

Ions in Solution: Basic Principles of Chemical Interactions.

Von J. Burgess. Ellis Horwood, Chichester/Halsted Press, New York 1988. 191 S., geb. £ 15.95. – ISBN 0-7458-0172-2/0-470-21059-1

Nach der umfassenden Monographie „Metal Ions in Solution“ (Ellis Horwood, Chichester 1978, 480 S.) erscheint nun vom gleichen Autor eine gekürzte, dem Inhalt nach gleichwohl erweiterte und aktualisierte Fassung zum gleichen Thema, die sich vor allem an Studierende der Chemie richtet, und die von zwei Audio-Kassetten begleitet wird (erhältlich bei der Royal Society of Chemistry, Distribution Centre, Letchworth SG6 1HN, Großbritannien).

Das in 13 Kapitel übersichtlich gegliederte Buch behandelt in der ersten Hälfte alle wesentlichen Aspekte der Solvation von Ionen in Lösung, wobei vor allem das Verhalten von Metallkationen in wässriger Lösung ausführlich beschrieben wird. Nach einem einleitenden Kapitel, das dem Lösen von Salzen und der Hydratation von Metallkationen sowie der Hydratation von einfachen und komplexen Anionen gewidmet ist, erfährt man im zweiten Kapitel, was Solvatationszahlen sind und wie diese NMR-spektroskopisch oder durch Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten ermittelt werden. Kapitel 3 erläutert, welche Informationen aus Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an Elektrolytlösungen erhalten werden können (radiale Verteilungsfunktionen; Ion/Lösungsmittel-Abstände), während Kapitel 4 spektroskopische und thermochemische Methoden zur Bestimmung der Stärke zwischenmolekularer Ion/Lösungsmittel-Wechselwirkungen vorstellt.

Das Brønsted-Säure/Base-Verhalten von Aqua-Metallionen, ihre Hydrolyse und ihre Polymerisation zu mehrkernigen, verbrückten Aqua-Komplexen (Kapitel 5) und deren Stabilitätskonstanten (Kapitel 6) werden nachfolgend beschrieben. Selektive Kationensolvatoren wie Coronanden, Cryptanden und natürliche Kronenether (Valinomycin, Monactin, Monensin) werden hierbei gebührend gewürdigt. Kapitel 7 behandelt schließlich die Redoxpotentiale der Aqua-Metallionen und der von diesen durch Ligandenaustausch abgeleiteten Komplexe.

Die zweite Hälfte des Buches umfaßt *Kinetik* und *Thermodynamik* der Ionensolvation. Hier werden Lösungsmittel-Austauschreaktionen zwischen Solvento-Metallionen und Lösung (Kapitel 9), Komplexbildung zwischen Solvento-Metallionen und mehrzählig-offenkettigen Liganden sowie makro(poly)cyclischen Liganden (Kapitel 10), assoziative und dissoziative Substitution an komplexen Ionen (Kapitel 11) und Redoxreaktionen mit einem „inner-“ und „outer-sphere“-Elektronentransfer-Mechanismus (Kapitel 12) erläutert.

Das abschließende 13. Kapitel „Past, Present, and Future“ beschreibt den aktuellen Forschungsstand und die erwarteten Entwicklungen auf einigen ausgewählten Gebieten der Chemie von Ionen in Lösung (z. B. direkte Metallion-NMR-Spektroskopie; Synthese und Anwendung neuer hochselektiver makrocyclischer Liganden; Bedeutung von Aktivierungsvolumina zur Bestimmung von Reaktionsmechanismen). Es folgen ein nützliches Glossar mit Definitionen häufig verwendeter Begriffe, eine Bibliographie, die zum Weiterlesen anregen soll, und ein knappes Sachverzeichnis. 77 Tabellen und 93 Abbildungen runden das didaktisch gut geschriebene Buch ab, das offensichtlich aus einer Vorlesungsreihe und audiokassettenbegleitenden Arbeitsbüchern entstanden ist. Besonders gelungen

sind die Abschnitte über die Komplexbildung von Metallionen in Lösung und die Kinetik des Lösungsmittelaustausches zwischen solvatisierten Metallionen und der Masse der Lösung – Gebiete, auf denen der Autor selbst wesentliche Beiträge geleistet hat. Leider haben sich einige für Anfänger verwirrende Druckfehler eingeschlichen: Die Formeln von Ethylendiamintetraacetat und Hexamethylphosphorsäuretriamid (S. 13) und von Disulfid (S. 71) sind fehlerhaft.

Dem Anfänger, aber auch dem fortgeschrittenen Studenten, der sich mit der Chemie von Ionen in Lösung vertraut machen will, wird dieses Buch eine wertvolle, aber auch anspruchsvolle Lektüre sein.

Christian Reichardt [NB 923]
Fachbereich Chemie der
Universität Marburg

Introduction to Microscale High-Performance Liquid Chromatography.

Herausgegeben von D. Ishii. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York 1988. XIV, 208 S., geb. DM 118.00. – ISBN 3-527-26636-4; 0-89573-309-9

Der Herausgeber und Coautor mehrerer Abschnitte dieses Buches zählt zu den Hauptpropagandisten der Mikrosäulentechnik in der HPLC. Obwohl in den letzten Jahren bereits mehrere Monographien über die Anwendung englumiger Säulen erschienen sind, findet diese Technik trotz des fortwährenden Aufstiegs der HPLC mit Säulen von 2–5 mm Innendurchmesser immer noch nur marginales Interesse. Die Vorteile der Querschnittsverengung liegen auf der Hand: Herabsetzung des Eluentenverbrauchs; Erhöhung der Substanzkonzentration am Peakmaximum; vereinfachte Kopplungsmöglichkeit mit der Massenspektrometrie; bei offenen Kapillaren die um den Faktor 30 höhere Permeabilität, was längere Säulen erlaubt. Auch für die LC läßt sich theoretisch ableiten, daß Kapillarsäulen erlauben, mehrere 100 000 Böden zu erzeugen. Doch dürfen bei den von der Theorie in der LC geforderten engen Kapillardurchmessern um 10 µm die Probenaufgabevolumina einige nL nicht überschreiten. Die Peakvolumina sind darüber hinaus so klein (1–10 nL), daß mit photometrischen Detektoren empfindliche Detektion unmöglich erscheint. „Thus, the apparatus must be designed by each laboratory.“ Dieses Zitat zeigt die gesamte Problematik.

Das Buch gibt einen guten Überblick über die Problematik der Mikrosäulentechnik mit offenen oder irregulär gepackten Kapillaren und „Semimicro“-Säulen mit Durchmessern unter 1.5 mm. Die Probleme mit der Anpassung von Probenaufgabe, Detektor, Verbindungstechnologie (möglichst ohne Totvolumen) werden besprochen, Lösungsmöglichkeiten aufgezeigt und anhand instruktiver Chromatogramme (Einfluß Zeitkonstante, etc.) erläutert. Leider stimmen in einer der wichtigsten Abbildungen (Fig. 2–3), wo die Vorteile der Mikrosäulen – höhere Nachweisempfindlichkeit – aufgezeigt werden sollen, die Kurven mit der Legende nicht überein. Hier soll nur darauf hingewiesen werden, daß Säulen mit größeren Durchmessern auch stärker beladen (Volumen und Masse) werden können und gleiche Nachweisempfindlichkeit ermöglichen. Säulen mit engerem Durchmesser werden nur dann sinnvoll zur Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit einge-

setzt, wenn die gesamte zur Verfügung stehende Probenmenge sehr begrenzt ist.

Anwendungsbeispiele sollen die Möglichkeiten der Mikrosäulentechnik demonstrieren. Dem aufmerksamen Beobachter fällt auf, daß hauptsächlich kondensierte Arene, chlorierte Biphenyle, Phthalsäureester, Tocopherole etc. in den Trennbeispielen vorkommen – alles Verbindungen mit sehr großen molaren Extinktionskoeffizienten. Bei anderen Beispielen werden Säulen mit konventionellem Innendurchmesser (2.1 bis 4.6 mm) verwendet (Abb. 7-58 bis 7-66), die mit sehr kleinen Teilchen ($dp < 5 \mu m$) gepackt wurden. Solche Säulen werden im Englischen auch häufig als „Mikrosäulen“ deklariert. In der Einleitung wurde jedoch klar zwischen beiden Typen von Mikrosäulen, solchen mit engem Durchmesser und solchen mit Standarddurchmesser, aber gepackt mit kleinen Teilchen, unterschieden. Das Buch beschreibt ausschließlich die Problematik der Mikrosäulen mit engem Durchmesser. Es ist demjenigen zur Lektüre empfohlen, der sich für diese Technik interessiert und sie in der Praxis erproben will.

Heinz Engelhardt [NB 912]

Institut für Angewandte Physikalische Chemie
der Universität Saarbrücken

The Chemistry of the Cyclopropyl Group. Herausgegeben von S. Patai und Z. Rapoport. Wiley, Chichester 1987. Part 1: XII, S. 1–808, geb. £ 135.00. – ISBN 0-471-90658-1; Part 2: XII, S. 809–1739, geb. £ 135.00. – ISBN 0-471-91737-0 (beide Bände zusammen £ 250.00. – ISBN 0-471-91738-9)

Abgesehen von dem großen Beitrag von D. Wendisch (Houben-Weyl-Müller, Band IV/3) aus dem Jahr 1971 findet man die Chemie des Cyclopropanes und seiner Derivate kaum in Zusammenfassungen, sondern meist stark zerstückelt in Büchern und Kapiteln mit anderen Schwerpunkten und unter Überschriften, die nicht explizit auf Cyclopropan hinweisen. Es ist daher sehr erfreulich, daß S. Patai seiner erfolgreichen Serie durch Z. Rapoport zwei Bände anfügen ließ, die sich ausschließlich dem Ring aus drei Kohlenstoffatomen widmen.

Wie üblich wurden die Teilgebiete durch verschiedene Autoren in selbständigen Kapiteln abgehandelt. Die Bitte der Herausgeber an die Autoren, keine Enzyklopädien zu verfassen, sondern die wichtigsten neueren Entwicklungen in den Vordergrund zu stellen und bereits Zusammengefaßtes nicht im Detail zu wiederholen, ist natürlich ein Anspruch, der zur erforderlichen repräsentativen Auswahl die Kenntnis der gesamten Materie voraussetzt. Diesem Anspruch zu genügen, ist nicht allen Autoren im wünschenswerten Maß gelungen. Die Literatur wurde wohl generell bis einschließlich 1984 erfaßt, in einigen Passagen sind Arbeiten bis Ende 1985 berücksichtigt.

Im ersten Kapitel gibt K. B. Wiberg einen knappen, aber äußerst prägnanten Überblick über Strukturen, Energien und Spektren von Cyclopropanen. W. Runge stellt dann im Abschnitt über die chirptischen Eigenschaften von Cyclopropan-Derivaten unter anderem seine Triaden-Theorie der optischen Drehungen vor. Der NMR- und IR-Spektren von Cyclopropanen und Cyclopropenen hat sich D. G. Morris angenommen. Statt sich bei den NMR-chemischen Verschiebungen auf die Zusammenfassung der experimentellen Befunde zu beschränken, müht er sich mit den Spekulationen der jeweiligen Autoren zur Deutung der Daten ab, ohne Klarheit zu schaffen. Ein (im ersten Kapitel gegebener) Hinweis darauf, daß man chemische

Verschiebungen bisher nur sehr oberflächlich versteht, aber sie neuerdings dank der Arbeiten von W. Kutzelnigg und M. Schindler recht gut berechnen kann, wäre der Sache dienlicher gewesen. Auf den S. 105, 118 und 153 finden sich Moleküle, die nur in den Welten des M. C. Escher existieren können.

Die Kapitel 4–14 haben folgende Themen: Chemie ionisierter Cyclopropane in der Gasphase (H. Schwarz), Photoelektronenspektroskopie (R. E. Ballard), Acidität und Basizität von Cyclopropanen (M. A. Battiste, J. M. Coxon), Darstellung von Cyclopropylderivaten (T. Tsuji, S. Nishida), Organische Synthese über Cyclopropane: Prinzipien und Anwendungen (H.-U. Reißig), Synthese und Reaktivität elektrophiler Cyclopropane (R. Verhé, N. De Kimpe), Konjugation und Substituenteneigenschaften der Cyclopropylgruppe (T. T. Tidwell), Solvolyse von cyclopropylsubstituierten Derivaten (E. C. Friedrich), Cyclopropylradikale, -anionradikale und -anionen (G. Boche, H. M. Walborsky), Umlagerungen, die die Cyclopropylgruppe einschließen (J. Salaün) sowie die Strahlenchemie und die Chemie heißer Atome des Cyclopropanes und seiner Derivate (Z. B. Alfassi).

Im Kapitel 15 (Elektrochemie der Cyclopropylgruppe, J. Y. Becker) fehlen die Arbeiten von S. Hünig, die im Anschluß an die Formeln 14, 15 (S. 926) und 82 (S. 955) erforderlich wären. Außergewöhnlich interessant ist das Kapitel 16 mit der Biochemie der Cyclopropylgruppe (H.-W. Liu, C. T. Walsh), zeigt es doch, welche Bedeutung die Chemie der Kohlenstoffdreiringe, der leicht das Etikett „exotisch“ angeheftet wird, für das Verständnis vieler Reaktionen in lebenden Systemen zukommt. B. K. Carpenter beschreibt Darstellung und Anwendung isotope markierter Derivate; J. F. Liebman und A. Greenberg handeln Cyclopropane mit zusätzlicher Spannung ab.

Leider bleibt das Kapitel 19 (Bicyclo[1.1.0]butane, S. Hoz) unter dem erwarteten Standard. Einleitend betont der Autor, daß der letzte umfassende Aufsatz dieser Thematik aus dem Jahr 1968 stammt, weshalb er sie ausführlicher darstellen wolle als sonst üblich. Dieses Ziel wurde aber nur in sehr bescheidenem Rahmen erreicht. Die Ergebnisse aus der Zeit vor 1968 nehmen im Text einen überproportional großen Raum ein. Dagegen fehlt eine Reihe wichtiger Arbeiten aus der jüngeren Zeit. So wird die ursprüngliche Interpretation des großen Unterschieds der Geschwindigkeitskonstanten bei der Addition von Tetracyanethylen an Tetramethylderivate von 2,3-Bismethylenbicyclo[2.1.1]hexan und 3,4-Bismethylenbicyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan zitiert, die Orbitalwechselwirkungen als Ursache herangezogen (S. 1133). Jüngere Experimente mit den Stammverbindungen (P. Vogel, M. Christl), die den Effekt fast vollständig auf den sterischen Einfluß der Methylgruppen zurückführen können, finden keine Berücksichtigung. Bei der Bildung des Tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]penta-3-on-Systems aus einer Cyclopropan-3-carbonyldiazomethan-Vorstufe bietet der Autor ein altes Beispiel (S. 1143), ohne auf die Synthese des Grundkörpers (G. Maier) hinzuweisen, was allerdings im Kapitel 21 nachgeholt wird. Welchen Grund gibt es, die Darstellung von 1-Methylbenzvalen (S. 1144) nach der Methode der Synthese von Benzvalen anzuführen und die letztere (T. J. Katz) überhaupt nicht zu erwähnen? Dabei repräsentiert dieser Reaktionstyp (U. Burger) nicht den Fall D gemäß der Klassifizierung der Bildungswege für das Bicyclobutan-Gerüst, sondern den Fall F, für den der Autor kein Beispiel fand. Kein Wort auch darüber, daß Benzvalen eine Quelle für Dutzende von Bicyclobutan-Derivaten ist, die auf anderem Wege bisher nicht zugänglich sind. Warum begnügt sich der Autor mit der Wiedergabe der Reaktion von Benzvalen mit Dieisennonacarbonyl