

## Recensiones

### H. H. JAFFÉ et M. ORCHIN. *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy.*

JOHN WILEY and sons, New York 1962, 624 pages. Prix 113/—

C'est un ouvrage digne de tous les éloges et comblant une très importante lacune dans la littérature chimique contemporaine que nous présentent JAFFÉ et ORCHIN, tous deux professeurs de Chimie à l'Université de Cincinnati aux Etats-Unis. En effet, bien que la spectroscopie ultraviolette soit d'une utilisation très répandue dans de très nombreuses branches de la chimie et que l'étude théorique des transitions spectrales représente un des objectifs essentiels de la chimie quantique, il n'existait avant ce livre aucun ouvrage convenable présentant d'une façon claire et complète cet important sujet. Le livre de MM. JAFFÉ et ORCHIN répond donc au désir de très nombreux étudiants, professeurs et chercheurs. Je le leur recommande à tous très chaudement, car ils y trouveront tous ce dont ils ont besoin. Parmi les plus grands mérites de ce livre il faut signaler en premier lieu la judicieuse combinaison de la théorie et de l'expérience, la remarquable clarté de l'exposé, l'agencement logique des sujets traités et l'abondance de ces sujets. Tous les thèmes essentiels sont traités. Après une introduction de plusieurs chapitres portant sur les éléments fondamentaux de l'étude théorique des spectres d'absorption, les principes de la mécanique ondulatoire et de la théorie des groupes, suit une étude détaillée des spectres d'absorption des principaux groupes des molécules organiques, étude très approfondie, comportant en particulier un examen serré du problème des intensités d'absorption, de la géométrie des états excités, de l'effet des solvants, des effets stériques etc. Un chapitre, trop court pour mon goût, est consacré aux spectres de fluorescence et de phosphorescence. L'oeuvre mérite à tout point de vue la classification d'«ouvrage moderne» se plaçant par son contenu et sa présentation véritablement à la pointe de nos connaissances dans ce domaine. Il démontre par ailleurs clairement l'énorme enrichissement que procure à la science expérimentale l'adjonction d'une analyse théorique appropriée de ses résultats.

BERNARD PULLMAN

Professeur à la Sorbonne

(Manuscrit reçu le 4 mars 1963)

### CARL J. BALLHAUSEN, *Introduction to Ligand Field Theory.*

McGraw-Hill, New York, London, 1962. IX, 298 S. Preis: 91 s.

Dieses Buch aus der bald ein Jahrhundert alten Kopenhagener Komplexchemikerschule ist seiner Anlage nach genau das, was Anorganiker und Physikochemiker zum Einarbeiten in die Ligandenfeldtheorie und zu ihrer Anwendung brauchen. Es hält die Mitte zwischen der Fundgrube von C. K. JØRGENSEN: „Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes“ und der mathematisch-deduktiven Darstellung bei J. S. GRIFFITH: „The Theory of Transition-Metal Ions“. Ausgezeichnet gelungen ist durch das ganze Buch hindurch die enge Verbindung zwischen allgemeiner Theorie, Rechenbeispiel und Meßresultat. Die etwa 60 Figuren tragen sehr zur Anschaulichkeit bei, etwa 40 Tabellen und 700 Literaturzitate regen zum Weiterarbeiten an. Die Kapiteleinteilung ist übersichtlich, der nach Zentralionen geordnete Index (leider nicht konsequent, so  $KMnF_3$  neben  $MnCs_2Cl_4$ ) zweckmäßig.

Die Einleitung (6 S.) skizziert in Stichworten die Entwicklung der Komplexbindungstheorie von BLOMSTRAND bis VAN VLECK. Der historisch bedingte Terminus „Kristallfeld“ für Ligandenfeld (ohne MO) ist unglücklich, da heute darunter die durch den Einbau des im Mittelpunkt des Interesses stehenden Komplexions in einen Kristall verursachten Zusatzphänomene zu verstehen wären. Als Detail sei erwähnt, daß das Eingangsdatum der zitierten Arbeit von BECQUEREL, in der der „innere Stark-Effekt“ erwähnt wird, nur 4 Tage vor dem der Betheschen exakten Ausarbeitung liegt.

Die Theorie der Atomspektren wird auf 27 Seiten sehr knapp behandelt. Leider fehlt ein Hinweis auf die sehr häufig benutzten Racah-Parameter  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . Das  $M_L M_S$ -Schema auf

Seite 9 sollte erst nach dem Pauli-Prinzip (2-b) stehen, und dann mit HS-Funktionen aufgebaut werden.

Im Kapitel Symmetrie (23 S.) wird mit gutem Grund weitgehend auf allgemeine Sätze und Beweise verzichtet. Mit vielen Beispielen werden die praktisch wichtigen Tabellen und Formeln, bis hin zu den Doppelgruppen und der Berechnung des sym- und antimetrischen Teils des direkten Produkts, handlich gemacht.

Die 44 Seiten über Ligandenfeldtheorie (ohne MO) am Oktaeder sind das Herzstück des Buches. Die Reduktion der Darstellungen mit immer neuen Ausgangsbasen (reelle und komplexe Funktionen, Quantelung bezüglich verschiedener Achsen) und die verschiedenen Methoden zur Energieberechnung fördern die geistige Beweglichkeit des Lesers. „Correlative interactions“ auf S. 79 ff. ist unschön. Der schon vom Verfasser in Anführungsstriche gesetzte Begriff „kovalent“ für Komplexe mit starkem Feld (S. 58) sollte hier ganz vermieden werden; das Modell ist rein elektrostatisch, völlig unabhängig von der Feldstärke. Im Anhang II (S. 95) werden für  $O_h$  die Basisfunktionen mit anderen Phasen als bei BETHE und GRIFFITH angegeben; auch fehlt eine Formel für den Übergang zur reellen Funktion.

Im fünften Kapitel (14 S.) über niedriger symmetrische Felder ist der Abschnitt c über die „effektive“ Symmetrie hervorzuheben.

Die Spin-Bahn-Kopplung wird zusammen mit den magnetischen Eigenschaften auf 39 Seiten behandelt. Besonderer Nachdruck liegt auf der Theorie der paramagnetischen Resonanz.

Hierauf wird die Theorie in das MO-LCAO-Schema erweitert (21 S.), zugleich aber an einigen Stellen durch Weglassen der Elektronenwechselwirkung unzulässigerweise verengt. Die Figur 7-7 etwa läßt die Zahl der zu erwartenden „Ligandenfeldbanden“ nicht erkennen. Unausrottbar scheint der Begriff „Austauschkräfte“ zu sein (S. 159). In den Formeln (7-36) bis (7-39) fehlt im Nenner der Faktor  $\beta H_z$ .

Gedanklich und mathematisch am schwierigsten ist das 31 Seiten starke Kapitel 8, das die Auswirkungen der Tatsache behandelt, daß die „Elektronenbewegungen“ nicht exakt von den Bewegungen des Kerngerüsts zu trennen sind. Die bisher publizierten Ansätze zur Abschätzung der Bandenintensitäten sind mit äußerster Vorsicht zu betrachten. Alternativen zwischen „Intensitätsmechanismen“ (S. 193) aufzustellen und entscheiden zu wollen, ist mindestens verfrüht. Die Behandlung des Jahn-Teller-Theorems im Abschnitt d ist gut verständlich; Abschnitt e jedoch enthält auf S. 206, Absatz 3, irreführende Formulierungen: „Jahn-Teller-Kräfte“ gibt es nicht. Und ob ein hier für  $[CuCl_4]^{2-}$  tetraedrisch ( $T_d$ ) postulierter bahmentarteter Grundzustand durch Spin-Bahn-Kopplung gegen Verzerrung stabilisiert wird, hängt von der relativen Größe der mit beiden „Effekten“ verbundenen (gedachten) „Energieniedrigungen“ ab. Für  $[CuCl_4]^{2-}$  ist die realisierte  $D_{2d}$ -Struktur (zwischen Quadrat  $D_{4h}$  und Tetraeder  $T_d$ ) gegenüber der (gedachten)  $T_d$ -Struktur ohne  $L$ - $S$ -Kopplung um mehr als  $2000\text{ cm}^{-1}$  stabilisiert, während die  $L$ - $S$ -Kopplung weniger als  $1000\text{ cm}^{-1}$  ergibt. Die gegenseitige Coulomb-Abstoßung der  $Cl^-$ -Ionen allein würde  $T_d$ -Symmetrie ergeben.

In Kapitel 9 (15 S.) werden einige Spezialgebiete: Faraday-Effekt, optische Rotationsdispersion, Sandwich-Komplexe und Stabilität der Komplexionen (hierbei die sehr wichtige nephelauxetische Reihe) gestreift. Auf die Berechnung von Komplexkonstanten und die Behandlung kinetischer Probleme wird bewußt verzichtet.

Besonders wertvoll ist im letzten und längsten Kapitel 10 (67 S.) über die elektronische Struktur ausgewählter anorganischer Komplexe, daß auch einander widersprechende Resultate und Anschauungen zitiert werden. Die Einteilung nach Elementen, statt nach Elektronenkonfigurationen, bringt Wiederholungen mit sich, z. B. S. 234  $V^{2+}$  und S. 237  $Cr^{3+}$ . Unklar ist, weshalb der Autor zur Berechnung der Spektren in mehreren Fällen die aus den Atomspektren entnommenen Termabstände benutzt (z. B. S. 232 für  ${}^3P-{}^3F$  des  $V^{3+}$ , S. 249 für  $Mn^{3+}$ ), wo er auf S. 222 ff. darauf hinweist, daß diese Abstände für Komplexe kleiner zu wählen sind. Ungünstig ist, daß Zitatnummern und obere Indices (Exponenten) in gleichen Typen und in gleicher Höhe gesetzt sind (z. B. S. 239, letzte Zeile).

Die „tetragonale Aufspaltung“ der  $T_i^{3+}$ -Bande auf S. 227 (Zitat 6) von der Gleichgewichtslage des verzerrten *angeregten* Zustandes ausgehend zu berechnen, ist wegen des Franck-Condon-Prinzips unzulässig.

Bei den Zitaten wäre eine kritischere Auswahl wünschenswert. Die unter 176 angegebene Arbeit (Spektren komplexer Cyanide) aus dem Jahre 1933 ist zum Beispiel mehr als fragwürdig.

Die auf S. 256 als 227 zitierte Arbeit von Koide basiert auf falschen Voraussetzungen über die Koordination im  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (s. S. 256 Mitte, Zitat 229).

Für schwache Felder ist die Konfigurationenschreibweise (z. B. im Oktaeder  $t_{2g}^n e_g^m$ ) nicht gerechtfertigt; besonders problematisch ist sie für  $d^3$  und  $d^7$ .

Die Termschemata, z. B. Fig. 5-1, 10-19, könnten ohne großen Aufwand der Realität besser angepaßt werden, so daß etwa in  $5-1 \frac{3}{5} t_{2g} + \frac{2}{5} e_g = (3d)$  ergäbe und für eine tetragonale Verzerrung des Oktaederfeldes die Aufspaltung des  $t_{2g}$ -Terms als klein gegenüber der des  $e_g$ -Terms gezeichnet wäre.

Leider ist das Buch, auch innerhalb seiner Reihe, recht teuer. Die Zahl der Druckfehler ist erfreulich klein.

Daß die Kritik sich auf Spezialfragen und Einzelheiten beschränkt, zeigt wohl am besten, wie gut der Gesamtplan des Buches gelungen ist.

H. HIRSCHHAUSEN

*(Eingegangen am 25. März 1963)*