

Über die IR-Spektren von Pseudohalogenidkomplexen (Thio- und Isothiocyanat, Seleno- und Isoselenocyanat, Cyanat und Fulminat) berichten *R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen und W. N. Mills*. Einer ausführlichen Diskussion der Spektren in dem Bereich, in dem hauptsächlich Schwingungen innerhalb des einzelnen Liganden auftreten, folgen Abschnitte über die weniger untersuchten Metall-Ligand-Schwingungen sowie über die Spektren gemischter Komplexe. Alle Schwingungsfrequenzen werden auch unter dem Gesichtspunkt betrachtet, inwieweit sie es erlauben, die Koordination über die verschiedenen Enden der Ligandionen zu unterscheiden. [Infrared Spectra of Complexes of the Thiocyanate and Related Ions. *Coord. Chem. Rev.* 6, 407–445 (1971); 90 Zitate im Text, 13 Tabellen mit weiteren Zitaten]

[Rd 443 –H]

Die Elektronenspektren von Hexafluorokomplexen mit Metallen der ersten Übergangsreihe diskutieren *G. C. Allen und K. D. Warren*. Nach einem Abschnitt über die theoretischen Grundlagen der Interpretation, in dem die Autoren auch ausführlicher auf die Behandlung der Komplexe nach der LCAO-MO-Theorie eingehen, weisen sie auf die besondere Bedeutung der Diffusen Reflexionsspektroskopie für Untersuchungen auf diesem Gebiet hin. Nach Diskussion der einzelnen Spektren werden auch Vergleiche mit Hexachloroverbindungen sowie Komplexen mit Metallen der höheren Übergangsreihen angestellt. Abschnitte über optische Elektronegativitäten, Schwingungsstruktur und Jahn-Teller-Effekt beschließen die Übersicht. [The Electronic Spectra of the Hexafluoro Complexes of the First Transition Series. *Structure and Bonding* 9, 49–138 (1971); 137 Zitate]

[Rd 444 –H]

Die physikalische Chemie der Komplexe von Eisen(II) mit Liganden, die das Strukturelement $N=C-C=N$ enthalten, behandelt *P. Krumholz* in einer Übersicht. Magnetochemie, Elektronen- und Schwingungsspektren sowie Thermodynamik und Kinetik von Bildung und Zerfall dieser Komplexe werden besprochen. Der Bedeutung der „Rückbindung“ für das Verständnis der Eigenschaften dieser Verbindungsklasse ist ein besonderer Abschnitt gewidmet. [Iron(II) Diimine and Related Complexes. *Structure and Bonding* 9, 139–174 (1971); 233 Zitate]

[Rd 445 –H]

Ungewöhnliche elektrophile aromatische Substitutionen, die präparativ interessant sind, fassen *D. E. Pearson und C. A. Buehler* zusammen. Beispiele sind die Steigerung der *p*-Substitution bei der Bildung von aromatischen Ketonen, Sulfonsäuren, Alkylbenzolen, Nitrilanilinen und Nitroarenen aufgrund des Raumbedarfs von Substituent und Reagens sowie aufgrund thermodynamischer Steuerung bei Verbindungen mit *m*-dirigierenden Substituenten; ferner die Erhöhung der *o*-Substitution bei Phenolen, aromatischen Estern, Arylaminen, Aniliden, Alkylbenzolen und Benzoesäure durch Verknüpfung des Reagens mit dem Substituenten vor dem Eintritt in die *o*-Position. Die Steigerung der *m*-Substitution bei Anilin und dessen Derivaten, Alkylbenzolen, aromatischen Ketonen, substituierten Phenolen, Halogenarenen, Naphthalinsulfonsäuren und [2.2]Metacyclophanen wird meist durch Protonierung erreicht. [Un-

usual Electrophilic Aromatic Substitution in Synthesis. *Synthesis* 1971, 455–477; 73 Zitate]

[Rd 440 –M]

Über die Ermittlung des Elektronenwechselwirkungs-Parameters der Ligandenfeldtheorie berichtet *E. König*. Die Übersicht beschränkt sich auf die Auswertung spinerlaubter Banden in den theoretisch einfacher zu handhabenden Elektronenkonfigurationen d^2 , d^3 , d^7 und d^8 . Mehrere Anpassungsverfahren zwischen gemessenen Bandenmaxima und gesuchten Ligandenfeldparametern werden einander gegenübergestellt und Gründe für die Abweichungen der Ergebnisse voneinander diskutiert. Der wichtigste ist, daß die Bandenmaxima bei den hier betrachteten Übergängen zwischen verschiedenen Ligandenfeldkonfigurationen nicht dem Übergang zwischen den Minima der Potentialhyperflächen der beteiligten Zustände entsprechen. [The Nephelauxetic Effect. Calculation and Accuracy of the Inter-electronic Repulsion Parameters. I. Cubic High-Spin d^2 , d^3 , d^7 , and d^8 Systems. *Structure and Bonding* 9, 175–212 (1971); 64 Zitate]

[Rd 446 –H]

Die Berechnung von Schwingungsfrequenzen und Kraftkonstanten ohne Zuhilfenahme empirischer Daten (ab initio) behandelt eine Übersicht von *C. J. H. Schutte*. Nach einem Abriss der Grundvoraussetzungen für solche Berechnungen, worunter insbesondere die Born-Oppenheimer-Näherung (Unabhängigkeit von Elektronen- und Kernbewegung) allen derzeitigen Rechenverfahren gemeinsam ist, werden mehrere Methoden zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen zweiatomiger Moleküle besprochen, die sich durch die Einführung weiterer Näherungen an verschiedenen Stellen der Berechnung unterscheiden. Abschließend wird auf Berechnungen an mehratomigen Molekülen hingewiesen, bei denen gegebenenfalls Symmetriebetrachtungen die sonst erheblichen Rechenprobleme vereinfachen können. [The Ab-Initio Calculation of Molecular Vibrational Frequencies and Force Constants. *Structure and Bonding* 9, 213–263 (1971); 160 Zitate]

[Rd 447 –H]

Die Verwendung mit Radioisotopen markierter analytischer Reagentien in der organischen Chemie wird in einer bis Ende 1969 reichenden Übersicht von *G. Ayrey, D. Barnard und T. H. Houseman* behandelt. Die beschriebenen Beispiele erstrecken sich auf die quantitative und nahezu quantitative Reaktion eines markierten Reagens mit einer speziellen Gruppe des zu bestimmenden Moleküls. Nach einer Einführung in die analytischen Verfahren, u. a. Isotopenverdünnungsanalyse und Isotopenderivatanalyse, werden die markierten Reagentien selbst besprochen. Die Analysen von Hydroxy-, Carbonyl-, Carboxy-, Thiol- und Aminoverbindungen, Radikalen sowie Verbindungen mit Metall-Polymer-Bindungen dienen u. a. als Beispiele. [The Use of Radioisotopically Labeled Analytical Reagents in Organic Chemistry. *Chem. Rev.* 71, 371–393 (1971); 230 Zitate]

[Rd 449 –M]

Die Wechselwirkung von Protonen und Metall-Ionen mit Ribonucleinsäure, Desoxyribonucleinsäure und deren Basen-, Nucleosid- und Nucleotidkomponenten betrachten in einer Übersicht *R. M. Izatt, J. J. Christensen und J. H.*

Rytting. Die Literatur ist bis August 1970 erfaßt. Besonders berücksichtigt werden die Koordinationsstellen der Ionen, u. a. Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen sowie Ionen von Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Pb, Hg, U und der Lanthanoiden. Ferner sind die thermodynamischen Daten der Wechselwirkungen zusammengestellt. [Sites and Thermodynamic Quantities Associated with Proton and Metal Ion Interaction with Ribonucleic Acid, Deoxyribonucleic Acid, and their Constituent Bases, Nucleosides and Nucleotides. Chem. Rev. 71, 439–481 (1971); 229 Zitate]

[Rd 451 –M]

Isomerisierungsreaktionen von Metall- β -Diketon-Chelaten referieren J. J. Fortman und R. E. Sievers. Zuerst werden die denkbaren Reaktionsmechanismen diskutiert: intramolekulare Prozesse mit oder ohne Lösung von Bindungen im Übergangszustand sowie intermolekulare Prozesse mit primärer Dissoziation oder bimolekulare Verdrängungsprozesse. Dann werden Untersuchungen an Einzelverbindungen, vorzugsweise solchen der Koordinationszahl 6, besprochen. Da alle diese Reaktionen ziemlich rasch ablaufen, kommt als Meßmethode für die Kinetik dieser Pro-

zesse fast ausschließlich die NMR-Spektroskopie in Frage. [Optical and Geometrical Isomerization of β -Diketonate Complexes. Coord. Chem. Rev. 6, 331–375 (1971); 133 Zitate]

[Rd 441 –H]

Verfahren zur Berechnung der Stabilitätskonstanten von Metallkomplexen in Lösung werden von A. M. Bond einer kritischen Durchsicht unterzogen. Es werden Beispiele angeführt, wie aus demselben Satz von Meßdaten je nach Berechnungsverfahren erheblich verschiedene Stabilitätskonstanten erhalten werden können. Es gibt kein „bestes“ Rechenverfahren, das unbesehen auf jedes System angewendet werden kann, sondern es muß in jedem Fall kritisch zwischen verschiedenen Verfahren ausgewählt werden, wobei als erster Schritt eine graphische Analyse der Meßdaten stets von Nutzen ist. [Some Suggested Calculation Procedures and the Variation in Results Obtained from Different Calculation Methods for Evaluation of Concentration Stability Constants of Metal Ion Complexes in Aqueous Solution. Coord. Chem. Rev. 6, 377–405 (1971); 43 Zitate]

[Rd 442 –H]

LITERATUR

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8., völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften unter der Direktion von Margot Becke-Goehring. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.

System-Nr. 46: Zinn, Teil A.

Geschichtliches. Vorkommen. Hauptredakteur: Wolfgang Müller. 1971, VI, XIII, 451 S., mit 32 Abb., geb. DM 532.—.

Zinn gehört neben Gold, Silber und Kupfer zu den am frühesten vom Menschen benutzten Metallen. Das erste Kapitel der vorliegenden Lieferung, das sich auf 172 Seiten mit der Geschichte des Zinns befaßt, ist gleichzeitig eine Art Kulturgeschichte der letzten fünf Jahrtausende, aufgezeigt am Gebrauch dieses Metalls. So interessant dieser Lesestoff ist, scheint dem Rezensenten dieses Kapitel doch allzu sehr ausgeweitet zu sein, wenn etwa seitenlang die Herkunft des Namens des Elements untersucht wird und schließlich noch die Frage erörtert wird, ob der in einem Bericht des Geographen Strabo aus Amaseia im Pontus zitierte Publius Crassus der jüngere Sohn des Angehörigen des 1. Triumvirats sei, der unter Caesar im Jahre 57 v. Chr. Aquitanien unterwarf oder aber der im Jahre 97 v. Chr. in Spanien amtierende Prokonsul, von dem aber nicht bekannt ist, ob er „irgendwelche Forschungsreisen unternommen hat“. Damit sei nichts gegen die Darstellung der Geschichte des Zinns gesagt, die u. a. auch zahlreiche ausführliche Zitate aus antiken Quellen enthält, die nicht leicht zugänglich sind, sondern nur die Frage erhoben, ob diese

Ausführlichkeit in einem Handbuch der anorganischen Chemie, das im allgemeinen nur von Chemikern und Vertretern eng verwandter Naturwissenschaften in die Hand genommen wird, nicht mit einem zu hohen Preis bezahlt werden muß. Die Darstellung ist zweifelsohne für einen sehr viel größeren Leserkreis von Interesse. Der Rezensent möchte sich die Anregung erlauben, ob derartig ausführliche Darstellungen geschichtlicher Bezüge nicht in gesonderten Bänden publiziert und einem viel größeren Leserkreis angeboten werden könnten, so daß sich auch die Kosten auf wesentlich größere Absatzzahlen verteilen würden.

Im Anschluß an die Abschnitte Namen und Symbole, Zinn in den frühen Kulturen, Zinn in Ostasien, Indien, Afrika, Amerika und bei den Arabern folgen Abschnitte, die sich mit den Zinnerzen und ihrer Gewinnung und Weiterverarbeitung befassen. Ausführlich sind Verzinungsverfahren, insbesondere zur Herstellung von Weißblech, beschrieben. Gesondert behandelt sind die verschiedenen Gebiete, in denen sich die Entwicklung der Weißblechindustrie vollzogen hat, und zwar sowohl nach deutschen Landschaften als auch nach Ländern Europas und Amerikas geordnet. Als letzter Abschnitt des Kapitels „Geschichtliches“ sind eine Reihe von Zinnverbindungen beschrieben, die seit Jahrhunderten bekannt und im Gebrauch sind.

Der zweite Teil umfaßt die Kapitel Geochemie des Zinns sowie die Kapitel Mineralien und Nutzbare Lagerstätten. Das Kapitel Kosmochemie gibt Auskunft über die kosmische Häufigkeit und die Vorkommen im Sonnenspektrum, in den Sternspektren und in Meteoriten. Die Aktualität des Materials kommt in einem kurzen Abschnitt über Zinngehalte der Mondgesteine zum Ausdruck, für den wie für den ganzen Band die Literatur bis in das Jahr 1970 aus-

[1] Vgl. Angew. Chem. 75, 110 (1963).