

Infra-Red Spectroscopy and Molecular Structure. An Outline of the Principles. Herausgeg. v. M. Davies. Elsevier Publishing Co., Amsterdam - London - New York 1963. 1. Aufl., XIII, 468 S., 171 Abb., 70 Tab., geb. DM 42.-.

Dieses Buch richtet sich an alle, welche die IR-Spektroskopie nicht nur als empirische „Fingerabdruckmethode“, sondern als theoretisch fundiertes Verfahren zur genaueren Untersuchung der Struktur und der Eigenschaften von Molekülen benutzen möchten. Dazu sind hier die theoretischen und methodischen Grundlagen, die Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen der verschiedenen Teilgebiete der IR-Spektroskopie von 13 Experten klar und übersichtlich dargelegt. Die physikalisch und chemisch wesentlichen Gedanken und Tatsachen sind dabei auch bei komplizierteren Sachverhalten so deutlich herausgearbeitet, daß auch der noch weniger Erfahrene eine klare Orientierung und einen guten Zugang zu dieser Disziplin findet. Hierzu trägt bei, daß sich die Verfasser auf wesentliche Beispiele beschränkt haben.

Dem einleitenden Abschnitt aus der Feder des Herausgebers folgen Kapitel über Instrumentelles und experimentelle Methoden (A. E. Martin), über Langwellen-IR-Spektroskopie im erst neuerdings erschlossenen Gebiet von 1 bis 200 cm⁻¹ (G. R. Wilkinson), über die IR-Spektren einfacher Moleküle (W. J. Jones), über die Berechnung von Kraftkonstanten (J. M. Mills) und über Raman-Spektren (J. C. Evans). Besonders hervorgehoben sei D. Hadzis Kapitel über das Zustandekommen der charakteristischen Gruppenfrequenzen. Weitere Abschnitte behandeln die IR-Spektren von Kristallen und Hochpolymeren (S. Krimm) sowie von anorganischen Verbindungen (E. A. V. Ebsworth). Das zweifellos immer wichtiger werdende Gebiet der IR-Intensitätsmessung und ihre Anwendung zur Polaritätsbestimmung erörtert J. Overend. Die Methodik der Dispersionsmessungen (u. a. die praktisch wichtige „attenuated total reflection“) schildert J. Fahrenfort. Das Buch schließt mit Kapiteln über Wasserstoffbrücken- und Lösungsmittelleffekte (H. E. Hallam) sowie über IR-Emissions-Spektren (W. C. Price). 800 Literaturhinweise ergänzen den Text.

Es ist dem Herausgeber gut gelungen, aus den Beiträgen der einzelnen Autoren ein weitgehend homogenes, in der Stoffwahl aktuelles Buch zu gestalten. Wegen seiner beachtlichen didaktischen Qualitäten sei es als „IR-Spektroskopie für Fortgeschrittene und solche, die es werden wollen“ allgemein empfohlen, denn es lehrt, spektroskopisch zu denken. Satz und Druck sind in ihrer Übersichtlichkeit vorbildlich.

W. Lüttke [NB 326]

Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.

Von K. Nakamoto. John Wiley & Sons, Inc., New York-London 1963. 1. Aufl., XII, 324 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. £ 2.12.0.

Seit langer Zeit fehlt ein Buch, daß die stark angewachsene Literatur über die Schwingungsspektren anorganischer Verbindungen zusammenfaßt und sowohl für die spektroskopische Praxis (z. B. Konstitutionsbestimmung) als auch für die molekulophysikalische Diskussion an Hand der Kraftkonstanten kritisch auswertet. Der Verfasser sucht diesem Bedürfnis zu entsprechen, die publizierten Daten den Normalschwingungen zuzuordnen und in ihrer Bedeutung für die Struktur der Moleküle und Ionen zu interpretieren. Von den drei Abschnitten des Buches behandelt der erste (63 S.) in verständlicher, aber sehr knapper Weise die Theorie der Spektren. Im zweiten Teil (69 S.) werden — ebenfalls recht knapp — Spektren einfacherer organischer Verbindungen, im ausführlichen dritten Teil (auf dem der Akzent des Buches liegt) die Daten anorganischer Komplexverbindungen erörtert. Fünf Anhänge (45 S.) bringen u. a. Tabellen der Punktgruppen, F- und G-Matrixelemente von Modellverbindungen und als Beispiel die vollständige Normalkoordinatenanalyse eines Ace-

tylacetons. Zahlreiche Tabellen, Abbildungen und Literaturhinweise ergänzen den Text.

Wegen des reichhaltigen, übersichtlich angeordneten Materials und der verständlichen Darstellung könnte man das Buch spektroskopisch interessierten Anorganikern und besonders Komplexchemikern durchaus empfehlen, wenn der Verfasser das Material (besonders in Teil II) mit größerer Kritik diskutiert hätte. Dazu wenige Beispiele: Entgegen den Angaben auf Seite 71 assoziieren Halogenwasserstoffe (von HF abgesehen) im kondensierten Zustand nicht, was daraus hervorgeht, daß die $\nu(XH)$ -Frequenz der flüssigen Halogenwasserstoffe nur 2 bis 3 % niedriger ist als die der gasförmigen. Daß in AgCN, AuCN (S. 73) „essentially covalent bonds“ vorliegen, geht aus dem Spektrum nicht hervor; die hohen CN-Frequenzen beweisen nur das Vorhandensein von Ag...CN...Ag...CN...Brücken. Ein freies UO₅⁺-Ion (S. 77) ist nach Ansicht neuerer Autoren nicht zu beobachten; stets sind Liganden in der Ebene senkrecht zur UO₂-Achse koordiniert. Für H₂Se und D₂Se (S. 83) werden Daten von 1938 angegeben, doch liegen neue Messungen (Palik, 1959) mit z.T. erheblich anderen Frequenzwerten vor. NT₃, PT₃, AsT₃ (S. 84) sind nicht gemessen, sondern nur berechnet worden. Die auf S. 102 angegebene C_{2v}-Struktur des N₂F₂ hat sich als unzutreffend erwiesen; es liegt hier cis-trans-Isomerie vor. Die Zahlwerte für CH₄ und CD₄ (S. 104) entsprechen nicht dem neuesten Stand. Die Daten von NH₄Cl (S. 104) sind nicht charakteristisch für das NH₄⁺-Ion, da ν_4 (1400 cm⁻¹) hier durch Fermi-Resonanz stark aufgespalten ist. In einer Neuauflage wären derartige Mängel leicht zu beheben; man würde zudem begrüßen, wenn der Verfasser stärker auf die Zusammenhänge zwischen Spektren und Strukturfragen (z.B. auf die Aussagen aus Kraftkonstanten über Bindungseigenschaften) einginge. Der Raum dazu ließe sich durch Weglassen oder Verkleinern der unnötig großen Abbildungen (z. B. S. 74, 94, 147, 170, 174, 200) unschwer gewinnen. Im Ganzen: für kritische Leser ein nützliches Buch, das übersichtlich gedruckt und gut ausgestattet ist.

W. Lüttke [NB 327]

Radiolysis of Hydrocarbons.

Herausgeg. v. A. V. Topchiev. Englische Ausgabe herausgeg. v. R. A. Holroyd. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1964. 1. Aufl., XII, 232 S., 69 Abb., 35 Tab., geb. DM 36.-.

In der Strahlenchemie der Kohlenwasserstoffe sind einige Reaktionen, beispielsweise die Crackung, von präparativem und technischem Interesse. Besondere Bedeutung haben jedoch reaktionskinetische Untersuchungen, die Aufschluß über die Reaktionen von Radikalen, über Energieübertragungsmechanismen und den Einfluß von Katalysatoren auf die Radiolyse geben. Topchievs Buch geht auf alle diese Probleme ein, soweit sie von 1957 bis 1961 am Institut für Petroleum-Forschung in der UdSSR bearbeitet worden sind. Das Buch enthält eine Menge experimentellen Materials und Theorien zur Strahlenchemie der Kohlenwasserstoffe. Es gibt somit einen vorzüglichen Überblick über den Stand der Strahlenchemie der Kohlenwasserstoffe, wie er 1961 in der UdSSR erreicht worden ist.

Die Strahlenchemie leidet und prosperiert allgemein durch den raschen Wechsel der theoretischen Anschauungen, die von den Fortschritten der Moleköl- und Strahlenphysik und den experimentellen Methoden abhängen. Man gewinnt aus Topchievs Buch den Eindruck, daß es der Ära der Energieübertragung besonders gewidmet ist. Das Phänomen der Energieübertragung wird an Hand von Elektronenspinresonanz-Messungen an bestrahlten festen Kohlenwasserstoffen demonstriert, die kleine Mengen eines Inhibitors enthalten, der — obgleich unbeweglich — die Radikalausbeute herabsetzt. Der Autor vertritt eine Theorie, wonach die Inhibition durch strahlungslose Übertragung erfolgt, bevor die elektronische Anregungsenergie in Schwingungsenergie

konvertiert werden kann. Ob man diese Theorie, die in klarer mathematischer Darstellung gegeben wird, fast universell auf alle Inhibierungseffekte — auch in flüssigen Systemen — anwenden darf, scheint wegen der Komplexität der strahlen-chemischen Reaktionen kaum gerechtfertigt. Die Energieübertragung von Oxydkatalysatoren auf adsorbierte Kohlenwasserstoff-Moleküle wird ebenfalls eingehend beschrieben und mathematisch formuliert. Ferner wird auf die Unterschiede der Energiedissipierung durch schnelle geladene Teilchen in Gasen und in kondensierten Stoffen hingewiesen. Beispielsweise wird das Prinzip der „kollektiven“ Anregung, das gegenwärtig die Theoriker der Strahlenchemie besonders beschäftigt, durch die Ausführungen auf Seite 113 vorweggenommen.

Abschließend sei gesagt, daß, der schnellen Entwicklung des Arbeitsgebietes entsprechend, ein Teil des gebotenen Materials bereits überholt sein dürfte, daß aber in Topchievs Buch Ideen zur Theorie der Strahlenchemie zu finden sind, über die der Fachmann unterrichtet sein sollte.

A. Henglein [NB 343]

Advances in Organic Chemistry: Methods and Results. Herausgeg. von R. A. Raphael, E. C. Taylor und H. Wynberg. Band 3. Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, New York-London 1963. 1. Aufl., 333 S., mehrere Abb. u. Tab., geb. £ 5.50.

Die nützliche Reihe der „Advances in Organic Chemistry“ kommt nun mit dem 3. Band heraus, in dem vier zusammenfassende Arbeiten enthalten sind. Der Beitrag von R. I. Reed über „Mass Spectrometry as a Structural Tool“ gibt auf 74 Seiten die wichtigsten Anwendungen der Massenspektrometrie zur Strukturaufklärung wieder. Die Literatur ist im wesentlichen nur bis 1959 berücksichtigt; seither sind gute Monographien über dieses Thema erschienen, die auch die rasche Entwicklung berücksichtigen. Allerdings muß sich der Rezensent als nicht völlig sachverständig erklären.

Die folgende Abhandlung von D. M. Brown über „Phosphorylation“ bietet auf 83 Seiten einen überraschend vollständigen Überblick. Eine Zusammenfassung in dieser vollständigen Art gab es wohl bisher nicht. Der kritische und zugleich umfassende Bericht ist gut lesbar und klar gegliedert. Freilich wird es dem Anfänger nicht ohne weiteres möglich sein, nach dem Studium des Artikels die für seinen Zweck geeignete Phosphorylierungsmethode herauszufinden, aber das liegt wohl in der Natur dieser komplizierten Materie.

Die folgenden Artikel von R. A. Boissonnas über Aminoschutzgruppen in der Peptidsynthese und von J. F. W. McOmie über „Protective Groups“ (31 bzw. 103 Seiten) behandeln Schutzgruppenprobleme, wobei Überschneidungen im wesentlichen vermieden worden sind. Von besonderem Interesse dürfte der Artikel von McOmie sein, der eine Fundgrube darstellt: es war eine ausgezeichnete Idee des Herausgebergremiums, einmal über alle Schutzgruppen zusammenfassend berichten zu lassen. Die Reihe, und insbesondere Band 3, wird in jeder chemischen Bibliothek vorhanden sein müssen.

F. Cramer [NB 356]

Colloidal Surfactants. Some Physicochemical Properties. Von K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi und T. Isomura. Physical Chemistry. A Series of Monographs, Band 12. Herausgeg. v. E. Hutchinson und P. van Rysselberghe. Academic Press, New York-London 1963. 1. Aufl., 310 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$ 11.50.

Dieses Werk ist im Rahmen einer Monographienreihe über Physikalische Chemie erschienen und enthält folgende vier Gliederungspunkte: I. Die Bildung von Micellen, II. Physikochemische Studien in wässrigen Lösungen nichtionischer grenzflächenaktiver Substanzen, III. Die Adsorption und IV. Monomolekulare Filme.

Ausführlich wird in Teil I und II auf die Micellbildung, die kritische Micellbildungskonzentration c_K und die verschiedenen die c_K beeinflussenden Faktoren (z. B. Konstitution der

grenzflächenaktiven Substanzen; Additive; Mischungen grenzflächenaktiver Substanzen) eingegangen. Eine besonders umfangreiche Literaturübersicht liegt dieser Abhandlung zugrunde. In Teil III werden neben den Grundlagen der Adsorptionsberechnung und der Beeinflussung der Adsorption an der Grenzfläche Lösung/Luft sowie Öl und Lösung/Festkörper einige spezielle Gebiete der Adsorption behandelt, und zwar die Adsorption an der Grenzfläche Lösung/Quecksilber sowie die Wechselwirkung zwischen grenzflächenaktiven Substanzen und hydrophoben oder hydrophilen Kolloiden. In Teil IV wird das Verhalten der Filme von grenzflächenaktiven Substanzen und Polymeren, besonders von synthetischen Polymeren, beschrieben.

K. Shinoda und einige seiner japanischen Kollegen haben es sich in diesem Buch mit Erfolg zur Aufgabe gemacht, unter Auswertung der neueren Literatur über die physikalisch-chemischen Eigenschaften grenzflächenaktiver Substanzen vor allem eine Übersicht über die Micellbildung und die Adsorption zu geben, unter besonderer Berücksichtigung japanischer Veröffentlichungen. Viele wichtige japanische Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet wurden in japanischer Sprache veröffentlicht und waren der Fachwelt in anderen Ländern daher nur schwer zugänglich.

P. Kurzendörfer [NB 340]

Fluorine Chemistry. Vol. III: Biological Effects of Organic Fluorides. Von H. C. Hodge, F. A. Smith und P. S. Chen [1]. Herausgeg. von J. H. Simons. Academic Press, New York-London 1963. 1. Aufl., XI, 240 S., 7 Abb., 34 Tab., geb. \$ 10.—.

Die Chemie organischer Fluorverbindungen hat sich seit 1945 rasch entwickelt. Organische Fluorverbindungen werden zunehmend als Lösungsmittel, Treibgase, Kunststoffe, Farbstoffe und Pharmazeutika verwendet. Seit der Entdeckung der extrem toxischen Eigenschaften des Fluoracetats sind die biologischen Eigenschaften organischer Fluorverbindungen in das Interessengebiet der Toxikologen und Biochemiker gerückt. Es war sehr zu begrüßen, daß die Autoren sich bemühten, die bis 1961 erschienenen etwa 1600 Publikationen kritisch zu sichten. Auf 54 Seiten werden biologische Eigenschaften des Fluoracetats, der Fluorphosphorsäure-Derivate, der aliphatischen Fluorverbindungen, die als Lösungsmittel oder Treibgase Verwendung finden können, sowie biologische Eigenschaften fluorsubstituierter pharmazeutischer Wirksubstanzen beschrieben.

Kritisch und zurückhaltend wird der Stoffwechsel des Fluoracetats diskutiert.

Der Einfluß organischer Fluorverbindungen auf Enzymsysteme sowie auf Mikroorganismen, Viren und Insekten wird gleichfalls erwähnt. 130 Seiten Tabellen schließen sich an. Die zahlreichen zu referierenden Publikationen erschweren jede Vollständigkeit. Es ist daher nicht verwunderlich, daß der Rezensent einige Arbeiten über Enzymhemmungen durch fluorsubstituierte Enzymsubstrate vermißt. Die Verfasser legten ihre Akzente mehr auf toxikologische Aspekte.

H. Machleidt [NB 349]

Fluorine Chemistry. Band V. Herausgeg. v. J. H. Simons. Academic Press, New York-London 1964. 1. Aufl., XV, 505 S., 89 Abb., 80 Tab., geb. \$ 16.50.

Von der Reihe „Fluorine Chemistry“, mit der 1950 begonnen wurde, liegen bisher die Bände I, II, III und V vor. Band IV ist in Vorbereitung.

Im ersten Kapitel des 1964 erschienenen Bandes V werden die Verbindungen des Fluors mit den anderen Elementen, einschließlich der Aktiniden, aber ohne die offenbar erst zu kurze Zeit bekannten Edelgasfluoride, behandelt. Mit diesem Überblick sind die entsprechenden zwölf Abschnitte des Bandes I und II stark gerafft wiederholt und im wesentlichen um präparative Ergebnisse aus den letzten zwei Jahrzehnten ergänzt worden. Im zweiten Kapitel sind physikalisch-chemische, vor

[1] Band II vgl. Angew. Chem. 69, 625 (1957).