

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. Keperts* 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* Metalcluster 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 Isomerieerscheinungen 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 „Allogenismus“ 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 ausgezeichneter 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 Literaturzitaten), 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 „Einstiegern“ 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 Lösungsmitteleffekte 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 genausogut 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.

wählt werden, um einen Komplex stabiler oder labiler zu machen? Welcher Ligand eignet sich als optimale analytische Sonde? Wie lassen sich Moleküle in der Koordinationssphäre umwandeln? Auf solche und ähnliche Fragen gibt dieser Band vielfältige direkte oder indirekte Antwort. Damit wird die gesamte Ausgabe auch für Organiker, Biochemiker und Biologen ein wichtiges Standardwerk. Natürlich kommt es mit den anderen Bänden zu vielen inhaltlichen Überschneidungen, die sich letztlich auch im Gesamtpreis niederschlagen müssen. Der Band „Ligands“ ist aber so nützlich, daß ein Kauf an dieser Überlegung sicher nicht scheitern wird.

Die Gruppierung der Liganden erfolgt naheliegenderweise nach Donoratomen. So finden sich acht Kapitel über Stickstoff-Liganden, eines über Liganden mit Elementen der fünften Hauptgruppe mit dem Schwergewicht auf Phosphor, neun über Sauerstoff-Liganden, sechs über Schwefel-Liganden und je eines über Selen-/Tellur-, Halogen- und Wasserstoff-/Hydrid-Liganden. In acht Kapiteln sind Liganden, die zwei und mehr Arten von Donoratomen aufweisen, besprochen worden. Hier ist besonders auf die breite Abhandlung von Makrocyclen mit N- und O-Donorzentren (Schwefelanaloga sind nur kurz unter Thioethern aufgeführt) hinzzuweisen. Ein eigenes Kapitel ist schließlich den natürlich vorkommenden Liganden gewidmet (sehr kurz geraten, z. B. fehlen Alkaloide). Cyanide/Fulminate, Silicium-, Germanium-, Zinn- und Blei-Spezies als Liganden und schließlich Quecksilber als Ligand werden jeweils in einem Kapitel behandelt; analoge Kupfer- oder die besonders gut untersuchten Gold-Liganden fehlen unverständlichlicherweise.

Auf über tausend Seiten haben sich viele anerkannte Experten nach Kräften bemüht, der Vielfalt Herr zu werden. Das Ergebnis kann sich sehen lassen; es ist eine Fundgrube für alle Chemiker, vom Studenten bis zum engagierten Forstner oder Betriebsleiter. Natürlich konnte nur versucht werden, „umfassend“ zu sein. Mancher wird „seinen“ Liganden nicht oder nicht gebührend abgehandelt finden. Dazu gehören der Nitrido-Ligand, der (zu Unrecht) absichtlich ausgelassene Distickstoff, Thiaziylfluorid, Thioformaldehyd und Trialkylamine, besonders deren Wechselwirkung mit Alkalimetall-Ionen. Viele Kapitel enthalten nützliche Hinweise zur Nomenklatur; eine Angabe, bis wann die Literatur jeweils bearbeitet wurde, fehlt leider in fast allen Fällen.

Eine wichtige Chance haben sich die Herausgeber entgehen lassen: die Vereinheitlichung der Charakterisierung und Diskussion der Ligandeneigenschaften und der Bindungsmöglichkeiten zum besseren, für den Leser wichtigen Vergleich. Angemessene Unterkapitel dazu finden sich nur in den Kapiteln 13.2–4 über N-Donor-Liganden, 15.2 über die Liganden O_2 , O^- , O^{2-} , 16.1–3 über S-Donor-Liganden und 19 über Wasserstoff und Hydride; hervorzuheben ist die Diskussion der Bindung von Liganden mit Phosphor und seinen Homologen. In vielen Beiträgen haben die Autoren versucht, sich mit Unterkapiteln wie „Eigenschaften“, „Struktur“, „Spektroskopische Daten“ oder „Koordinationsvarianten“ zu behelfen. Dabei dienen zur Charakterisierung der Liganden ganz unterschiedliche Konzepte oder Begriffe: die Donorzahl, die Eigenschaften weich/hart oder guter/schlechter Donor/Acceptor, die Stellung in der spektrochemischen Reihe; gelegentlich wird auf isoelektronische Liganden hingewiesen. Die Energien von HOMOs oder LUMOs oder die Ausdehnung der wichtigen Orbitale fehlen.

Der Band endet mit einem Sach- (37 Seiten) und einem Formelregister (75 Seiten). Letzteres ist leider nur nach Metallen geordnet, so daß ein Ligand über seine Summenformel nur schwer aufgespürt werden kann.

Frank H. Köhler

Anorganisch-chemisches Institut
der Technischen Universität München, Garching

Volume 3: Main Group and Early Transition Elements

Band 3 des Nachschlagewerks beschreibt auf 1400 Druckseiten in insgesamt 25 Kapiteln die Koordinationschemie der Hauptgruppenelemente sowie der „Frühen Übergangselemente“. Der Beitrag über die Koordinationschemie des Phosphors konnte nicht rechtzeitig fertiggestellt werden und wird nachträglich in der Zeitschrift *Polyhedron* erscheinen (vgl. auch „Technetium“ in Band 4). Alle Kapitel (Ausnahme: Molybdän) sind ähnlich – und zwar bei gegebenem Zentralatom nach Liganden – gegliedert und ergeben einen recht homogenen Band, was im allgemeinen bei derartigen Nachschlagewerken unter Beteiligung vieler Autoren nicht selbstverständlich ist. Bewußt vollständig ausgeklammert sind – von sehr wenigen Ausnahmen abgesehen – die Organo-Elementverbindungen. Diese Tatsache ist aus dem Titel des Nachschlagewerks nicht unmittelbar ersichtlich, wird aber im Vorwort erläutert. Für diese Verbindungsklasse wird dort auf die Schwester-Serie „Comprehensive Organometallic Chemistry“ verwiesen.

Die ersten 300 Seiten sind der Koordinationschemie der Hauptgruppenelemente gewidmet. Der Beitrag von *D. E. Fenton* über das Koordinationsverhalten der Alkali- und Erdalkalimetalle (70 Seiten, 598 Zitate bis 1985) ist gut gelungen und berichtet erwartungsgemäß in der Hauptsache über die Komplexbildung dieser Metalle mit mehrzähligen und makrocyclischen Liganden (Kronenether, Cryptanden, Porphyrine etc.). Die resultierenden Strukturen sind entweder schematisch oder in Form von Moleküldiagrammen sehr übersichtlich wiedergegeben. Dieser Aspekt erweist sich als besonders nützlich für den letzten Abschnitt dieses Kapitels, wo auf zehn Seiten natürlich vorkommende Ionophore als Liganden behandelt werden. Die aktuelle Frage nach Faktoren, die die Selektivität und die Stabilität der Komplexe beeinflussen, wird ausführlich diskutiert.

Der Beitrag über die Koordinationschemie des Bors (20 Seiten, 172 Zitate bis 1984) von *J. Emri* und *B. Györi* faßt die Komplexe geordnet nach Liganden im Textteil in mit eigenen Literaturverzeichnissen versehenen Tabellen zusammen, so daß der Leser ohne Probleme das gewünschte Zitat schnell zur Hand hat. Diese Hilfestellung wird im übrigen auch in den anderen Kapiteln gegeben.

Die sich anschließenden Kapitel über die Koordinationschemie des Aluminiums und Galliums von *M. J. Taylor* (37 Seiten, 690 Zitate bis 1985) sowie des Indiums und Thalliums von *D. G. Tuck* (22 Seiten, 438 Zitate bis 1983) sind vollgepackt mit Informationen, die – wie man an den wenigen, dafür benötigten Seiten schon erahnen kann – wenig leserfreundlich aufbereitet sind. Statt komplizierte Strukturen abzubilden, werden diese nur beschrieben, und der Leser wird von Überschrift zu Überschrift gehetzt.

Das Kapitel über die Koordinationschemie der Elemente Silicium, Germanium, Zinn und Blei von *P. G. Harrison* (40 Seiten, 663 Zitate bis 1985) bringt eine Übersicht vieler klassischer Fakten, aber auch einen aktuellen Abschnitt „Multiple Bonding Involving Silicon, Germanium and Tin“. Der „Ligand“ Kohlenstoff wird in diesem Kapitel also akzeptiert. Auch dem Cyclopentadienylliganden und den verwandten Carboranen werden entsprechend einige Seiten gewidmet. Insgesamt kann die wenig übersichtliche Präsentation nicht ganz befriedigen. Viele Aspekte der Chemie dieser Elemente sollten eben doch nicht krampfhaft als „Koordinationschemie“ geschen werden.

Das Kapitel über die Koordinationschemie von Arsen, Antimon und Bismut von *McAuliffe* umfaßt 56 Seiten und wertet 272 Literaturzitate (bis 1985) in leicht fasslicher Weise aus. Die drei Elemente werden einzeln behandelt. Diese Vorgehensweise erleichtert zwar die Suche nach speziellen Ver-