

geringerer Intensität nachgewiesen. Alle diese Signale können zur Verbesserung der Genauigkeit der Massenbestimmung herangezogen werden. Die Tatsache, daß Glucose-Isomerase, die aus vier nicht-kovalent gebundenen Untereinheiten besteht, vorwiegend, wenn nicht sogar vollständig als intaktes Protein desorbiert wird, ist ein weiterer Beweis für die extreme „Sanftheit“ der Matrix-UVLDI-Methode.

Die gesamte aufgetragene Probenmenge betrug 500 fmol, verteilt über einige mm<sup>2</sup>. Mindestens einige tausend Einzelspektren können aus einer solchen Präparation gewonnen werden. Eine Abschätzung der pro Einzelspektrum verbrauchten Probenmenge ergibt ca. 10<sup>-17</sup> mol<sup>[6]</sup>, so daß noch viel Spielraum für eine weitere Reduzierung der einzusetzenden Probenmenge existiert.

Abbildung 3 zeigt das Spektrum von Catalase mit einem ermittelten Molekulargewicht von 236 230. Auch hier ist der

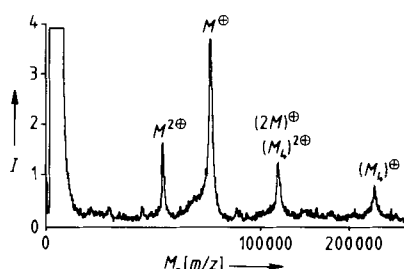


Abb. 3. LDI-Massenspektrum von Catalase. Gemessenes Molekulargewicht: 236 230. Summe von 50 Einzelspektren.

Peak des Molekülions des Proteins, das aus vier gleichen Untereinheiten mit einem Molekulargewicht von je 59 060 besteht, ( $M_4$ )<sup>+</sup>, deutlich zu erkennen, ebenso der des doppelt geladenen ( $M_4$ )<sup>2+</sup>. Das Fehlen des Peaks des dreifach geladenen Molekülions legt den Schluß nahe, daß es sich bei dem Peak mit  $m/z$  59 060 um den der einfach geladenen Untereinheit  $M_2^+$  und nicht um den des vierfach geladenen Molekülions ( $M_4$ )<sup>4+</sup> handelt. Demnach ist das Signal mit  $m/z$  29 500

das der doppelt geladenen Untereinheit  $M_2^+$ . Ob das Protein zum großen Teil schon bei der Probenpräparation (und dem Verdampfen des Lösungsmittels) in seine Untereinheiten zerfällt oder ob die Spaltung durch den Desorptionsprozeß hervorgerufen wird, muß noch untersucht werden.

Wie bei allen Desorptionstechniken spielt die Probenpräparation auch bei der Laserdesorption großer Moleküle eine wesentliche Rolle. Hochreine Proben und ultrareines Wasser zum Lösen der Proteine sind eine Grundvoraussetzung für das Gelingen der Analysen. Dies legt den Schluß nahe, daß die üblicherweise vorhandene Salzkontaminationen die zur Desorption großer Moleküle notwendige Homogenität der Protein-Matrix-Anordnung stören, und bedeutet natürlich zugleich, daß die ursprünglich isolierte Proteinmenge deutlich größer sein muß als die für die massenspektrometrische Untersuchung benötigte. Unter optimalen Präparationsbedingungen zeigen alle Spektren ein sehr gutes Signal/Rausch-Verhältnis.

Die hier gezeigten Spektren sind typisch für die Matrix-UVLDI-Massenspektrometrie von Proteinen: Die Spaltung kovalenter Bindungen wurde bisher nicht beobachtet. Die intensiven Signale im Massenbereich unter ca. 1000 Dalton werden ausschließlich durch die Matrix hervorgerufen. Ob durch eine nachfolgende Spaltung, die zweckmäßigerweise durch einen zweiten Laser erfolgen sollte, eine Sequenzierung analog zu der durch Stoßdissoziation möglich ist, muß noch geklärt werden.

Eingegangen am 13. Februar 1989 [Z 3172]

- [1] M. Barber, B. N. Green, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1 (1987) 80.
- [2] A. G. Craig, A. Engström, H. Bennis, I. Kamensky, *35th ASMS Conf. Mass Spectrom. Allied Top.*, Denver, CO, USA 1987, S. 528.
- [3] P. Roepstorff, P. F. Nielson, K. Klarskov, P. Hojrup, *Biomed. Environm. Mass Spectrom.* 16 (1988) 9; R. J. Cotter, *Anal. Chem.* 60 (1988) 781 A.
- [4] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 8 (1988) 151.
- [5] M. Karas, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.* 60 (1988) 2299.
- [6] M. Karas, U. Bahr, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, im Druck.
- [7] R. J. Beuhler, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 4118.

## BUCHBESPRECHUNGEN

**Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 10 11 61, D-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht-rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.**

### Koordinationsverbindungen en gros und en detail

**Comprehensive Coordination Chemistry. The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds (7 Bände).** Herausgegeben von G. Wilkinson, R. Gillard und J. A. McCleverty. Pergamon Press, Oxford 1987. Insgesamt ca. 7000 S., geb. \$ 2450.00. – ISBN 0-08-026232-5

#### Volume 1: Theory and Background

Insgesamt 18 Autoren haben sich der Aufgabe gestellt, den einleitenden Band dieses neuen Nachschlagewerks zu strukturieren. In 17 Kapiteln wird der Versuch unternommen, dem potentiellen Benutzer von „Comprehensive Coordina-

tion Chemistry“ eine Zusammenstellung allgemeiner Aspekte zu bieten, die für Koordinationsverbindungen relevant sind. Den Abschluß des Bandes bilden ein Sach- und ein Formelregister.

Die für diesen Einleitungsband ausgewählten Kapitel lassen sich verschiedenen Themengruppen zuordnen. Die Kapitel 1.1 und 1.2 sind historische Überblicke über die Entwicklung der Koordinationschemie, für die Zeit bis 1930 von einem Autor (*G. B. Kauffman*), der durch Übersichten und Essays auf diesem Gebiet ausgewiesen ist, für die Zeit ab 1930 von einem renommierten Koordinationschemiker (*J. C. Bailar, Jr.*), der die Entwicklung selbst maßgeblich mitgeprägt hat. Die Einleitungskapitel gehören zweifelsohne zum wissenswerten Hintergrund dieses Teilgebietes der Anorganischen Chemie, auch wenn Kapitel 1.2 nur die wichtigsten Tendenzen und Erkenntnisse beleuchten kann. Das historische Wachsen eines Forschungsgebietes nicht nur chronologisch, sondern auch im Zusammenhang mit den daran beteiligten Persönlichkeiten und ihren individuellen Leistungen einem Sammelwerk voranzustellen, ist ein erhaltenswerter Brauch. Auch andere Kapitel machen einen ausgezeichneten Eindruck. *D. L. Kepert's* Abhandlung über Koordinationszahlen und Geometrien (Kapitel 2), das auf der Basis des VSEPR-Prinzips Komplexe mit Koordinationszahlen von 5–12 bespricht, ist ausführlich und fundiert, ist graphisch gut gemacht und läßt höchstens alternative Beschreibungen (z. B. auf quantenmechanischer Basis) von Koordinationspolyedern und ihrer polytopen Umlagerungen vermissen. In Kapitel 3 bietet *T. E. Sloan* eine Lektion über die Nomenklatur von Koordinationsverbindungen, deren Sinn und Notwendigkeit keiner Diskussion bedarf. Kapitel 4, in dem *I. G. Dance* Metallcluster und Käfigverbindungen in der Art einer Aufzählung klassifiziert (wobei die gelungenen Strukturbilder dem Leser eine willkommene Hilfe sind), ist wertvoll. Wie immer bei Unterfangen dieser Art tritt natürlich hier (wie bei anderen Kapiteln) die Frage nach der erreichbaren Aktualität auf. Die Literatur ist bis 1983 berücksichtigt; in den seither vergangenen Jahren hat sich aber bei Clustern nicht eben wenig getan. Einzelne Unterkapitel, wie etwa dasjenige über Bindungsverhältnisse (nur für cubanartige Cluster) oder über Synthesen (eineinhalb Seiten Text), sind zu rudimentär ausgefallen. In Kapitel 5 über Isomererscheinungen bei Koordinationsverbindungen fassen *J. M. Harrowfield* und *S. B. Wild* zusammen, was in Lehrbüchern der Anorganischen Chemie oder in Grundvorlesungen über Komplexchemie üblicherweise abgehandelt wird, wenn man einmal von den überflüssigen Wortschöpfungen „Allogonismus“ und „Allogone“ bei geometrischen Isomeren, vom völligen Fehlen der in jüngster Zeit gesicherten „Bond-Stretch“-Isomerie und von einigen Überlappungen mit Kapitel 2 absieht. Die in Kapitel 6 (*B. N. Figgis*) behandelte Ligandenfeldtheorie mit ihren Modifikationen und dem „Angular Overlap“-Modell gehört zwar entscheidend zum theoretischen Hintergrund der Koordinationschemie, doch bleiben nach Durchsicht dieses Abschnitts Zweifel über seinen Nutzen. Eine Reihe ausgezeichnete und wesentlich ausführlicherer Monographien und Lehrbücher (nicht zuletzt vom gleichen Autor) ist verfügbar. Vieles wird nur angerissen (exemplarisch: zu „Angeregte Zustände und Photochemie“ finden sich eineinhalb Zeilen Text mit vier Literaturzitataten), und das Fehlen anderer, heute gängiger Elektronenstruktur-Theorien für Koordinationsverbindungen in diesem einzigen der Bindungstheorie gewidmeten Kapitel gibt ein etwas unausgewogenes Bild der Quantenchemie anorganischer Komplexverbindungen.

Weitere fünf Kapitel gehören zum Generalthema „Reaction Mechanisms“. Die Abschnitte 7.1 über Substitutionen (*M. L. Tobe*), 7.2 über Elektronenübertragungsreaktionen

(*T. J. Meyer, H. Taube*) und 7.3 über photochemische Prozesse (*C. Kutal, A. W. Adamson*), geschrieben von Autoren, deren Name untrennbar mit den jeweiligen Überschriften verbunden ist, machen einen ausgezeichneten Eindruck. Dies gilt insbesondere für das unter Mitwirkung des „Altmeisters“ *Taube* erstellte Kapitel. Der Abhandlung über photochemische Prozesse sind über 200 Literaturzitate beigegeben, was gerade hier, wo kaum eine brauchbare Monographie und noch viel weniger Lehrbuchstoff zu finden ist, von „Einsteigern“ sehr positiv vermerkt werden wird. An Kapitel 7.4, in welchem *D. St. C. Black* den überwiegenden Teil der 44 Druckseiten mit Formelschemata füllt, die vor allem die Reaktivität metallgebundener Chelatliganden beschreiben, schließt sich ein kurzer Abschnitt von *H. E. Le May, Jr.* über Festkörperreaktionen von Koordinationsverbindungen an, der den Mangel an Verständnis auf diesem Gebiet klar macht. Es folgen drei recht kurz geratene Übersichten zu elektrochemischen Aspekten der Koordinationschemie. Obwohl manchmal in der Kürze die Würze liegen kann, fühlt man sich beim ersten dieser drei Kapitel (mit dem so generell klingenden Titel „Elektrochemie und Koordinationschemie“ von *C. J. Pickett*) doch leicht überrascht, daß es sich hier nur um zwei Seiten und drei Zeilen handelt, die man leicht in die beiden folgenden Kapitel (von *D. H. Vaughan* bzw. *C. J. Pickett*) integrieren hätte können. Letztere sind ebenfalls nicht sehr informativ und wären zusammenlegbar gewesen. Nachdem dann in Kapitel 9 von *D. H. Vaughan* etwas über Lösungsmittelleffekte auf Reaktionsgeschwindigkeiten, Redoxpotentiale und Gleichgewichtskonstanten von Komplexverbindungen nachzulesen ist, widmet sich die abschließende Übersicht von *H. M. N. H. Irving* der wichtigen Anwendung von Komplexverbindungen in der Analytik. Auch diese Zusammenfassung ist vor allem durch ihre Sammlung einschlägiger Literaturstellen von Nutzen, die dem Nichtfachmann Zugang zu der entsprechenden Hintergrund-Bibliographie ermöglicht.

Der Gesamteindruck dieses ersten Bandes von „Comprehensive Coordination Chemistry“ bleibt, was Qualität, Quantität, Nützlichkeit und Notwendigkeit der einzelnen Kapitel angeht, relativ inhomogen. Hervorragende Übersichten stehen neben Kapiteln, die man wohl genauso gut durch eine Liste von einschlägigen Reviews ersetzen könnte. Vielleicht ist es keine ganz abwegige Idee, bei derartigen Sammelwerken dem Themenkreis „Theory and Background“ statt eines ganzen Bandes nur ein Kapitel mit möglichst allen, dann auch aktuellsten Angaben zugehöriger Übersichtsarbeiten und Monographien zu widmen, auch wenn der Gesamtpreis eines solchen Werkes wohl kaum merklich sinken wird, wenn man einen Band einspart.

Peter Hofmann

Anorganisch-chemisches Institut  
der Technischen Universität München, Garching

## Volume 2: Ligands

Es ist zwar eine Binsenweisheit, daß gute Systematisierung ein Sammelwerk attraktiv macht und die Lücken für andere Autoren und Verlage klein werden läßt; dennoch gelingt es in der Praxis nicht immer, ein gutes Konzept anzubieten. Gegenüber der „Comprehensive Organometallic Chemistry“ [\*] sind in dieser Hinsicht deutliche Fortschritte zu verzeichnen. Der vorliegende Band ist (neben Vol. 6) wohl das sichtbarste Zeichen.

Die Sicht von Komplexchemikern und Metallorganikern mag früher stark Metall-bezogen gewesen sein. Inzwischen denkt man eher „in Liganden“: Welcher Ligand muß ge-

[\*] Vgl. *Angew. Chem.* 95 (1983) 819.