

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 $\nu(\text{XH})$ -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 $\text{Ag}^+ \cdot \text{CN}^- \cdot \text{Ag}^+ \cdot \text{CN}^- \cdot \text{Brücken}$. Ein freies UO_5^+ -Ion (S. 77) ist nach Ansicht neuerer Autoren nicht zu beobachten; stets sind Liganden in der Ebene senkrecht zur UO_2 -Achse koordiniert. Für H_2Se und D_2Se (S. 83) werden Daten von 1938 angegeben, doch liegen neue Messungen (Palik, 1959) mit z.T. erheblich anderen Frequenzwerten vor. NT_3 , PT_3 , AsT_3 (S. 84) sind nicht gemessen, sondern nur berechnet worden. Die auf S. 102 angegebene C_{2v} -Struktur des N_2F_2 hat sich als unzutreffend erwiesen; es liegt hier cis-trans-Isomerie vor. Die Zahlwerte für CH_4 und CD_4 (S. 104) entsprechen nicht dem neuesten Stand. Die Daten von NH_4^+ (S. 104) sind nicht charakteristisch für das NH_4^+ -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