

Recensio

LESLIE E. ORGEL, *An Introduction to Transition-Metal Chemistry.*

Ligand-Field Theory. 180 S., etwa 85 Fig., 25 Tab. Methuen & Co., London, 1960. Preis: 25 s

L. E. ORGEL, theoretischer Chemiker an der Universität Cambridge, hat als erster ein als Einführung gedachtes Buch über die in den letzten Jahren rasch ausgebaute und viel benutzte Ligandenfeldtheorie publiziert. Er versucht, gleichzeitig kurz und unmathematisch zu schreiben und weist im Vorwort ausdrücklich darauf hin, daß er diesem Vorsatz häufig die Genauigkeit geopfert habe. Auf diese Weise ist ein leicht lesbarer, anregender Text entstanden, der in elf Kapiteln, besonders in den letzten drei (über extreme Wertigkeiten in Komplexen und ungesättigte Kohlenwasserstoffe als Liganden) eine Menge interessanter Gesichtspunkte und Einzelheiten vermittelt. In den ersten sieben Kapiteln werden nach einigen Begriffsbestimmungen Bahnfunktionen und Energien (im Einelektronenschema), Komplexe mit mehreren d -Elektronen des Zentralions, Stereochemie, Stabilität, Termschemata und Spektren von Komplexen behandelt, sowie Reaktionsmechanismen und -geschwindigkeiten. Das achte Kapitel heißt „Kovalente oder ionische Bindung?“ und enthält wichtige experimentelle und theoretische Aussagen zur Elektronenverteilung in mehratomigen Gebilden neben Versuchen, sinnlos gewordene Begriffe neu zu definieren.

Als Einführung ist das Buch leider kaum geeignet, da die Darstellung der notwendigen Grundlagen (Theorie der Atomspektren, Gruppentheorie) fehlt, die Stoffauswahl einseitig ist und die unpräzise Ausdrucksweise gerade beim Anfänger falsche Vorstellungen erwecken kann.

So wird etwa in 2.1 verschwiegen, daß Mehrelektronenfunktionen vom Produkttyp nur Näherungen darstellen, in den Figuren 2.1.2 und 2.1.3 als Ordinate einmal die Wellenfunktion ψ , das andere Mal das Produkt $\psi \cdot r$ aufgetragen, in 3.1 von Austauschwechselwirkung gesprochen, ohne zu sagen, daß es sich hierbei um eine nur bei der Wahl eines speziellen Näherungsverfahrens auftretende Größe handelt, die überdies im verwandten Rechenschema von den Spins nur über das Pauli-Prinzip (Festlegung der möglichen Bahnfunktionen und ihrer Wechselwirkung; der Energieoperator H hängt nicht von den Spins ab) beeinflusst wird, in Fig. 6.1.5 ausgerechnet der 2I -Atomterm und seine Spaltterme, von denen einer bei starkem Ligandenfeld Grundterm wird, weggelassen, in 8.4 von kovalenten Kräften gesprochen. Die Aussage auf Seite 119, ein Elektron halte sich einen gewissen Bruchteil der Zeit bei einem, einen anderen bei einem anderen Kern auf, gehört ebenfalls in die Reihe dieser Ungenauigkeiten.

Die grundlegende Bedeutung des Variationsprinzips der Quantentheorie als Basis der Ligandenfeldtheorie wird vom Verfasser nicht klargestellt.

Hier und da werden Probleme, die von verschiedenen Gesichtspunkten aus diskutiert werden, als in einem bestimmten Sinne gelöst behandelt, so etwa in 1.3 der Entropieeffekt bei der Chelat-Bildung. Wählt man Molenbrüche statt Molaritäten als Konzentrationsmaß, so kehrt dieser Effekt in vielen Fällen sogar sein Vorzeichen um. Die Struktur des $[Mo(CN)_8]^{4-}$ -Ions (Fig. 2.2.4) und das zugehörige Termschema (Fig. 2. 2. 2.d) sind umstritten; gewichtige Gründe sprechen für eine höhere Symmetrie (D_{4d}).

Das einseitig bevorzugte Einelektronenschema führt in 3.1 zur physikalisch nicht sinnvollen Besetzung von t_{2g} - und e_g -Zuständen im schwachen Ligandenfeld.

Schon K. FAJANS [Naturwiss. 11, 165 (1923)], nicht erst TSUCHIDA, weist auf die Abhängigkeit der Farbe von Komplexstärken und inneren Redoxpotentialen (charge-transfer) hin (zu Kap. 6).

Besonders unglücklich ist der Abschnitt 9.2. Das Kleben am MO-Schema führt zum Bild einander entgegengerichteter, qualitativ verschiedener Elektronenverschiebungen. Daß alle σ -MO-Zustände der Liganden besetzt seien (S. 134), ist falsch (s. Fig. 9.3.1). Die Figur 9.3.3.a entspricht nicht der Darstellung im Text. Mehrere Abbildungen enthalten, meist kleine, Fehler, z. B. 2.2.4, 2.3.2.d, 4.1.2.b, 4.4.1.b, 9.3.1.c.

Stichproben ergaben vier Ungenauigkeiten in den Literaturzitaten, meist falsch geschriebene Namen.

Eine korrigierte Neuauflage könnte durchaus einen „allgemeinen Eindruck von diesem ziemlich neuen Gebiet der Bindungstheorie“ geben und den Leser zu einem gründlicheren Studium der Ligandenfeldtheorie anregen.

Der niedrige Preis des Buches ist lobend hervorzuheben.

H. VON HIRSCHHAUSEN

(Eingegangen am 25. Juli 1962)