

Recensiones

LESLIE E. ORGEL. **An Introduction to Transition-Metal Chemistry: Ligand Field Theory.** 186 S., etwa 70 Fig., 28 Tab. Methuen & Co, London, 2. Aufl. 1966. 25 sh.

Eingegangen am 4. August 1967

Seit dem Erscheinen der 1. Auflage dieses ersten einführenden Werkes in die Ligandenfeldtheorie (1960) ist eine Reihe von Lehrbüchern über dieses Forschungsgebiet publiziert worden (GRIFFITH 1961, BALLHAUSEN 1962, DUNN-McCLURE-PEARSON 1965, FIGGIS 1966, SCHLÄFER-GLIEMANN 1967). Angesichts der Fülle verschiedenartiger Bücher erscheint uns eine kritische Besprechung der kürzlich vorgelegten, überarbeiteten 2. Auflage angebracht, zusätzlich zu der in dieser Zeitschrift Band 1, 86 (1962) erschienenen Rezension der 1. Auflage.

Wie der Autor in seinem Vorwort ausführt, war für die Überarbeitung des Werkes die Tatsache ausschlaggebend, daß sich in den vergangenen Jahren die MO-Methode als geeignetere Basis für die theoretische Behandlung der Übergangsmetallkomplexe erwiesen hat als die elektrostatische Theorie. Dem wird durch Ergänzungen und Änderungen an mehreren Stellen des Buches (z. B. Kap. 2.6.) sowie durch das neue Kapitel 8.6.: "Molecular orbital calculations" Rechnung getragen. Weitere Ergänzungen betreffen die Spektren von "low-spin-Komplexen" (6.4.) und die Behandlung einer neuen Klasse von Verbindungen (Kap. 9.7.: Dithiole).

Darüber hinaus ist bis auf einige Fehlerkorrekturen, stilistische Überarbeitungen und einige neue Figuren der Text unverändert übernommen. Der Autor betont, daß er nach wie vor bewußt auf mathematische Beweisführungen verzichtet, um jüngeren Studenten einen elementaren Zugang zu diesem aktuellen Forschungsgebiet zu ermöglichen.

Der flüssige Stil und die lebendige Art, in der viele interessante Probleme besprochen werden, regt zu vertieften Studien an; zahlreiche Tabellen und Figuren unterstützen die Darlegungen des Textes.

In einem Buch, daß sich vor allem an Anfänger wendet, sollte jedoch eine Einführung in die Theorie der freien Atome und die Gruppentheorie nicht fehlen: ohne eine solche Einführung müssen Aussagen wie: „nur Orbitale, die zur gleichen Darstellung der Punktgruppe des Moleküls gehören, können zu Molekülfunktionen zusammengefaßt werden“ (S. 23) unverständlich bleiben, ebenso wie die Termbezeichnungen A_{1g} , E_g usw. als "convenient symbols" (S. 26) in unbefriedigender Weise erklärt werden.

Bei der Behandlung der MO-Methode wäre ein Hinweis auf den halbempirischen Charakter der Rechnungen für Übergangsmetallkomplexe angebracht. Die Diskussion des Termschemas des Permanganations MnO_4^- (Kap. 11.2.) belegt dies deutlich: erst die experimentellen Ergebnisse konnten Klarheit über die Natur des tiefsten unbesetzten Orbitals bringen, während zwei verschiedene halbempirische Rechnungen dieses als e^- bzw. t_2 -Orbital bestimmten und die Theorie keine Entscheidung zwischen diesen beiden Aussagen fällen konnte. Im Gegensatz zur ersten Auflage werden hier wie auch an anderen Stellen keine Hinweise auf Originalliteratur gegeben, da meist auf Bücher und Übersichtsartikel verwiesen wird (ein Hinweis auf Lehrbücher zur MO-Theorie fehlt jedoch!).

Die Lektüre ist den Lesern mit einer gewissen quantenchemischen Vorbildung zu empfehlen, die sich einen knappen Überblick über die Ligandenfeldtheorie und ihre Anwendungen auf verschiedene Probleme der Chemie der Übergangsmetalle verschaffen wollen; für eine genauere Kenntnis der Methoden, wie sie die Durchführung eigener Arbeiten und die Lektüre von Originalarbeiten erfordert, ist das Studium anderer Werke unerlässlich.

TH. RAMI

Structure and Bonding, Volume 1. C. K. JØRGENSEN, J. B. NEILANDS, R. S. NYHOLM, D. REINEN, and R. J. P. WILLIAMS, Editors, 281 Pages. Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1966. DM 48,—.

Eingegangen am 8. August 1967

Die neue Serie "Structure and Bonding" besitzt einen Titel, dessen Breite und Allgemeingültigkeit kaum zu überbieten ist. Liest man über Ziel und Zweck dieser Serie nach, so erkennt man bald, daß der Titel in der Tat in einem sehr umfassenden Sinne gemeint ist. Mit Ausnahme der klassischen organischen Chemie und der Chemie der klassischen metallorganischen Verbindungen sollen Bindung und Struktur in allen Bereichen, besonders aber den Grenzbereichen der Chemie, im Vordergrund des Themenkreises dieser Serie stehen. Es folgt daraus nahezu von selbst, daß dabei besonders die Koordinationsverbindungen der Metalle einen breiten Raum einnehmen werden. Die beabsichtigte Betonung der Grenzgebiete birgt eine Gefahr, die bereits im ersten Band der Serie deutlich wird, nämlich daß der Leser mit einer heterogenen Ansammlung von Artikeln konfrontiert wird, die er als Durchschnittswissenschaftler und Fachmann einer Richtung nicht mehr in ihrer vollen Bedeutung ermessen kann. So bleibt es zum Beispiel zweifelhaft, ob der gleiche Chemiker, dessen Hauptinteresse durch den Artikel über die neueren Fortschritte auf dem Gebiet der Ligandenfeldtheorie angesprochen wird, auch noch hinreichend stark durch die Beschreibung der Isolierung von Transferrinen und durch die Substitutionsreaktionen anorganischer Komplexe mit weichen oder harten Liganden gefesselt wird.

Bei dieser Sachlage erhebt sich die Frage, ob der verhältnismäßig teure Band für den Einzelnen noch eine sinnvolle Investition darstellt. Es wäre unter diesem Gesichtspunkt vielleicht besser, ohne die Zielsetzung und den breiten Themenkreis, die ja von den Herausgebern für diese Serie gerade gewünscht werden, einzuschränken, die Einzelbände der Serie jeweils einem Grenzgebiet allein zu widmen. Gewisse Ansätze dieser Art sind ja auch im ersten Band zu erkennen, insofern als sich drei der neun Beiträge mit biochemischen Koordinationsverbindungen des Eisens befassen und die vier letzten Artikel dieses Bandes das in letzter Zeit des öfteren diskutierte Konzept der weichen und harten Säuren und Basen behandeln.

Im einzelnen enthält der erste Band einen Beitrag von C. K. JØRGENSEN mit dem Titel "Recent Progress in Ligand Field Theory". Das Kernstück dieses Beitrags ist ein kritischer Vergleich der verschiedenen bisher entwickelten Modelle für die Beschreibung von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle.

Der folgende Artikel von D. F. SHRIVER behandelt das Verhalten des Cyanid-Ions und das Phänomen der Bindungsisomerie dieses Liganden im Bereich der anorganischen Cyanoverbindungen.

Daran schließt sich die bereits erwähnte Gruppe von Artikeln aus dem Grenzgebiet biochemischer Koordinationsverbindungen des Eisens an. J. B. NEILANDS berichtet über biochemisch aktive Nicht-Prophyrinverbindungen des Eisens niedrigen Molekulargewichts. Struktur und Wirkungsweise solcher Verbindungen im Organismus werden im Lichte der bisherigen Erkenntnisse diskutiert.

B. B. BUCHANAN gibt einen Überblick über die Ferredoxine während R. E. FEENEY und ST. K. KOMATSU eine entsprechende Darstellung der Transferrine geben, die ausführlicher auf die Struktur der Metallkoordination eingeht.

Schließlich folgen die Beiträge, die dem Themenkreis des Symposiums über "Soft and Hard Acids and Bases" angehören, das im Jahr 1965 in Cologny (Genf) stattfand.

Neben einem Beitrag von ST. ÅHRLAND, dessen frühere (a)- und (b)-Klassifizierung der Akzeptoren im Rahmen der neuen Ergebnisse zusammenfassend dargestellt wird, findet man einen weiteren Beitrag von C. K. JØRGENSEN, der elektrische Polarisierbarkeit und Weichheit mit kleinen Energieunterschieden zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen vom Zentralatom bzw. Zentralatom und Liganden zu korrelieren versucht.

R. F. HUDSON diskutiert eine Anwendung des Konzepts der weichen und harten Säuren und Basen auf die Geschwindigkeiten von Substitutionsreaktionen. Dabei kommt er zu dem Ergebnis, daß dieses Konzept am besten bei anorganischen Systemen anwendbar ist, soweit es sich nicht um Ionen handelt, die eine Möglichkeit der Bindungsisomerie bieten.

Schließlich bemühen sich R. J. P. WILLIAMS und J. D. HALE in ihrem Beitrag um eine Klassifizierung von Donor- und Akzeptorionen bzw. -molekülen, wobei ihnen besonders thermodynamische Daten als experimentelle Grundlagen dienen. Ihre Betonung der Schwierigkeiten bei einer konsequenten Einteilung unter Berücksichtigung der Bezugzustände verdient besondere Anerkennung.

Über einheitliche, stilistische Ausführung, Aufbau und Darstellung dieses Bandes zu sprechen, erübrigt sich bei der offensichtlichen Heterogenität des Buches. Eine Herausgabe der folgenden Bände unter jeweils einem einheitlichen Untertitel wäre sehr zu begrüßen.

H. KELM

Erratum

Crystal, Molecular and Electronic Structure of 1,1-diaryl-2-halogenoethylenes

III. Semiempirical Calculations on the Crystal, Molecular and Electronic Structure of 2-bromo-1,1-diphenylprop-1-ene

GIAN LUIGI CASALONE, CARLA MARIANI, ANGELO MUGNOLI
and MASSIMO SIMONETTA

Theoret. chim. Acta (Berl.) 8, 228—235 (1967)

Received September 15, 1967

In Fig. 3, 4 and 5 the direction of the arrows must be reversed.

At page 232, fourth line from the bottom, read C2 instead of C1.

In Fig. 5 a read $\varphi_1 = 119^\circ$ instead of $\varphi_1 = 118^\circ$;

in Fig. 5 a and 5 b the C1 $\widehat{C}2$ Br angle is equal to 113° .