

Von der Koordinationschemie des Aluminiums über das Bourbaki-Gambit bis zur Biokatalyse in der organischen Synthese

Coordination Chemistry of Aluminum. Herausgegeben von G. H. Robinson. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1993. XIII, 234 S., geb. 189.00 DM/115.00 \$. – ISBN 3-527-28149-5/1-56081-059-9

Im vorliegenden Buch, das sich vorwiegend mit Eigenschaften und Strukturen aluminiumorganischer Verbindungen beschäftigt, wird eine wichtige Übersicht über dieses sehr aktuelle und in den letzten Jahren sich außerordentlich rasch ausweitende Arbeitsgebiet gegeben. A. Haaland bemüht sich im ersten Kapitel erfolgreich darum, durch die Klassifizierung der Wechselwirkungen von Atomen der fünften und sechsten Hauptgruppe zu Aluminium Ordnung in die verwirrende Zahl von Beispielen mit einer außerordentlich breiten Streuung von Bindungslängen zu bringen. Durch die auf den ersten Blick eher willkürliche Trennung in kovalente und dative Bindungen einschließlich der Mischung beider Formen wird ein sehr einfaches und anschauliches Konzept erreicht, das von ganz wenigen Ausnahmen abgesehen auch kleine Effekte richtig zu beschreiben vermag.

Im zweiten Kapitel stellt G. H. Robinson die faszinierende Strukturvielfalt vor, die für den Bereich der Al-N-Chemie inzwischen bekannt ist. Durch Umsetzung von Trialkylaluminium-Verbindungen mit einfachen oder chelatisierenden Aminen gelangt man inzwischen von monomeren Aminoalananen bis hin zu Clustern mit acht Al-N-Einheiten. An dieses Kapitel schließt sich ein vom sonstigen eher elementorganisch orientierten Inhalt abweichender Beitrag an, in dem C. Orvig

über die Koordinationschemie des Aluminiums in wässriger Lösung berichtet. Dieses in der gegenwärtigen Euphorie der Chemie der dritten Hauptgruppe arg vernachlässigte Arbeitsgebiet liefert, wie eindrucksvoll gezeigt wird, noch immer bemerkenswerte Resultate, wobei das Hauptinteresse naturgemäß kinetischen und thermodynamischen Daten gilt. Es besitzt daneben einen sehr aktuellen Bezug: Die Transportmechanismen von Aluminium-Ionen im menschlichen Körper werden im Zusammenhang mit der Alzheimer-Krankheit sehr intensiv untersucht.

A. R. Barron gibt eine sehr schöne Übersicht über Verbindungen mit Aluminium in ungewöhnlichen Oxidationsstufen, die in reiner und bei Raumtemperatur beständiger Form erst im Lauf der letzten Jahre zugänglich wurden. Bemerkenswerterweise wird dabei auch ausführlich über unbeständige, nur in fester Matrix erhaltenen und untersuchte Spezies, beispielsweise aus Al und CO oder C_2H_4 , berichtet; der Vollständigkeit halber hätte man an dieser Stelle auch eine kurze Darstellung zu den unter extremen Bedingungen in der Gasphase erzeugten und untersuchten Teilchen bringen können. Nach den erst in jüngster Zeit isolierten und kristallstrukturanalytisch charakterisierten Verbindungen mit Al-Al-Bindung und Clustern aus Al-Atomen behandelt Barron paramagnetische Spezies, wobei sich in vielen Fällen zeigt, daß die freien Elektronen auf den Liganden zentriert sind und das Al-Atom tatsächlich die normale Dreiwertigkeit aufweist. Der Referent erlaubt sich hier eine kleine Anmerkung zur Korrektur: Als Kriterium für das Vorliegen einer isolierten Al-Al-Bindung wird in dem Artikel aufgrund der Ergebnisse an R_2AlAlR_2 [$R = CH(SiMe_3)_2$] eine ^{13}C -NMR-Verschiebung der α -C-Atome nach tiefem Feld genannt; dies ist aber sicher nicht zutreffend, da alle Aluminiumverbindungen mit dreifach koordiniertem Aluminiumatom und einer Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe eine entsprechende Tieffeldverschiebung aufweisen.

Bleiben noch zwei Kapitel des Buches von J. P. Oliver et al. sowie von J. L. Atwood, die ausführlich und sehr übersichtlich über Alkoxide und Thiolate bzw. über

kationische und anionische aluminiumorganische Verbindungen berichten. Letzteres behandelt sehr ausführlich die Bildung von Clathraten anionischer, zweikerniger Aluminiumverbindungen; etwas zu kurz kommen dabei die kationischen Vertreter, die man zwar schon lange kennt, die aber nicht immer kristallstrukturanalytisch untersucht sind. Insbesondere fehlt mir ein Hinweis auf die Reaktion von $AlCl_3$ mit Pyridin, die bereits 1982 vollständig (einschließlich Kristallstruktur) beschrieben wurde.

Insgesamt halte ich dieses leicht lesbare Buch für eine gelungene Zusammenstellung zum vorliegenden Thema, das man auf Kosten der Übersichtlichkeit auch ausdehnen könnte auf beispielsweise Al-P-, Al-As-, Al-Übergangsmetall- oder Al-Alkyl-Verbindungen. Die Lektüre hat mir als einem mit dem Thema bereits vertrauten Leser viel Spaß gemacht, wobei ich über die unweigerlich vorhandenen Fehler hinwegsehen möchte. Das Buch richtet sich aber nicht nur an Spezialisten der dritten Hauptgruppe, sondern ist auch als Nachschlagewerk allgemein geeignet, da es für das sich rasch fortentwickelnde Thema mit einer breiten Anwendung die Literatur bis 1991 recht vollständig recherchiert und die Ergebnisse, zum Teil sehr übersichtlich in Tabellen und Abbildungen, wiedergibt.

Werner Uhl
Fachbereich Chemie
der Universität Oldenburg

Kinetic Theory and Irreversible Thermodynamics. Von B. C. Eu. Wiley, Chichester, 1992. 732 S., geb. 67.00 £. – ISBN 0-471-61524-2

Die Thermodynamik irreversibler Prozesse in Gleichgewichtsnähe ist heute ein etabliertes Teilgebiet der Physik und der Physikalischen Chemie. Zur Berechnung der durch irreversible Prozesse hervorgerufenen Entropieproduktion nimmt man an, daß sich lokal ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat. Zwischen Flüssen und treibenden thermodynamischen Kräften werden lineare Ansätze gewählt, bei denen die Reziprozitätsbedin-

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensionen sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an den Buchredakteur Dr. Gerhard Karger, Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-69451 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland, senden. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.