

Inorganic Vibrational Spectroscopy. Bd. I. Von *L. H. Jones*. Marcel Dekker, Inc., New York 1971. 1. Aufl., VIII, 218 S., zahlr. Tab., geb. \$ 22.50.

Das vorliegende Buch ist in seinem Inhalt wesentlich enger gefaßt als der Titel erwarten läßt. Es beschränkt sich auf die Auswertung der Grundschwingungen solcher anorganischer Moleküle und komplexer Anionen, bei denen die experimentellen Grundlagen eine vollständige Berechnung von Kraftkonstanten ermöglichen. Neben zwei- und dreiatomigen Molekülen werden einige Halogenide vom Typ $X\text{Hal}_n$ sowie einkernige Cyano- und Carbonylkomplexe hoher Symmetrie behandelt, wobei der Autor auf eigene Beiträge zu den Spektren und Kraftkonstanten dieser Verbindungen zurückgreifen kann. Zusätzliche Meßgrößen wie Isotopenfrequenzverschiebungen und Corioliskraft-Effekte werden zur Festlegung definierter Kraftkonstanten berücksichtigt. Ferner werden Möglichkeiten zur Korrektur von Anharmonizitäten und deren Auswirkung auf die berechneten Kraftkonstanten gezeigt. Der Autor legt den Kraftkonstanten in der Regel das allgemeine Valenzkraftfeld zugrunde, zieht aber in einigen Fällen auch ein modifiziertes Urey-Bradley-Feld heran. Es werden einige Ansätze zur Interpretation der Kraftkonstanten gemacht, speziell auch der Wechselwirkungskonstanten, ohne daß aber schon verallgemeinerungsfähige Schlußfolgerungen möglich sind.

Zur Einführung in den speziellen Teil gibt der Autor einen kurzen Einblick in die Theorie der Molekülschwingungen, wobei er den Energiansatz für harmonische und anharmonische Schwingungen, G- und F-Matrizen, innere Koordinaten, Symmetriekoordinaten, Redundanzbeziehungen und Potentialfelder behandelt. Dieser Teil des Buches kann zusammen mit den Ausführungsbeispielen und Tabellen des Anhangs dem fortgeschrittenen Studierenden die Orientierung in den Begriffen und Ansätzen der Normalkoordinatenrechnung ermöglichen. Insgesamt wird aber das Buch wegen der eingangs erwähnten stofflichen Beschränkung mehr für schwingungsspektroskopisch tätige Arbeitskreise zur Vermittlung spezieller Ergebnisse und Literaturangaben nützlich sein.

H. J. Becher [NB 100]

Carbene Chemistry. Von *W. Kirmse*. Academic Press, New York-London 1971. 2. Aufl., XI, 615 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$ 33.—.

Zu den heuristischen Prinzipien der an stimulierenden Ideen gewiß nicht armen Organischen Chemie in den letzten Dezennien gehört das Anfang der fünfziger Jahre inaugurierte Carben-Konzept, das sich rasch zu einem klassischen Arbeitsgebiet mauserte. Das 1964 erstmals aufgelegte Buch von *Kirmse* gab einen ersten umfassenden Überblick und wurde schnell das einschlägige, viel zitierte Sachbuch; es bildete zugleich den Auftakt zu einer von *A. T. Blomquist* (inzwischen mit *H. Wasserman*) herausgegebenen, verdienstvollen Serie organisch-chemischer Monographien, die nunmehr 23 Bände umfaßt. Die stürmische Weiterentwicklung der Carben-Chemie, die sich in der inzwischen verdreifachten Zahl einschlägiger Publikationen eindrucksvoll spiegelt, ist eine Folge sicher nicht nur der Fülle mechanistischer Fragestellungen und präparativer Möglichkeiten, sondern – nach gewiß zutreffender

Meinung des Autors – vor allem der emotionellen Strahlkraft des Konzepts vom zweibindigen Kohlenstoff. Die nun vorgelegte 2. Auflage ist bei gleicher äußerer Aufmachung ein fast vollständig neu geschriebenes Buch mit der doppelten Seitenzahl der 1. Auflage und 2500 bis 1970 reichenden Literaturzitaten.

Um den umfangreichen Stoff in seinen vielfältigen Aspekten zusammenhängend darzustellen, hat *Kirmse* das Buch – nach Meinung des Rezessenten recht geschickt – in zwei Hauptteile gegliedert, deren erster (unter dem Titel Methylen-Transfer-Reaktionen) in den vier Kapiteln Einleitung, photochemische und thermische Methylen-Transfer-Reaktionen, metallorganische Methylen-Transfer-Agentien und baseninduzierte α -Eliminierungen den Schwerpunkt auf die Bildungsweisen von Carbenen und Carbenoiden legt, während der zweite Teil ihre Struktur und Reaktivität behandelt und in folgende acht Kapitel unterteilt ist: Strukturtheorie der Carbene (verfaßt von *J. F. Harrison*), Spektren der Carbene, Reaktionen mit C—H-Bindungen, Additionen an Alkene, Additionen an Alkine, Additionen an Aromaten, Reaktionen unter Beteiligung von Heteroatomen und Umlagerungen. In einem weiteren, von *P. P. Gaspar* und *B. J. Herold* geschriebenen Kapitel werden Silicium-, Germanium- und Zinn-Strukturanaloga von Carbenen abgehandelt (gegen die gebräuchlichere Bezeichnung „Carbenanaloge“ erheben die Autoren didaktische Bedenken).

Das Buch ist flüssig, klar und knapp geschrieben und vermittelt einen umfassenden Überblick. Manche Aussassungen und persönliche Akzentsetzungen sind wohl angesichts der Stofffülle unvermeidbar und wegen der reichlich zitierten Originalliteratur unwesentlich. Register und zahlreiche Querverweise im Text erhöhen den Wert des Buches als Nachschlagewerk. Alles in allem: Die 2. Auflage wird die Rolle der 1. Auflage als kompetentes Buch der Carben-Chemie fortführen; sie darf weder in chemischen Bibliotheken noch im Bücherschrank einschlägig interessierter Wissenschaftler fehlen.

Gert Köbrich [NB 103]

Analyse von Tensiden. Von *H. König*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1971. 1. Aufl., VII, 239 S., 125 Abb., geh. DM 58.—.

Seit dem Erscheinen des „Hummel“ sind schon wieder 10 Jahre vergangen. Der Praktiker sah daher dem Werk von *König* mit einigen Erwartungen entgegen, die aber enttäuscht wurden. Trotzdem mag das Buch den neu hinzukommenden Kollegen, die sich auf diesem Arbeitsgebiet orientieren wollen, eine willkommene Hilfe sein. Der Stoff ist so gegliedert, daß nacheinander die anionaktiven, amphoteren, nichtionogenen und kationaktiven Tenside behandelt werden. Bei jeder Tensidklasse werden zunächst die Trennmethoden und dann die Identifizierungsmöglichkeiten besprochen. Die Abschnitte über die Ionenaustauschmethoden und die ausführliche Darstellung der Papier- und Dünnschichtchromatographie ersparen das mühsame Suchen in der breit gestreuten Literatur. Es schließt sich ein Kapitel über Methoden zur quantitativen Bestimmung der Tenside an.

Was die Identifizierung der getrennten Individuen betrifft, so gewinnt der Rezensent den Eindruck, daß die Kapitel über die IR-Spektrometrie keine wesentlichen Fortschritte gegenüber denen im „Hummel“ bringen. Die Spektren zeigen übrigens, daß der Autor noch nicht über eine optimale IR-Präparationstechnik (z. B. Verpressen der Substanzen zwischen zwei Steinsalzplättchen) verfügt. Die Kernresonanzspektrometrie bringt gegenüber der IR-Spektrometrie, deren Aussagen schneller und billiger zu erhalten sind, kaum Vorteile (Ausnahme: Äthylenoxid-Propylenoxid-Mischkondensate).

Im quantitativen Teil nehmen eigene Arbeiten des Autors über die Untersuchung der Sulfobernsteinsäurehalbester einen breiten Raum ein. Der Praktiker vermißt dafür Anleitungen für die Untersuchung von Äthersulfaten der Fettalkohole und Alkylphenole, Tenside von vergleichsweise größerer Bedeutung.

Zum Schluß noch zur Richtigstellung: Es ist dem Autor offenbar entgangen, daß der von ihm vorgeschlagene „umfassende Trennungsgang“ (S. 43 ff.) daran scheitern muß, daß man Fettalkohole und deren Oxäthylate nicht in Gegenwart sulfonierter Tenside ausäthern kann. Eine Unge nauigkeit im Text: Normalerweise bezeichnet man beim Ionenaustausch den Durchlauf als Filtrat, nicht als Eluat. Verwirrend ist, daß die Begriffe Eluat und Eluieren gelegentlich auch im üblichen Sinne angewendet werden.

Reinhold Wickbold [NB 119]

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 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. 8., völlig neu bearb. Aufl.

System-Nr. 61: *Silber, Teil A 3.* Chemisches Verhalten. Nachweis und Bestimmung. Toxicität. Kolloides Silber. Hauptredakteur: Karl-Christian Buschbeck. 1971. VI, X, 224 S., 14 Abb., Balacron DM 281.—.

Während sich die beiden ersten Lieferungen des Teils A^[1] mit dem Geschichtlichen, der Geochemie und dem Vorkommen sowie der Darstellung und den physikalischen Eigenschaften des Silbers befaßten, behandelt die vorliegende Lieferung das chemische Verhalten des Metalls und seiner Ionen, ihren Nachweis und ihre Bestimmung. Ein kurzes Kapitel ist der Toxicität des Metalls und seiner Verbindungen sowie der Behandlung akuter Silbervergiftungen gewidmet. Mit 41 Seiten recht umfangreich ist das abschließende Kapitel über kolloides Silber, dessen wichtigster Abschnitt die Hydrosole beschreibt. Wenig umfangreich sind die Angaben über Organosole, Aerosole, Kristallsole, Vitreosole und Silberspiegel.

Eine besondere Bedeutung für die Verarbeitung von metallischem Silber haben Verzunderungerscheinungen, die beim Kontakt mit Halogenen und Chalkogenen auftreten. In diesem Kapitel hätte man einen Abschnitt mit zusammenfassenden Angaben über die Beseitigung von Verzunderungen erwartet. Auch das Verhalten von Silber gegenüber den anderen Elementen und ihren Verbindungen sowie gegenüber weniger gut definierten Stoffen wie „Freiluft“, „Küchenatmosphäre“, „Laboratoriumsatmosphäre“ oder Nahrungs- und Genußmitteln (z. B. Kaffee, Tee, Most, Wein usw.) wurde entsprechend der vielseitigen Verwendung des Silbers sehr eingehend untersucht. Erstaunlich ist, daß beispielsweise ein 1955er Oberingelheimer

Weißwein in 7 Tagen 30 mg/m² Silber auflöste, beruhigend, daß die Qualität des Weins dabei nicht beeinträchtigt wurde! Zudem ist Silber sowohl als Metall wie auch in Form des Ions praktisch ungiftig. Dem Gebrauch von Silberpokalen steht also nichts im Wege. Erst große Mengen von Silberverbindungen oral aufgenommen, wirken giftig. Eine größere Toxicität weisen dagegen eine Reihe spezieller Silberverbindungen, insbesondere Komplexverbindungen auf, unter ihnen auch das beim Fixiervorgang in der Photographie entstehende Natrium-dithiosulfato-argentat.

In den Abschnitten über das Verhalten des Ag⁺- und Ag²⁺-Ions fallen die zahlreichen neuen Arbeiten auf, die sich mit dem letzteren beschäftigen. Sehr gut gelungen und in ihrer Art beibehalten werden sollte die Anlage des Kapitels „Nachweis und Bestimmung“. Zu wünschen wäre lediglich, daß die Literatur zur Übersicht über die empfindlichsten Silberreaktionen (S. 107) nicht summarisch, sondern im einzelnen angegeben wäre.

Für den Band A 3 wurde die Literatur bis 1969, in Einzelfällen darüber hinaus ausgewertet. Der Inhalt wird sowohl das Interesse des Chemikers und Physikers als sicherlich auch der silberverarbeitenden Industrie finden.

System-Nr. 61: *Silber, Teil B 2.* Verbindungen mit Brom, Jod und Astat. Hauptredakteur: Rudolf Keim. 1972. VI, XVIII, 481 S., 118 Abb. Balacron DM 578.—.

Die zweite Lieferung des Teils B schließt die Behandlung der Silberhalogenide ab, die mit den Silberfluoriden und besonders dem Silberchlorid auch den größten Teil der ersten Lieferung^[2] ausmachten. Obwohl das System Silber-Brom sehr arm an Verbindungen ist – man kennt lediglich AgBr und Ag_mBr_n^{(m-n)+}, während früher postulierte Ag₂Br und AgBr₂ nicht existieren –, nimmt seine Behandlung doch 185 Seiten ein. Grund für die schier zahllosen Untersuchungen sind die Bedeutung des Silberbromids für den photographischen Prozeß. Wie an den vielen zitierten Literaturstellen neuesten Datums zu erkennen ist, sind trotzdem nicht alle Fragen gelöst, die mit dem Einfluß des Lichts zusammenhängen. Breiten Raum nimmt die Beschreibung struktureller und kristallographischer Eigenschaften ein, da Kristallbaufehler für die photographische Empfindlichkeit eine ausschlaggebende Rolle spielen.

Auch im System Silber-Jod konnte bislang als einzige Verbindung AgJ einwandfrei nachgewiesen werden. Dieses existiert jedoch bei Normaldruck in drei Modifikationen. Außerdem sind drei Hochdruckmodifikationen bekannt. Wie im Falle von AgBr sind die kristallographischen Eigenschaften von großer Bedeutung für die Verwendung in der Photographie und deshalb sehr eingehend untersucht. Die Hochtemperaturform des AgJ besitzt gute elektrolytische Leitfähigkeit. Sie wird als fester Elektrolyt benutzt.

Abweichend vom Gmelin-System werden in der vorliegenden Lieferung die Alkali- und Erdalkalidoppelverbindungen mit gemeinsamem Anion, wie z. B. KAg₄J₅, jeweils im Anschluß an die entsprechende einfache Silberverbindung beschrieben.

Wiederum der technischen Bedeutung ist auch die intensive Untersuchung kolloiden Silberjodids zuzuschreiben, das als Aerosol und Hydrosol Anwendung findet. AgJ-Hydrosole sind darüber hinaus als Modellsubstanzen für

[1] Vgl. Angew. Chem. 83, 182 (1971).

[2] Vgl. Angew. Chem. 84, 72 (1972).