

Ausdruck für die kinetische Gleichung zu erhalten, und dies auch bei gebrochenen Reaktionsordnungen und bei katalysierten Reaktionen. Die Entwicklung von Reaktionsmechanismen aus der so erhaltenen Gleichung wird diskutiert.

Im Anschluß an die eigentliche kinetische Analyse folgt ein Kapitel über den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeitskonstante. Die Arrhenius-Gleichung wird der Eyring-Gleichung gegenübergestellt und anhand der Theorie des Übergangszustands diskutiert. In weiteren Kapiteln werden der Einfluß des Drucks, des Lösungsmittels (mit dem Schwergewicht auf den empirischen Polaritäts-skalen) und von Substituenten behandelt. Im Anhang wird schließlich auf lineare Freie-Enthalpie-Beziehungen und die Exner-Analyse zur Ermittlung isokinetischer Beziehungen eingegangen.

Das Buch ist sowohl für den fortgeschrittenen Studenten als auch für den erfahrenen Praktiker wertvoll, da es zum einen eine Zusammenfassung kinetischer Methoden bietet und zum anderen eine Fülle nützlicher Details liefert und diese systematisiert. Die mathematischen Zusammenhänge bei den kinetischen Ansätzen sind klar und übersichtlich formuliert. Als Beispiel sei die Ableitung des Bodenstein-Prinzips genannt. Etwas zu knapp ist vielleicht die Auswirkung von Meßfehlern auf die Ergebnisse von kinetischen Messungen behandelt worden; dies hätte jedoch vielleicht den Rahmen des Buchs gesprengt. Auch künftig wird man noch zum Entschlüsseln komplexer Reaktionen auf Intuition angewiesen sein. Es ist den Autoren aber gelungen, die kinetische Methode für die praktische Anwendung weitgehend zu systematisieren. Das Buch ist also eine Bereicherung für jeden, der sich mit Reaktionsmechanismen beschäftigt.

Heinz Langhals [NB 585]

Advances in Chemical Physics. Band 50. **Dynamics of the Excited State.** Von K. P. Lawley. John Wiley & Sons, Chichester 1982. VII, 667 S., geb. £ 35.90.

Die Reihe "Advances in Chemical Physics" hat sich zur Aufgabe gemacht, dem Leser einen Zugang auch zu solchen Teilgebieten der Chemischen Physik zu ermöglichen, auf denen er nicht selbst arbeitet, die für ihn aber interessant sind. Angesichts der raschen Entwicklung auf vielen Gebieten und der Fülle von Original-Veröffentlichungen besteht für Übersichtsartikel von Experten ein großer Bedarf. Der vorliegende Band erfüllt – wie die Serie im großen und ganzen überhaupt – diese Aufgabe in vorbildlicher Weise.

Die Laser-Spektroskopie hat der experimentellen Untersuchung angeregter Molekülzustände in den letzten Jahren neue Möglichkeiten eröffnet. Parallel dazu wurden neue theoretische Modelle entwickelt. Die im vorliegenden Band zusammengefaßten neun Berichte über wichtige Teilgebiete belegen eindrucksvoll die experimentellen und theoretischen Fortschritte besonders beim Studium angeregter Zustände kleiner Moleküle und bei der Wechselwirkung solcher angeregter Moleküle untereinander und mit dem Strahlungsfeld.

M. A. A. Clyne und I. S. McDermid berichten über die Laser-induzierte Fluoreszenz als Methode zur Untersuchung elektronisch angeregter Zustände kleiner Moleküle. Mit abstimmbaren schmalbandigen Farbstoff-Lasern hat man viel über dynamische und spektroskopische Eigenschaften kleiner Moleküle und Radikale gelernt, die in schmale, definierte Zustände angeregt wurden. Auch die experimentelle Technik wird ausführlich beschrieben. Ebenso groß ist der Fortschritt auf dem Gebiet der Multi-

phononen-Anregung mit Infrarot-Quanten. D. S. King berichtet über Beeinflußbarkeit chemischer Reaktionen, Moleküldynamik, Energieübertragung und Verteilung der Anregungsenergie auf die Produkte nach Infrarot-Vielquanten-Anregung.

Laser-Prädissoziation und Autoionisierung durch Photonen, die als Katalysator wirken, ist Gegenstand des Beitrags von A. M. F. Lau. S. R. Leone diskutiert die Ergebnisse der Einphoton-Ionisierung bzw. Dissoziation von Molekülen. Die Verteilung der Endzustände, die Dissoziationszeiten, die Fluoreszenzpolarisation und die Winkelverteilung der Produkte ermöglichen eine detaillierte Einsicht in Elementarprozesse der Photochemie. Angeregte Metall-Atome können ihre Energie im Stoß auf molekulare Gase übertragen. W. H. Breckenridge und H. Umemoto berichten über dieses für den Laser-Betrieb wichtige Gebiet. Energieaustausch zwischen elektronischer und Schwingungsanregung ist der Inhalt des Beitrages von I. V. Hertel. Messung von Wirkungsquerschnitten, Winkelverteilungen und Polarisation werden besprochen.

Ausschließlich oder überwiegend theoretische Methoden und Ergebnisse behandeln M. Quack (Reaktionsdynamik und Statistische Mechanik der Erzeugung höherer angeregter Zustände durch Infrarot-Licht hoher Intensität), D. M. Hirst (Berechnung der Potentialflächen von angeregten Zuständen) sowie T. A. Brunner und D. Pritchard (mathematische Relationen – sogenannte *fitting laws* – zur Behandlung von Rotations-unelastischen Stößen).

Insgesamt ermöglicht dieses Buch einen Einblick in die grundlegenden Konzeptionen und in die letzten Erkenntnisse auf einigen Gebieten der Molekülpysik, die in den letzten Jahren – durch den Laser bedingt – besondere Fortschritte zu verzeichnen haben. Die einzelnen Beiträge sind gut geschrieben, führen rasch und verständlich in die Thematik ein und verarbeiten eine immense Fülle von Literaturzitaten. – Für den Molekülpysiker und den Physikochemiker sind solche Bücher von kaum zu überschätzendem Wert. Die Ausstattung ist ausgezeichnet, der Preis angemessen.

H. C. Wolf [NB 582]

Electrons in Chemical Reactions; First Principles. Von L. Salem. Wiley-Interscience, Chichester 1982. XII, 260 S., geb. £ 27.25.

All jene, die in den vergangenen Jahren mit Interesse und Profit die zahlreichen, originellen und grundlegenden Veröffentlichungen Lionel Salems gelesen und verfolgt haben, werden vermutlich mit Bedauern und ungläubig davon Kenntnis nehmen, daß er der Chemie den Rücken gekehrt hat, um sich in Zukunft dem Bankwesen zu widmen. Das vorliegende Werk ist somit – wenn nicht nochmals eine Kehrtwendung erfolgt – eine Art Abschiedsgeschenk an die Kollegen und eine Zusammenfassung des Standes der Kenntnisse über die Elektronentheorie chemischer Reaktionen, wie sie sich aus dem Blickwinkel eines Forschers ergibt, der befruchtend zu diesem Thema beigetragen hat.

Der Text ist von hoher Warte geschrieben und setzt beim Leser ein gerütteltes Maß an theoretisch-chemischen Kenntnissen voraus, zumindest soviel, daß er die zahlreichen, fast impressionistisch skizzierten Formulierungen in ihrer exakten Bedeutung zu erkennen und zu kompletteren vermag. Auf gar keinen Fall handelt es sich um eine Einführung auf elementarer Stufe, wie dies der Untertitel „First Principles“ suggeriert.

Auswahl und Behandlung der einzelnen Themen (Energie-Hyperflächen; elektronische Struktur reaktiver Moleküle und Zwischenprodukte; Orbital- und Zustandssymmetrien; Reaktionswege; die Rolle des Elektronen-Spins;

Lösungsmittel-Effekte) sind deutlich durch die Vorliebe und den Stil eines Autors geprägt, der die Lösung sich stellender Probleme mit einem theoretisch-chemischen „catch-as-catch-can“-Verfahren erarbeitet, welches sich von der Verwendung naiver Resonanz-Betrachtungen bis zur Verwendung quantenchemischer Methoden beträchtlicher „Sophistication“ erstreckt. Das Ergebnis ist ein teilweise unausgeglichener, aber anspruchsvoller Text, der stets anregend und lesenswert ist, aber auch hier und da zum Widerspruch herausfordert. Dazu kommt, daß die enge Anlehnung des Inhalts an die eigenen Interessen und Arbeiten des Autors notwendig zu Lücken führen mußte, welche der eine oder andere Leser bedauern wird. Einige triviale Zeichen- und Druckfehler, z. B. die falschen Quadricyclan- und Benzvalen-Formeln auf S. 113 bzw. 122 sollten wohl kaum zu Mißverständnissen führen.

Gesamthaft gesehen handelt es sich um ein – auch in seinen Widersprüchen – äußerst anregendes Werk, das gerade wegen seiner sehr persönlichen Färbung dazu geeignet ist, sowohl als „mise au point“ als auch als Grundlage und Informationsquelle für Doktoranden-Seminare oder Diskussionen auf etwas höherer Ebene zu dienen.

Edgar Heilbronner [NB 589]

Macrocyclic Polyether Syntheses. Von G. W. Gokel und S. H. Korzeniowski. Springer-Verlag, Berlin 1982. XVIII, 410 S., geb. DM 238.00.

Die Chemie der makrocyclischen Polyether (Kronenether) und ihrer Heteroanaloga hat im Laufe ihrer 15jährigen Geschichte eine rasante Entwicklung erfahren. Dies drückt sich auch in der Zahl bisher synthetisierter Kronenverbindungen aus. Ob der eine oder andere Makrocyclus bereits existiert oder ob ein bestimmtes Strukturelement als Kronenetherbestandteil schon verwendet wurde, ist daher zu einer Frage geworden, bei der selbst Experten ins Wanken geraten. Das vorliegende Buch wird solche Unsicherheiten künftig beseitigen.

Mit 2369 Formelbildern, die in 86 Tabellen untergebracht sind (Angaben über Ringgröße, Schmelzpunkt und Ausbeute der verschiedenen Liganden), stellt das Buch an Umfang alle älteren Kronenether-Monographien weit in den Schatten. Bei der Aufzählung der Synthesemethoden beschränken sich die Autoren allerdings nur auf das Wichtigste, d. h. eine kurze Darstellung der Prinzipien zu Beginn der jeweiligen Kapitel (3–8); weitere Information bieten die insgesamt 750 Literaturstellen. Ein Methodenregister hätte zusätzlich einen guten Dienst erwiesen.

Dem Templateffekt wird das ganze Kapitel 2 gewidmet. Dieser ist sicher ein hilfreicher methodischer Trick zur Ausbeutesteigerung bei der Synthese einfacher Kronenether, er spielt jedoch bei komplexeren Ligandsystemen nur eine untergeordnete Rolle. Hier wäre Platzersparnis möglich gewesen, die man für etwas ausführlichere Beschreibung allgemeiner Synthesestrategien hätte verwenden können.

In Kapitel 1 wird unter besonderer Berücksichtigung von Nomenklaturfragen eine Einführung in die Bauprinzipien der verschiedenen Typen von Kronenverbindungen gegeben. Der Abschnitt 1.4., der die Oxiran-Oligomerisation behandelt, scheint allerdings fehl am Platz und wäre unter „Templat-Katalyse“ (Kap. 2) besser aufgehoben; Abschnitt 1.5. (Polyazamakrocyclen) hätte man zweckmäßiger in 1.3.2. (Azakronen) behandeln sollen, um der vorher erzielten Begriffspräzisierung nicht entgegenzusteuern.

Den Löwenanteil an Information bringen zweifellos die Kapitel 3–8. Kapitel 3: Synthese von Sauerstoffmakrocyclen (einfache und arenhaltige Kronenether mit bis zu 81

Ringgliedern, Lariatether und polytopic Ligandsysteme); Kapitel 4: Synthese von Azakronen (auch heteroarenthalte und Chromoionophore, jedoch ohne das große Gebiet der Übergangsmetallionen-komplexierenden Liganden vom Schiffbase-Typ sowie derer mit Porphingerüst); Kapitel 5: Kronenetherester und makrocyclische Polyetherlactone. Dieses Kapitel bringt mehr als der Titel ankündigt: Neben den erwähnten Estern auch Thioester sowie zahlreiche Kronenetheramide und Harnstoffderivate. Ein Titel „Kronenetherester und makrocyclische Polyetherlactame“ gäbe den Inhalt dieses Kapitels besser wieder. Kapitel 6: Verschiedene Makrocyclen (z. B. mit anderen Heteroatomen als Sauerstoff und Stickstoff, acetalische und Polymer-gebundene Kronenverbindungen); Kapitel 7: Offenkettige Kronenetheräquivalente (lineare und verzweigte Podanden mit bis zu 88 Kettengliedern und speziellen Donor-Endgruppen, Octopus-Moleküle, synthetische Ionomphore); Kapitel 8: Cryptanden und verwandte polycyclische Systeme (einschließlich der lipophilen und großblumigen Bi- und Oligocyclen mit N- und C-Brückenkopfatomen, Polymer-fixierte Cryptanden, Sphäranden). Rückgrat dieser Kapitel sind die umfangreichen Tabellen, die im übrigen auch wegen ihrer Übersichtlichkeit und tadellosen zeichnerischen Präsentation bestechen. An schwierigen Stellen werden zusätzliche Hilfen durch Legenden und Fußnoten angeboten. Vielleicht hätte man die Reihenfolge von Kapitel 7 und 8 vertauschen sollen – erst Polycyclen, dann offenkettige Verbindungen.

Wer an einer Bestandsaufnahme aller bekannten Kronenverbindungen interessiert ist oder ein Lexikon der gebräuchlichen Synthesemethoden für Neutralliganden sucht, ist mit dem Erwerb des Buches gut beraten. Man sollte allerdings keine Hoffnungen hegen, auch nur andeutungsweise über die Komplexierungseigenschaften der Liganden informiert zu werden, denn dafür ist das Buch absolut ungeeignet; zu diesem Thema gibt es zahlreiche andere Monographien, für die das vorliegende Buch eine willkommene Ergänzung ist und etliches an lästiger Literatursuche erspart. Der Interessierte wird den Wert dieser Fundgrube für Kronenetherbauelemente und sonstige Strukturdetails rasch erkennen, wenn er sie als Ausgangspunkt für neue Syntheseideen nutzt. Das Buch sollte daher in keiner Bibliothek fehlen, selbst wenn der sehr hohe Preis zunächst abschrecken mag.

Edwin Weber [NB 575]

Neuerscheinungen

Die im folgenden angezeigten Bücher sind der Redaktion zugesandt worden. Nur für einen Teil dieser Werke können Rezensionen erscheinen, da die Seitenzahl, die dafür zur Verfügung steht, begrenzt ist. Alle aufgeführten Werke können über W & P Buchversand für Wissenschaft und Praxis, Boschstraße 12, D-6940 Weinheim, bezogen werden. Tel. (06201) 606-0, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328.

Nitrat - Nitrit - Nitrosamine in Gewässern. Mitteilung III der Kommission für Wasserforschung in Verbindung mit der Kommission zur Prüfung von Lebensmittelzusatz- und Inhaltsstoffen. Herausgegeben von der Deutschen Forschungsgemeinschaft. acta humaniora der Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1982. 240 S., Paperback, DM 70.00. – ISBN 3-527-27305-0