gelungen ist die Erläuterung der Möglichkeiten, die die gepulste ESR-Spektroskopie bietet. Auf nur 80 Seiten werden Themen wie „Pulsed ENDOR“, „2D-ESR“ und „Optical Spin Polarisation“ abgehandelt, und im Gegensatz zu den ersten zehn Kapiteln des Buches (440 Seiten), auf denen Anwendungsmöglichkeiten und nicht-triviale Beispiele aus dem Bereich Continuous-Wave (CW)-EPR- und CW-ENDOR-Spektroskopie beschrieben werden, überwiegt hier doch sehr der einführende Charakter.

Ein Werk mit dem Titel „Prinzipien“ muß sich den Vergleich mit anderen Büchern gleichen Anspruchs gefallen lassen. Hier kommen zum Beispiel in Frage: „Principles of Magnetic Resonance in One and Two Dimensions“ (Ernst, Bodenhausen und Wokaun), „Principles of Magnetic Resonance“ (Slichter), „The Principles of Nuclear Magnetism“ (Abragam) sowie „EPR of Transition Ions“ (Abragam und Bleaney), die zweifellos den Charakter von Handbüchern haben. Meiner Ansicht nach ist das vorliegende Werk eher in die Kategorie „umfassende Einführung“ einzuordnen, was seinen Wert und Nutzen jedoch keineswegs schmälert.

Im Kontext dauernd schrumpfender Bibliotheksetats stellt sich immer wieder die Frage, ob eine Neuerscheinung unbedingt angeschafft werden muß. Hierbei ist weniger an den Spezialisten, sondern an fortgeschrittene Studenten zu denken, die im Laufe ihrer Arbeiten ein konkretes Problem schnell zu analysieren haben, ohne sich in vollem Umfang vorher in ein neues Gebiet einarbeiten zu müssen. Hierfür bietet das vorliegende Werk eine sehr gute Grundlage. Positiv sind vor allem ein

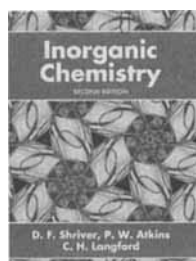
ausführliches Sachregister und ein aktuelles Literaturverzeichnis anzumerken, wogegen im Zeitalter der Textverarbeitung die konsequente Auslassung aller Umlaute etwas unverständlich ist (Schrodinger, Huckel, Mobius...). Insgesamt wird das Buch seinem Anspruch gerecht, Studenten und Wissenschaftlern mit Hauptgebiet Physikalische Chemie eine aktuelle und umfassende Grundlage zum Verständnis der ESR-Spektroskopie zu bieten.

Klaus-Peter Dinse

Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Inorganic Chemistry. Zweite Auflage. Von D. F. Shriver, P. W. Atkins und C. H. Langford. Oxford University Press, Oxford, 1994. 819 S., geb. 48.00 £/Broschur 19.50 £. – ISBN 0-19-855397-8/0-19-855396-X

Gegenüber der ersten Auflage von „Inorganic Chemistry“ wurde der Text der vorliegenden zweiten Auflage erweitert und neu in drei Teile gegliedert: „Foundations“, „Systematic Chemistry of the Elements“ und „Advanced Topics“. Neue Übungsaufgaben sowie weitere Literatur-



stellen wurden aufgenommen. In jedem Kapitel findet man eine Zusammenfassung der wesentlichen Punkte sowie eine Liste weiterführender Literatur, Übungen (Lösungen im Anhang) und weiterführende Aufgaben. Als Lernhilfe sind wesentliche Sachverhalte beim ersten Auftreten halbfett gedruckt. Außerdem werden durchgehend Probleme behandelt, denen dann ähnliche folgen, mit denen sich der Leser beschäftigen soll. Auf der linken Seite ist ein recht breiter Rand gelassen, der Platz für Abbildungen und Kommentare bietet. Dies funktioniert in den meisten Fällen gut, obwohl Abbildungen und Text zuweilen nicht miteinander Schritt halten. Das Buch ist insgesamt mit einer ganzen Palette von Molekülorbital(MO)-Diagrammen, Abbildungen, Schemata, Strukturen, Spektren und Gleichungen sehr gut ausgestattet.

Der erste Teil behandelt die traditionellen Themen Atom- und Molekülstruktur, Gestalt und Symmetrie der Moleküle, Struktur von Festkörpern, Säuren/Basen, Metallkomplexe, Redoxchemie. Teil 2 beginnt mit einem neuen Kapitel über die Metalle, dann folgen Kapitel über Was-

serstoff und seine Verbindungen, Organometallverbindungen von Hauptgruppenmetallen, ferner über die Bor- und die Kohlenstoffgruppe, die Stickstoff- und die Sauerstoffgruppe sowie über Halogene und Edelgase.

Teil 3 deckt mit Kapiteln über Elektronenspektren von Komplexen, Reaktionsmechanismen bei d-Block-Komplexen, Organometallverbindungen des d- und des f-Blocks, Strukturen und Eigenschaften von Festkörpern und über Bioanorganische Chemie effektiv alle Aspekte der Chemie der Übergangsmetalle ab. Das Buch schließt mit einer Reihe von Anhängen sowie einem Formel- und Sachregister.

In diesem einen Lehrbuch ist der ganze Stoff enthalten, den man in zwei Jahren Vorlesungen über Anorganische Chemie vor dem Vordiplom behandeln sehen möchte. Teil 2 enthält eine ausgewogene Mischung von Grundlehrstoff und neuesten experimentellen Ergebnissen (z.B. Buckminster-Fulleren-Komplexe, S. 482); letztere sollten den Lerneifer der Studenten beflügeln. Sehr wirkungsvoll werden Strichzeichnungen von Molekülstrukturen eingesetzt. Der letzte Teil des Buches bemüht sich nachdrücklich um eine Anwendung der theoretischen Grundlagen (speziell der MO-Theorie).

Ein negativer Punkt: Ich hatte beim Lesen des Buches in manchen Abschnitten das Gefühl, daß der Stoff zu stark komprimiert wurde, als ob die Autoren versucht hätten, den Text auf eine kleinstmögliche Zahl von Wörtern zu reduzieren. Als Folge dieser übermäßig knappen Darstellung scheint mir, daß diese Abschnitte dem Studenten nur schwer zu vermitteln sind. Einige Sätze mehr würden hier das Verständnis sehr erleichtern.

So ist beispielsweise Kapitel 1 über die Struktur der Atome eine kurze Zusammenfassung, die nicht tiefer geht als ein Text der Allgemeinen Chemie – zu kurz für jemanden, der die Materie nicht schon kennt. Studenten, die eine Vorlesung über Anorganische Chemie hören, haben im allgemeinen schon eine Vorlesung in Allgemeiner Chemie gehört und sind mit dem Stoff vertraut. Worauf zielt man also ab? Möchte man nur das Gedächtnis des Lesers auffrischen, oder soll der Stoff ausführlicher behandelt werden als in einem einführenden Text? Ersteres wird vielleicht erreicht, nicht aber letzteres. Zum Beispiel billigt man der Unschärferelation (S. 12) nur ein Drittel einer Seite zu, und die Funktionen der radialen Elektronenverteilung sind nur für die Orbitale 1s, 2s und 2p von Wasserstoff gezeigt (die beiden letzteren im Rahmen einer Aufgabe).

Ähnlich wird die UV-Photoelektronenspektroskopie (PES) im Kapitel über Mo-

lekülstrukturen (S. 65) ziemlich knapp beschrieben. Eine etwas ausführlichere Erörterung würde das Verständnis erheblich erleichtern; z.B. steht auf S. 67: „the vibrational structure in the photoelectron spectrum can be very helpful in assigning the origin of the spectral line“, dann wird jedoch nicht erklärt, wie sich entsprechende Zuordnungen anhand dieser Struktur vornehmen lassen. Dies bleibt dem Leser überlassen, der auch das PES von Distickstoff (S. 66) mit dem MO-Energienivaudagramm drei Seiten weiter in Zusammenhang bringen soll.

Was den eigentlichen Text betrifft, so wird darin recht häufig die erste Person Plural (wir, uns) verwendet, häufiger, als man es in Chemiebüchern sonst findet. Öfter ist der Text in lockerem Gesprächsstil gehalten, z.B. auf S. 249 („and, although avoiding the pairing *penalty*, will have an energy higher by Δ “) oder auf S. 240 („this *trick*, which is called the *template effect*“).

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß die positiven Aspekte des Buches die stilistischen Schwächen sowie die der Aufmachung bei weitem überwiegen. Studenten werden auf jedem Ausbildungsgrad in Anorganischer Chemie von diesem Buch profitieren, das das Thema so beschreibt, wie es sich in den neunziger Jahren darstellt.

Franz L. Wimmer

Department of Chemistry
Universiti Brunei Darussalam
Bandar Seri Begawan (Brunei)

Carbon-13 NMR Chemical Shifts in Structural and Stereochemical Analysis. Von K. Pihlaja und E. Kleinpeter. VCH Publishers, New York, 1994. 379 S., geb. 150.00 DM. – ISBN 0-89573-332-3

Als in der ersten Hälfte der siebziger Jahre die Blütezeit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie begann, waren empirische Substituenteneffekte auf chemische Verschiebungen (SCS) ein wichtiges Hilfsmittel bei der Interpretation der Spektren und folglich bei der Konstitutionsermittlung organischer Moleküle durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Seitdem hat die Bedeutung der Empirie in demselben Maße nachgelassen, wie neue ein- und mehrdimensionale experimentelle Techniken verfügbar wurden. Diese liefern „harte“ Fakten (skalare Spin-Spin-Kopplung oder Kern-Overhauser-Effekte), aufgrund derer sich die Zuhilfenahme der „weiche“ Verschiebungsargumente zum größten Teil erübrigt. Diese Entwicklung ist begrüßenswert, weil sie die Strukturauflösung auf ein festeres Fundament

stellt und die auf gutem Glauben beruhende Interpretation der Spektren zunehmend überflüssig macht. Man darf daher wohl fragen, ob es noch gerechtfertigt ist, ein Buch wie das des finnisch-deutschen Autorenteam Pihlaja/Kleinpeter auf den Markt zu bringen, das sich zum Ziel gesetzt hat, das Interesse des Lesers an ^{13}C -chemischen Verschiebungen zu wecken und ihn von deren Nutzen für die Strukturanalytik zu überzeugen. Die Antwort kann durchaus positiv ausfallen, weil dieses Buch überwiegend die stereochemischen Aspekte von ^{13}C -Verschiebungen behandelt und Übersichten zu diesem Thema schon einige Zeit zurückliegen, z.B. die Beiträge in „Topics in Stereochemistry“ von Wilson/Stothers (1974) sowie Dudeck (1986). Das Werk ist in der Serie „Methods in Stereochemical Analysis“ erschienen, die von A. P. Marchand herausgegeben wird.

Ein einleitendes Kapitel bietet „Praktische Überlegungen“ und diskutiert „Zuordnung von ^{13}C -NMR-Spektren“. Die Auswahl der Ratschläge wirkt ein wenig willkürlich, die Tips sind gelegentlich trivial („Peak picking is strongly recommended“), und wegen der Kürze des Kapitels ist sein Nutzen gering. Zu korrigieren ist (S. 2), daß Quadraturdetektion das Signal-Rausch-Verhältnis relativ zur Einfachdetektion nicht um \sqrt{n} (n = Zahl der Akkumulationen), sondern um $\sqrt{2}$ verbessert. Im Abschnitt „Referenzierung des Spektrums“ ist die alleinige Angabe der chemischen Verschiebungen von nichtdeuterierten Lösungsmitteln wenig hilfreich. Daran ändert auch der Hinweis nichts, daß Deuteriumisotopeneffekte bis zu 1 ppm betragen können. Zwischen der Bezifferung der Signale in den Spektren von Abb. 1.5 und 1.6 und der Positionsbezeichnung der zugehörigen Strukturformel bestehen Diskrepanzen. Die Literaturzitate zu Kapitel 1 enthalten (vor allem bei den Autorennamen) reichlich Fehler, die dem Leser ins Auge springen, auch ohne daß er die Zitate nachschlagen muß: Breitmeier/Breitmaier, Hull/Hill (zweimal), Schoolery/Shoolery, Bedall/Bendall, Submarian/Subramanian u.a. Auch bei den Referenzen zu späteren Kapiteln erweist sich mangelnde Sorgfalt.

Das kurze zweite Kapitel befaßt sich allgemein mit Regeln zur Additivität (und Abweichungen davon) von SCS und mit Anwendungen von SCS bei der Aufklärung von Struktur und Stereochemie. Ausführlicher wird dann in Kapitel 3 auf Zusammenhänge zwischen SCS – gegliedert nach α -, β -, γ -, δ -, vicinalen Disubstitutions-, Polysubstitutions- und Stützeffekten – und konstitutionellen sowie geometrischen Gegebenheiten eingegangen.

Die Gliederung des Stoffes in die Kapitel überzeugt hier nicht immer. Den Hauptteil des Buches bilden die Kapitel 4A–C und 5, die eingehend die chemischen Verschiebungen von ^{13}C in vier- bis siebengliedrigen alicyclischen und B-, N-, O-, P- sowie S-haltigen heterocyclischen Verbindungen behandeln. Hier beeindruckt die Fülle des zusammengetragenen Materials, in dem sich zum Teil die Forschungsinteressen der Autoren widerspiegeln, z.B. in der respektablen Sammlung von 54 mono- bis pentamethylsubstituierten Tetrahydro-1,3-oxazinen aus der Werkstatt von Pihlaja. Kapitel 5 („ ^{13}C -Verschiebungen als Sonden bei der Konfigurations- und Konformationsanalyse“) hat mir am besten gefallen. Es präsentiert Beispiele aus verschiedensten Substanzklassen, auf die die ^{13}C -NMR-Spektroskopie zur Klärung diverser stereochemischer Fragen angewendet wurde. Genannt seien endo/exo-Isomerie anellierter Norbornane, Konfiguration diastereomerer Pyranosen, Konformation von Hydroanthracenen und -phenanthrenen, Konfiguration von Olefinen, Konformationsgleichgewichte in Cyclohexanen und Heteroanaloge, sterische Störung konjugierter Systeme, stereo-relevante D-Isotopeneffekte, relative Konfiguration bei multiplen Chiralitätszentren, absolute Konfiguration chiraler Ketone und sekundärer Alkohole, Konformation und Tautomerie im festen Zustand. Das Buch schließt mit drei etwas knapp geratenen Kapiteln über dynamische ^{13}C -NMR-Spektroskopie, über Konfigurations- und Konformationsstudien an Naturstoffen, Organometallverbindungen und synthetischen Polymeren sowie über andere NMR-spektroskopische Parameter (δ_{H} , J_{HH} , J_{CH} , NOE, T_1), die in Kombination mit ^{13}C -Verschiebungen für konfigurations- oder konformationsanalytische Aussagen herangezogen werden können. Schließlich hat das Buch einen recht ausführlichen Stichwort-, aber keinen Autorindex.

Das an sich verdienstvolle Werk weist neben den erwähnten Fehlern einen Mangel auf, der nicht überbetont, aber auch nicht verschwiegen werden soll. Über weite Strecken hat mir beim Lesen der Stil (wahrscheinlich nur eines der beiden Autoren) arges Unbehagen bereitet. Oft mangelt es an der erforderlichen Klarheit, der Satzbau ist unnötig kompliziert, und es wird bisweilen eine Ausdrucksweise gepflegt, die man zu früheren Zeiten in Amtsstuben erwartet hätte. Weiter drängt sich der Eindruck auf, daß bei der (Eigen-)Übersetzung aus der Muttersprache des entsprechenden Autors ins Englische die Verständlichkeit weiter gelitten hat, was den Leser dann in „selective excitement“ (Zitat von S. 19) versetzt. Eine gründ-