

Recensiones

Introduction to Ligand Fields, by B. N. FIGGIS, University of Western Australia, Interscience Publishers, New York-London-Sydney, 1966, pp. IX 351.

Received February 20, 1966

This is the latest of several recent texts dealing with ligand field theory and crystal field theory applied chiefly to complex ions. The author has been able to avoid some of the weaknesses of the earlier entries and to select his topics with care. The topics chosen are largely the same as those discussed in BALLHAUSEN's "Introduction to Ligand Field Theory". In addition, magnetic properties and electron spin resonance are treated in more detail. Also there is a chapter on thermodynamic aspects of crystal fields and a brief chapter on the actinide elements.

The book is well written, on the whole, and is considerably easier to read than is BALLHAUSEN. However, in using it as a text for a course, I found it less useful. The introduction to each topic is admirable, but as soon as the mathematics become sufficiently difficult, many topics are simply dropped. BALLHAUSEN usually continues to a more useful termination point.

The order of presentation also is confusing in that thermodynamic aspects of crystal fields is sandwiched between atomic spectroscopy and group theory. Also the student would certainly have more confidence in the chapters on the theory of spectra of complex ions if the author did not claim that the blue $V(H_2O)_6^{3+}$ and the violet $Cr(H_2O)_6^{3+}$ are both green!

In spite of these criticisms, I found the book interesting and worthwhile. I am glad to have it on my shelf, but I will not use it as a text again.

RALPH G. PEARSON

Electronic Properties of Aromatic and Heterocyclic Molecules. T. E. PEACOCK. X + 174 S., Academic Press, London and New York 1965

Eingegangen am 28. Februar 1967

Der erste Band der angekündigten Reihe "Theoretical Chemistry" behandelt Methoden zur Berechnung der physikalischen Eigenschaften von π -Systemen im Grundzustand und ihrer Elektronenanregungsspektren (mit besonderer Berücksichtigung der aromatischen π -Systeme, aber unter Ausschluß von Ionen und Radikalen). In erster Linie wird auf die MO-Methoden eingegangen, doch sind die beiden Kapitel über die Hückel-Theorie durch einen Abschnitt über das VB-Verfahren (25 S.) unterbrochen. Am Schluß des Buches wird auf dreieinhalb Seiten das Elektronengasmodell gestreift. Die Literaturhinweise beschränken sich auf einige der grundlegenden Arbeiten.

Das Buch, ein gut ausgestatteter Band, ist knapp und klar geschrieben. Auf diese Weise konnte in einem relativ kurzen Text ein umfangreiches Gebiet behandelt werden. Allerdings dürfte das Buch dem Chemiker mit geringen Vorkenntnissen (laut Vorwort sollte COULONS 'Valence' ausreichen) erhebliche Schwierigkeiten bereiten. Beispielsweise ist das einleitende Kapitel über die Hartree-Fock-Atomtheorie eher zum Rekapitulieren geeignet denn als Einführung in die MO-Theorie, da der Gedankengang nur andeutungsweise skizziert ist und in erster Linie die Endformeln gebracht werden.

Die Variationsmöglichkeiten der MO-Methode (Verwendung eines Hückel- bzw. SCF-Hamiltonoperators; Verwendung von Hückel- bzw. SCF-MOs in Ein- und Mehrdeterminantenansätzen für Grund- bzw. angeregte Zustände; Lösung des Eigenwertproblems nach ROOTHAAN, MCWEENY oder mit der Störungstheorie) werden anhand eines Vergleichs der Ergebnisse mit experimentellen Daten kritisch analysiert. Dazu werden besonders eingehend die beiden Verbindungsreihen der Polyazene und der Azabenzole herangezogen. Während dabei durchweg auf die Grenzen der HMO-Methoden hingewiesen wird, wird merkwürdigerweise im Abschnitt über Dipolmomente (S. 27 ff.) der Anschein erweckt, diese Größen könnten mit der Hückel-Methode auf wenige % genau berechnet werden.

Auf eine theoretische Diskussion der Methoden und ihrer Zusammenhänge dagegen wird weitgehend verzichtet. Die Näherungsannahme der σ - π -Separabilität wird z.B. nicht diskutiert, auch nicht die Verwendung einer diagonalen Matrix der Lagrange-Multiplikatoren in der SCF-Theorie und der Zusammenhang lokalisierter und delokalierter MOs.

Obwohl im Vorwort eine Behandlung der verfügbaren Methoden angekündigt wird, vermißt man beispielsweise bei den Methoden der Parameterbestimmung unter anderem die Mataga-Nishimoto-Approximation; bei der HMO-Theorie werden nur die Charakteristika der geraden alternierenden Kohlenwasserstoffe genannt und trotz des Buchtitels nur mit wenigen Zeilen auf die Heteroatomparameter eingegangen (z. B. fehlt auf S. 17 ein Hinweis darauf, daß h_x von der Zahl der beigesteuerten π -Elektronen abhängt); weder die Methode der Moleküle in Molekülen noch die Verwendung anderer Orbitale als Linearkombinationen von Slater-AOs wird erwähnt.

Das Buch hätte mit gewissen Einschränkungen empfohlen werden können, wenn nicht auf fast jeder Seite ein Fehler zu finden wäre. Es handelt sich dabei nicht nur um Druck- und Flüchtigkeitsfehler in Formeln, Tabellen, Figuren und Text. Einige Beispiele seien genannt.

Auf S. 5 wird gesagt, daß im Rahmen der SCF-Theorie die Transformation der ϵ_{ij} auf Diagonalform zu verbesserten MOs führt. — GOEPPERT-MAYER und SKLAR betrachteten nach Ansicht des Autors die π -Elektronen als Rumpfelektronen, und ihr Operator der kinetischen Energie sei eine Summe von Termen, von denen sich jeder auf ein Atom des Systems bezieht (S. 89). — Auf S. 91 (Formel 12) wird die SCF-Energie als Summe der Orbitalenergien angesetzt. — Daß die maximale Valenz von C $3 + \sqrt{3}$ ist, gilt nach S. 31 unter der Voraussetzung, daß keine Dreifachbindungen vorliegen (Gegenbeispiel: Allen; die richtige Voraussetzung ist: sp^2 -Hybridisierung). — Auf S. 75 wird der induktive Effekt auf den Hückelschen α -Parameter mit 0.1β , d. h. unabhängig vom Substituenten angegeben.

Der Autor weist wiederholt darauf hin, daß die Dichtematrix zur Diskussion der Ladungsverteilung im Molekül (z. B. bei der Berechnung von elektrischen Momenten und Übergangsmomenten) ungeeignet sei, wenn orthogonalisierte AOs als Basis verwendet werden. Begründet wird dies mit den folgenden beiden Behauptungen: 1. Der Schwerpunkt der OAOs sei merklich vom Kernort entfernt. [Daß diese Deformation gering ist und praktisch ohne Einfluß auf die Genauigkeit der Ergebnisse, dafür gibt aber der Autor selbst Beispiele (s. z. B. Tab. 34, S. 143)]. 2. Die orthogonalisierten Orbitale sollen delokalisiert sein. (Nun treten zwar in den OAOs auch AOs von anderen Zentren auf, diese verringern i. a. jedoch die Ladung im Bereich der anderen Atome, entsprechend ist der Koeffizient des AOs vom gleichen Zentrum größer als 1. Verwendet man als Maß der Lokalisierung eines Orbitals das Integral der Ladungsdichte über die Umgebung des betreffenden Zentrums, so ergibt die Rechnung, daß löwdinorthogonalisierte AOs wenige % stärker lokalisiert sind als die AOs.)

Da, wie oben ausgeführt, eine eingehende Diskussion der Theorie fehlt und Lücken in der Beschreibung der Methoden vorhanden sind, wäre das Buch wohl weniger für den eigentlichen Theoretiker von Interesse gewesen als vielmehr für den Organiker, der an theoretischen Methoden und dem Wert ihrer Aussagen interessiert ist. Wegen der geringen Sorgfalt bei der Behandlung des Stoffs muß aber in jedem Fall von der Anschaffung dieser Auflage abgeraten werden.

W. H. E. SCHWARZ