

mente in z. B. geochemischen und biotischen Matrices ist sie wegen des erheblichen experimentellen Aufwandes zur Teilchenbeschleunigung mit einem Van-de-Graff-Generator oder Cyclotron (für Protonen und Deuteronen 2–20 MeV) und der teilweise sehr komplexen Kernreaktionen, die oft radiochemische Trennungen erfordern, der NAA und atomspektrometrischen Methoden gegenüber stark benachteiligt, so daß ihre sinnvolle Anwendung hier nur gelegentlich angezeigt ist.

Der Autor dieser ersten Monographie über die Theorie, die experimentellen Voraussetzungen und Anwendungen der CPAA, der selbst auf diesem Gebiet große Erfahrungen sammeln konnte, ist sich dieser Grenzen der Methode wohl bewußt. Der allgemeine Teil mit Einführungen in die theoretischen Grundlagen und Beschreibungen der Beschleuniger, der Bestrahlungstechniken, der relevanten Kernreaktionen und deren Daten und der Problemlösungen bei der Kalibrierung sowie der Fehlervermeidung beansprucht etwa die Hälfte des Buches. In den dann folgenden Abschnitten der spurenanalytischen Anwendungen spiegelt sich die praktische Bedeutung der CPAA in der jeweiligen Anzahl der Referenzen deutlich wider. Der wichtigste Abschnitt „Bestimmung der leichten Elemente“ basiert auf 85 Zitaten. Demjenigen über „Bestimmung der mittleren und schweren Elemente in Metallen und Halbleitern“ – wobei in erster Linie der Bestrahlung mit Protonen noch praktische Bedeutung zukommt – liegen 42 Zitate zugrunde. Für die „Analyse von geologischen, umweltrelevanten und biotischen Proben“ sind es noch 14 Zitate, ebenso für die mehr akademische „Aktivierungsanalyse mit schweren Ionen“. Die Literatur ist in allen Abschnitten sehr gründlich bis in die Gegenwart erfaßt und kritisch in klarer Sprache verarbeitet, so daß Lernenden, Lehrenden und an der Anwendung der Methode Interessierten ein einwandfreies Bild über die Leistungsfähigkeit der CPAA vermittelt wird, die jedoch auch künftig nur von wenigen Experten betrieben werden kann. Deshalb liegt der Hauptwert des Buches in den Informationen, wann CPAA sinnvoll anzuwenden ist und an wen man sich dann wenden kann.

Günther Tölz [NB 975]  
Institut für Spektrochemie  
Dortmund

**Modern Supercritical Fluid Chromatography.** Herausgegeben von C. M. White. Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1988. XII, 239 S., geb. DM 98.00. – ISBN 3-7785-1569-1

Als dritte chromatographische Methode zwischen der Gas- und der Flüssigkeitschromatographie hat sich die Chromatographie mit überkritischen Gasen als mobiler Phase, die „Supercritical Fluid Chromatography“ (SFC), etabliert. Die Entwicklung dieser Methode und der kommerziell erhältlichen Geräte schreitet rasant voran. Einen aktuellen Überblick über die Entwicklung der SFC gibt Curt M. White mit dem vorliegenden Buch.

Dem Herausgeber ist es gelungen, namhafte Autoren als Mitarbeiter zu gewinnen. Die elf Kapitel, die so unterschiedliche und aktuelle Themen behandeln wie: Einführung in die Gradientenbildung in der SFC, Vor- und Nachteile von gepackten Säulen in der SFC, Löslichkeit von Modifiern in CO<sub>2</sub>, Kopplung von SFC mit Massenspektroskopie und FT-IR, Anwendungen der SFC in der Petrochemie und Restriktoreigenschaften, sind von Wissenschaftlern mit langjähriger Erfahrung auf diesem Gebiet geschrieben worden.

Die einzelnen Beiträge sind eigenständig und nicht aufeinander aufbauend zusammengestellt. Einige Autoren stellen

zwar jeweils eine kurze Einführung in die Grundlagen der SFC voran, doch hätte ein einführender Übersichtsbeitrag dem Buch einen gewissen Rahmen gegeben und es sicherlich einem größeren Leserkreis zugänglicher gemacht.

Die Beiträge sind im Stil von Übersichten verfaßt und geben sowohl einen Einblick in die Arbeiten der Autoren als auch einen aktuellen Überblick über den derzeitigen Forschungsstand. Dem Leser ist es anhand der Zitate (20–59 Literaturstellen pro Kapitel) möglich, sich weiter in die Thematik einzuarbeiten. Wissenschaftlern, die die aktuelle Literatur zur SFC verfolgen, wird das Buch wenig neue Erkenntnisse liefern können. Lesern, die lediglich mit den Grundlagen der SFC vertraut sind, bietet das Buch dagegen die Gelegenheit, sich schnell und detailliert über die aktuellen Entwicklungen zu informieren. Dabei sind besonders die Kapitel zur Säulentechnik und zur SFC-MS-Kopplung hervorzuheben. Die Leser können sich anhand der umfangreichen Beispiele für die Trennung von Oligomeren, Polymeren und ihren Additiven, Pestiziden, Farbstoffen, Tensiden und Erdölen einen guten Überblick über die vielseitige Anwendbarkeit der SFC verschaffen. Von diesem Gesichtspunkt aus trägt das Buch seinen Titel zu recht. Für „Neueinsteiger“ und für Studenten ist der Band weniger geeignet, da zum Verständnis einiger Kapitel ein recht hohes Grundwissen über die SFC vorausgesetzt wird.

Als äußerst positiv ist die großzügige und teils sehr detaillierte Bebilderung vor allem im Kapitel zur SFC-MS-Kopplung hervorzuheben. Ebenso viel Wert ist auf die typographische Gestaltung und die Ausstattung gelegt worden. Der Text und die vielen Tabellen sind bequem zu lesen; festes Papier, Fadenheftung und ein fester Einband machen das Werk „routineteuglich“.

Wolfgang Kleiböhmer [NB 1000]  
Lehrstuhl für Analytische Chemie  
der Universität Münster

#### **The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Parts 1 and 2.**

Herausgegeben von S. Patai und Z. Rappoport. Wiley, Chichester 1989. Part 1: S. 1–892; Part 2: S. 893–1668, geb. £ 350.00. – ISBN 0-471-91441-X (Pt. 1)/0-471-91992-6 (Pt. 2)/0-471-91993-4 (set)

Im Vorwort zu den beiden jüngsten Bänden der Reihe „The Chemistry of Functional Groups“ schreiben die Herausgeber: „The chemistry of organic silicon compounds is one of the fastest growing fields in organic chemistry“. In 25 Kapiteln bemühen sich 32 teilweise sehr renommierte Autoren, den Beweis hierfür anzutreten. Eine solche Gesamtschau der Organosiliciumchemie war lange überfällig, da neben den Klassikern auf diesem Gebiet, etwa C. Eaborn's Organosilicon Compounds aus dem Jahre 1960, oder C. Eaborn's and R. W. Borts Beitrag in Organometallic Compounds of the Group IV Elements (A. G. MacDiarmid, Hrsg.) aus dem Jahre 1968, und dem vornehmlich nach einzelnen Verbindungen gegliederten, insgesamt siebenbändigen Handbook of Organosilicon Compounds (V. Bažant, V. Chvalovský, J. Rathouský, Hrsg.) aus den Jahren 1965 und 1973, zwar eine Vielzahl an Jahresübersichten oder Monographien über einzelne Verbindungsklassen existiert, aber eben keine aktuelle, zusammenfassende Darstellung des Gesamtgebietes.

Zur neuen Blüte der Organosiliciumchemie beigetragen haben die meist erst in den letzten Jahren isolierten oder nachgewiesenen ungesättigten Verbindungen, deren Beschreibung unter verschiedenen Aspekten sich als roter Faden durch viele Beiträge zieht. Dennoch ist es den Herausgebern gelungen, allzu starke Überlappungen zu vermeiden, so

daß auf diesem Teilgebiet eine in sich geschlossene aktuelle Darstellung vorliegt.

Nach dem einleitenden Kapitel zum Vergleich von Kohlenstoff und Silicium (*J. Y. Corey*, 56 S.), das sich teilweise wie eine zusammenfassende Darstellung der folgenden Beiträge liest, folgt eine brillante Darstellung der theoretischen Behandlung von Organosiliciumverbindungen (*Y. Apeloig*, 170 S.). In zwei nützliche Übersichten zur Strukturchemie (*W. S. Sheldrick*, 38 S.) und zur Thermochemie (*R. Walsh*, 21 S.) eingebettet findet sich eine Beschreibung der dynamischen Stereochemie am Silicium (*R. J. P. Corriu*, *C. Guerin*, *J. J. E. Moreau*, 66 S.). Ein ähnlicher Artikel derselben Autoren erschien zwar erst kürzlich in einer anderen Reihe (*Top. Stereochem.* 15 (1984) 43), einen derartig grundlegenden Artikel liest man jedoch auch ein zweites Mal gerne, zumal in einer aktualisierten und ergänzten Form. Dieses gilt leider nicht für den Beitrag über die Analyse von Organosilicium-Verbindungen (*T. R. Crompton*, 52 S.), der praktisch unverändert aus Band 2 der Reihe „Chemical Analysis of Organometallic Compounds“ aus dem Jahre 1974(!) übernommen ist. Es mutet heute schon kurios an, wenn als moderne apparative Methoden lediglich Gaschromatographie und IR-Spektroskopie im Detail diskutiert werden.

Gewohnt souverän behandeln *H. Schwarz* die Ionenchemie in der Gasphase (64 S.) sowie *H. Bock* und *B. Solouki* die Photoelektronenspektren (98 S.) von Siliciumverbindungen. Der letztgenannte Artikel bereitet durch die zahlreichen klaren Abbildungen, aber auch durch die eingestreuten kritischen Anmerkungen durchweg ein Lesevergnügen. Dazwischen geschoben ist ein kurzer Abschnitt über  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie (*E. A. Williams*, 44 S.).

Das Kernstück früherer Monographien über Organosilicium-Verbindungen, die Schilderung der Methoden zur Knüpfung von Si-C-Bindungen, findet sich etwas verloren als Kapitel 10 wieder, in dem *L. Birkofer* und *O. Stuhl* auf 106 Seiten Darstellungswege für Organosilane unter Einbeziehung von SiN-, SiO-, SiS-, SiSe- und SiTe-funktionalisierten Siliciumverbindungen zusammenstellen. Nach einem Exkurs in die Anwendung einiger Organosilane in der Synthese (*G. L. Larson*, 46 S.), behandeln *A. R. Bassindale* und *P. G. Taylor* das Säure-Base- sowie das Komplexbildungsverhalten von Organosilanen (30 S.). Von denselben Autoren stammen auch die Kapitel zu den Mechanismen des nucleophilen Angriffs am Silicium (54 S.) und der für den präparativ arbeitenden Organiker vielleicht besonders interessante Abschnitt über aktivierende und dirigierende Effekte des Siliciums (71 S.).

Wie kaum anders zu erwarten, sind die Beiträge von *A. G. Brook* zur Photochemie (42 S.), *R. Tacke* und *H. Linoh* zur Bioorganosiliciumchemie (64 S.) und von *R. West* über Polysilane (34 S.) kompetent geschrieben und hochaktuell. Gespannt mußte man sein auf den Abschnitt von *G. Raabe* und *J. Michl* über Mehrfachbindungen am Silicium (128 S.), da dieselben Autoren Ende 1985 einen nicht nur durch seine Länge ausgezeichneten Übersichtsartikel zum gleichen Thema in *Chemical Reviews* veröffentlicht hatten. Durch Verzicht auf Aspekte, die in anderen Kapiteln dieses Handbuchs behandelt wurden, also durch Kürzung (!) und Aktualisierung ist erneut eine ausgezeichnete kritische Bewertung der Literatur zu diesem Thema entstanden.

Ogleich der Begriff „Hypervalenz“ nicht unumstritten ist, geben *R. J. P. Corriu* und *J. C. Young* unter dieser Überschrift einen lezenswerten Überblick (48 S.) über penta- und hexakoordinierte Siliciumverbindungen. In dem nur achtseitigen Abschnitt von *J. B. Lambert* und *W. J. Schulz* über dreiwertige Silyl-Ionen wird leider die Chance vertan, die Gründe für die vielen Irrungen und Wirrungen beim Nachweis von  $\text{R}_3\text{Si}^\oplus$ -Ionen in Lösung darzulegen, da nur

hierdurch die sich nun abzeichnende Existenzsicherung dieser Teilchen verständlich wird.

Die Silicone, die allein in der westlichen Welt einen Jahresumsatz von 5–6 Milliarden DM zu verzeichnen haben, kommen im Beitrag von *T. C. Kendrick*, *P. Parbhoo* und *J. W. White* über Siloxan-Polymere und -Copolymere (80 S.) zu ihrem Recht, der Darstellung und Anwendungsmöglichkeiten von Siliconen, aber auch der noch neuen organofunktionellen Polysiloxane beinhaltet.

Nach zwei kurzen Beiträgen von *D. A. Armitage* über Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Bismut-Derivate (32 S.) und über SiS-, SiSe- und SiTe-Verbindungen und einer umfangreicheren Übersicht zu den Übergangsmetallsilyl-Derivaten (*T. D. Tilley*, 63 S.), schließt ein informatives Kapitel über Hydrosilylierungsreaktionen (*I. Ojima*, 48 S.) den Text ab.

Ein Register mit den Namen aller in den Literaturziten genannten Autoren und ein Substanzregister finden sich am Schluß des zweiten Bandes. Während das Arbeiten mit dem Stoffregister wegen der nicht immer einheitlich verwendeten Nomenklatur gelegentlich Schwierigkeiten bereitet, ist das Namensverzeichnis erfreulich fehlerfrei. Allerdings war der Rezensent überrascht, daß von einem bekannten Münchener Chemiker neben der bürgerlichen offensichtlich noch eine adlige Linie existiert.

Die Ausstattung beider Bände ist gut, die Formelschemata sind klar und gut lesbar. Daß gelegentlich einmal ein R fehlt oder das Silicium zum Schwefel verkümmert, ist kaum zu vermeiden. Ins Auge fallende Irrtümer sind selten. So ist beispielsweise der Hydrosilylierungsmechanismus auf Seite 1343 falsch aus der zitierten Arbeit übernommen, der auf den Seiten 659/660 angeführte Syntheseweg für Tetracyclohexylsilan wurde bereits 1966 widerlegt.

Die Literatur soll den Zeitraum bis Mitte 1987, gelegentlich bis Anfang 1988 abdecken. Dieses wird meist, jedoch nicht immer erreicht.

Im Vorwort weisen die Herausgeber darauf hin, daß die vorgesehenen Kapitel über „Silyl-Radikale, Silylene und Umlagerungen“ und über „Silicium-Stickstoff-Bindungen“ nicht realisiert werden konnten. Das ist insofern bedauerlich, als gerade in diesen Bereichen in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt werden konnten. So konnten beispielsweise Silandiyle (Silylene) in größerer Zahl in der Matrix isoliert werden und ergaben bei Abfangreaktionen eine Reihe neuartiger cyclischer und offenkettiger Verbindungen.

Die vorliegenden Bände sind sicherlich ein Muß für jede Hochschulbibliothek. Unklar ist die Preisangabe des Verlags, da eine große, international tätige Buchhandlung in der Bundesrepublik für beide Teile einen Preis von über DM 1.700,- fordert!

Manfred Weidenbruch [NB 991]

Fachbereich Chemie  
der Universität Oldenburg

**Mechanistic Principles of Enzyme Activity.** Herausgegeben von *J. F. Liebman* und *A. Greenberg*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York 1988. 404 S., geb. DM 204.00. – ISBN 3-527-26907-X/0-89573-706-X

In den letzten zehn Jahren hat sich die Enzymchemie dank der Fortschritte auf verwandten Gebieten und dank verbesserter Geräte und Meßverfahren stark gewandelt. Die Forschung konzentriert sich nicht mehr ausschließlich auf das Substrat und den Mechanismus der chemischen Katalyse, sondern umfaßt auch die differenzierten, für die Katalyse