

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) hinzuweisen. 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 unverständlicherweise.

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 Forscher 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, Thiazylfluorid, 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_2^- , O_2^{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

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 Organoelementverbindungen. 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 erraten kann – wenig leserfreundlich aufbereitet sind. Statt komplizierte Strukturen abzubilden, werden diese nur beschrieben, und der Leser wird von Überschrift zu Überschrift getetzt.

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“ gesehen 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-

bindungen, erschwert aber die oft recht nützlichen Vergleiche innerhalb der Triade, die bei „paralleler“ Berichterstattung automatisch gezogen werden. Der lockere Stil ergibt geradezu erfrischenden Lesestoff, mit den so wichtigen Seitenblicken auf moderne Diskussionen.

An die naturgemäß recht kurzen Beiträge über die Koordinationschemie der Elemente Schwefel, Selen, Tellur und Polonium von *F. J. Berry* (8 Seiten, 85 Zitate bis 1983) sowie der Halogene und Edelgase von *A. J. Edwards* (10 Seiten, 102 Zitate bis 1984) schließen sich die Beiträge über die Koordinationschemie der „Frühen Übergangsmetalle“ (Titan bis Chrom sowie die Lanthanoiden und Actinoiden) an. Ein eigenes Kapitel von 25 Seiten mit 140 Zitaten bis 1985 (von *M. T. Pope*) ist den Iso- und Heteropolyanionen gewidmet, und für die Beschreibung der Koordinationschemie des Elements Molybdän wurden sechs Kapitel und insgesamt sechs Autoren bemüht. (*A. G. Sykes, G. L. Leigh, R. L. Richards, C. D. Garner* (3), *J. M. Charnock, E. I. Stiefel*). Vor diesen aus Zeitgründen nachgeschobenen Mo-Teilen liegen die Abhandlungen über Titan (*C. A. McAuliffe, D. S. Barratt*), Zirkonium und Hafnium (*R. C. Fay*), Vanadium (*L. F. Vilas Boas, J. Costa Pessoa*), Niob und Tantal (*L. G. Hubert-Pfalzgraf, M. Postel, J. G. Riess*), Chrom (*L. F. Larkworthy, K. B. Nolan, P. O'Brien*), Wolfram (*Z. Dori*), Lanthanoiden (*F. A. Hart*) und Actinoiden (*K. W. Bagnall*). Alle Beiträge sind kompetent geschrieben und werden sich vielerorts als hilfreich erweisen. Die vorangestellten 300 Seiten Koordinationschemie der Hauptgruppenelemente wirken in diesem Band demgegenüber als Fremdkörper.

Hubert Schmidbaur
Anorganisch-chemisches Institut
der Technischen Universität München, Garching

Volume 4: Middle Transition Elements

Haben sich schon seit geraumer Zeit die semantisch verbogenen Begriffe „early“ und „late transition elements“ eingebürgert, so setzt sich die Unsitte jetzt im Band 4 der hier besprochenen Enzyklopädie mit den sogenannten „middle transition elements“ fort. Dazu gehören also die Elemente der Mangan-, Eisen- und Cobaltgruppe des Periodensystems. Die Koordinationschemie dieser Elemente – mit Ausnahme des nicht mehr rechtzeitig fertiggestellten Beitrags über Technetium, der nachträglich in der Zeitschrift *Polyhedron* erscheinen wird – ist auf 1400 Druckseiten referiert, und zwar in durchweg guter Qualität. Recht umfangreich, sauber gegliedert und ziemlich vollständig erscheint der Beitrag über Mangan (*B. Chiswell, E. D. McKenzie, L. F. Lindoy*), wobei lediglich die Ausführungen über fünf- bis siebenwertige Manganverbindungen zu knapp geraten sind. Gut gefällt an diesem Band auch die sorgfältige Zusammenstellung der anorganischen Chemie des Rheniums, die recht geschickt nach Liganden und Strukturbausteinen gegliedert ist. Als unzureichend werden in diesem Kapitel allerdings Umfang und Präsentation insbesondere der höhervalenten Hydride empfunden; gerade bei dieser Verbindungsklasse hätten Ausführungen über Anwendungen in der Chemie der „CH-Aktivierung“ (u. a. Arbeiten von *Felkin*) nicht fehlen dürfen. Ansonsten ist der Abschnitt über Rhenium (*K. A. Conner, R. A. Walton*) eine sehr gute Fundgrube für jeden, der mit diesem Element zu tun hat oder sich in dessen Chemie einarbeiten möchte. Übersichtlich gestalten sich auch die beiden Kapitel über Eisen, aufgegliedert in Eisen(II)-Komplexe/niedrigere Oxidationsstufen (*P. N. Hawker, M. V. Twigg*) und Eisen(III)-Verbindungen/höhere Oxidationsstufen (*S. M. Nelson*). In diesen Abschnitten fehlen ausführliche, mit zahlreichen Literaturstellen versehene Darstellungen biologisch relevanter Systeme ebenso wenig wie Hinweise

über moderne Entwicklungen in der Organoeisen-Chemie. Einen besonders kompetenten und versierten Autor hat man mit *W. P. Griffith* für das Kapitel Osmium gefunden. Akkurat gegliedert nach Liganden mit Untergliederung nach den Osmium-Oxidationszahlen erweist sich dieser Abschnitt als ganz vorzügliche Hilfestellung für den in der Osmium-Chemie tätigen Komplexchemiker. Besonders hervorzuheben ist hier die fachmännische Auswahl und Darstellung struktureller Einzelheiten. Der Autor rückt geschichtsbewußt auch die Entwicklung der durch Osmiumtetraoxid katalysierten Olefin-Oxidation (*cis*-Hydroxylierung) zurecht (S. 590 ff.). Die Elemente Cobalt (*D. A. Buckingham, C. R. Clark*) und Rhodium (*V. H. Jardine, P. S. Sheridan*) erfahren die umfangreichste Einzelbehandlung (460 Druckseiten, 2500 Literaturzitate). Verdientermaßen sind die Wilkinson-Komplexe vom Typ $\text{ClRh}(\text{PR}_3)_3$ am ausführlichsten behandelt und tabelliert. Am Abschnitt über Iridium (*N. Serpone, M. A. Jamieson*) mit seinen teils arg unproportionalen Formelskizzen (z. B. S. 1102, 1105, 1112, 1115, 1151) gefällt die zwar kurze, aber mit wichtigen Schlüsselverweisen versehene Darstellung der katalytischen Aktivität von Komplexverbindungen dieses Elements (vgl. Tabellen auf S. 1159).

Wolfgang A. Herrmann
Anorganisch-chemisches Institut
der Technischen Universität München, Garching

Volume 5: Late Transition Elements

Dieser Band enthält Kapitel über die Koordinationschemie der Nickel- sowie der Kupfer- und der Zinktriade des Periodensystems. Das Werk beginnt mit einer ausgezeichneten Übersicht über die Koordinationschemie des Nickels, verfaßt von *L. Sacconi, F. Mani* und *A. Bencini*. In diesem umfassendsten Beitrag werden über 3200 Literaturzitate auf etwa 350 Seiten kompetent ausgewertet. In Einzelfällen ist noch die bis 1985 veröffentlichte Originalliteratur erfaßt, sonst die bis 1984 erschienene. Die Einteilung des Stoffs erfolgt primär nach steigenden Oxidationsstufen des Nickels, sodann weiter nach Liganden. Besonders lobenswert und nützlich erscheinen die übersichtlichen Zusammenfassungen der Ligandsysteme und der physikalisch-chemischen Daten sowie die Übersichten verwandter Ligandsysteme in zahlreichen Tabellen. Nur so läßt sich bei der Fülle von Liganden noch ein Überblick wahren. Wichtige Molekülstrukturen werden hier wie in den folgenden Kapiteln – im Gegensatz zu den Gepflogenheiten in anderen Werken der Tertiärliteratur – als Reproduktionen der Originalzeichnungen geboten. Dabei wurde in wichtigen Fällen nicht versäumt, dem Leser über Packungsdiagramme die intermolekularen Wechselwirkungen verständlich nahezubringen. Diese Darstellungsform ist begrüßenswert, fördert sie doch das Verständnis für dreidimensionale molekulare Zusammenhänge.

Davon völlig abweichend in der Einteilung des Stoffs legt *D. M. Roundhill* seinen Beitrag zur Koordinationschemie des Platins vor, in dem etwa 2000 Literaturstellen auf 182 Seiten Text erfaßt sind. Hier sind die Liganden nach der Stellung der Donoratome im Periodensystem das ordnende Element des Beitrags – eine Gliederung, die die Klarheit und Übersichtlichkeit der Darstellung nicht unbedingt fördert.

In der aus der Feder von *B. J. Hathaway* stammenden 250-seitigen und damit recht umfangreichen Zusammenfassung der Koordinationschemie des Kupfers wird gelegentlich eine vernünftige Darstellung der räumlichen Verhältnisse der zahlreichen Cluster schmerzlich vermißt. Die Koordinationschemie des Silbers (*R. J. Lancashire*) ist mit nur 500 Literaturstellen weniger reichhaltig geraten.

Am Beitrag von *R. J. Puddephatt* zur Koordinationschemie des Golds wird deutlich, daß es von großem Vorteil ist,