

neuartige Mehrfachbindungen der schwereren Hauptgruppenelemente, die nicht unwesentlich zur Renaissance der Molekülchemie in den letzten beiden Jahrzehnten beigetragen haben. Den Herausgebern ist es gelungen, für die einzelnen Kapitel durchweg kompetente Autoren zu gewinnen, die meist sogar Pionierarbeit auf dem jeweiligen Gebiet geleistet haben.

Eingeleitet wird der Reigen mit einer lezenswerten Übersicht von P. J. Brothers und P. P. Power über Mehrfachbindungen, an denen die schwereren Elemente der 3. Hauptgruppe, Aluminium, Gallium, Indium und Thallium, beteiligt sind. In sehr übersichtlicher Weise werden homo- und heteronucleare Einfachbindungen dieser Elemente vorgestellt, diese wiederum mit isolierten oder postulierten Mehrfachbindungen verglichen und plausible Erklärungen für die Bindungssituation in den Molekülen gegeben.

Fast ein Viertel des Buches füllt der Artikel von A. G. Brook und M. A. Brook über die Chemie der Silene, Verbindungen mit einer Silicium-Kohlenstoff-Doppelbindung. Alle Facetten dieser noch recht neuen Verbindungsklasse werden in beispielhafter Form präsentiert und durch ein umfangreiches Literaturverzeichnis abgerundet. Die Lust mancher Organiker, nicht nur Reaktionsweisen, sondern auch Verbindungen eher durch Namen denn durch Funktionalität zu charakterisieren, spiegelt sich auch in diesem Abschnitt wider, in dem Begriffe wie Brook-, Wiberg- oder Jones-Auner-Silene kreiert werden, bei denen bezweifelt werden muß, ob sie Bestand haben werden. Dem Fazit der Autoren, daß die Silenchemie ihren Zenit überschritten hat, muß wohl zugestimmt werden, obgleich eine Neubelebung nicht auszuschließen ist.

Deutlich kürzer, aber nicht weniger kompetent geschrieben, sind die Übersichten von J. Hemme und U. Klingebiel über Silicium-Stickstoff- sowie die von M. Driess über Silicium-Phosphor- und Silicium-Arsen-Mehrfachbindungen. Da Moleküle mit diesen Strukturelementen meist erst in den letzten Jahren in reiner Form isoliert wurden, ist deren Chemie naturgemäß noch nicht so breit gefächert wie die anderer Mehrfachbindungssysteme.

Deshalb muß es überraschen, daß R. Okazaki und R. West kaum mehr Seiten benötigen, um die inzwischen gut dokumentierte Chemie stabiler oder nahezu stabiler Disilene, Verbindungen mit einer Silicium-Silicium-Doppelbindung, abzuhandeln. Durch Verwendung übersichtlicher Tabellen und vieler, gut strukturierter Formelschemata gelingt das Kunststück, auf wenig Raum alle relevanten

Informationen zu vermitteln. Glücklicherweise wird die „Drohung“, nur Literatur ab 1987 zu berücksichtigen, nicht stringent eingehalten, da auch ältere Arbeiten angemessen gewürdigt werden.

Eine schwierige Aufgabe hatten K. M. Baines und V. G. Gibbs zu bewältigen, die über homo- und heteronucleare Doppelbindungen mit Germanium und Zinn als Bindungspartner berichten. Auch dieses, etwas heterogene Gebiet wird durch leicht lesbare tabellarische Auflistungen und klare Formelzeichnungen in überzeugender Weise dargeboten.

Leicht enttäuschend ist das vorletzte Kapitel von A. J. Ashe und S. Al-Ahmed, in dem Diheteroferrocene mit Arsen, Antimon und Bismut behandelt werden. Hier wurde die Chance vertan, neuere Entwicklungen bei den Mehrfachbindungssystemen des Arsens, Antimons und Bismuts darzulegen, wobei stellvertretend für andere Moleküle etwa die Arsaalkene und Arsaalkine genannt seien. Der Artikel ist sicherlich ebenso gut geschrieben wie die anderen Beiträge in diesem Buch, wirkt aber durch seine abweichende Themenwahl eher deplaziert. Das ist umso verständlicher, als Ashe beispielsweise mit der eleganten Synthese von Phospha-, Arsa-, Stiba- und Bismutabenzol selbst wesentliche Beiträge zu den Mehrfachbindungen der 5. Hauptgruppe geleistet hat.

Ein Kapitel über Bor-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen von J. J. Eisch, das aus schwer nachvollziehbaren Gründen an das Ende gerutscht ist, rundet den Textteil ab. Bis auf die Carborane, die der Autor lieber den Anorganikern überläßt, sind in dieser schönen Übersicht acyclische Borane ebenso vertreten wie cyclische und polycyclische Systeme unter Einschluß der nichtklassischen Methylenborane. Den Schluß bildet schließlich ein recht ausführliches Stichwortregister.

Offensichtlich mußten die Herausgeber einen Kompromiß, zwischen dem was wünschenswert und dem was machbar ist, finden. Obgleich in den meisten Kapiteln Hinweise auf theoretische Aspekte enthalten sind, wäre eine zusammenfassende Abhandlung begrüßenswert gewesen. Ebenso ist zu fragen, wenn schon ein Kapitel über Bor-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen enthalten ist, warum nicht auch ein Abschnitt über entsprechende Bor-Stickstoff-Bindungen.

Insgesamt gesehen liegt jedoch ein lezenswertes Buch vor, das durch den klaren Satz und die meist einheitlichen Formelzeichnungen besticht. Die Literatur ist überwiegend bis Ende 1994, gelegentlich sogar bis Anfang 1995, erfaßt. Daß dennoch einige Kapitel schon wieder ergänzt werden müßten, demonstriert die hohe

Aktualität der behandelten Themen. Die Monographie kann jedem, der sich für die Molekülchemie der Hauptgruppenelemente interessiert, empfohlen werden.

Manfred Weidenbruch
Fachbereich Chemie
der Universität Oldenburg

The Chemistry of Organophosphorus Compounds. Vol. 4. Ter- and quinquivalent Phosphorus Acids and their Derivatives. (Serie: The Chemistry of functional Groups; Serienherausgeber: S. Patai und Z. Rappoport); Herausgegeben von F. R. Hartley; Wiley, Chichester, 1996. 945 S., geb. 320.00 £.—ISBN 0 471 95706-2

Mit dem jetzt vorliegenden vierten Band ist das Gesamtwerk der „Chemistry of Organophosphorus Compounds“, sechs Jahre nach Erscheinen des ersten Bandes, abgeschlossen, und es ist angezeigt, neben der Betrachtung dieses letzten Bandes eine Bewertung des Gesamtwerkes zu versuchen. In früheren Besprechungen (vgl. z.B. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 374) wurde bereits darauf hingewiesen, daß das Gesamtkonzept des Werkes nach den ersten drei Bänden nicht klar erkennbar ist. Diese Feststellung muß auch für den jetzt vorliegenden abschließenden Band der Serie aufrechterhalten werden.

Insgesamt sind zehn wichtige Kapitel der Organophosphor-Chemie behandelt worden. Die Autoren sind auf ihren Gebieten anerkannte Spezialisten. Mit nicht weniger als fünf Kapiteln (über 600 Druckseiten) ragt dabei R. S. Edmundson heraus. Einem kurzen Kapitel über Derivate von Säuren des dreiwertigen Phosphors (O. Dahl) folgen fünf Kapitel von R. S. Edmundson über Phosphonsäuren bzw. Phosphinsäuren und ihre Derivate. Besonders im Falle dieser Kapitel wäre es wünschenswert gewesen, wenn sie schon früher erschienen wären. In Beziehung dazu steht ein Beitrag von E. Breuer über Acylphosphonate. Sehr willkommen ist ein Kapitel von R. A. J. O'Hair über die massenspektrometrische Untersuchung von Organophosphor-Verbindungen. Einmal mehr erhebt sich die Frage: warum sind solche Kapitel, die physikalische/analytische Methoden in der Organophosphor-Chemie betreffen, verstreut über mehrere Bände, warum sind sie nicht in ein und demselben Band des Werkes erschienen? Die Besprechung der biologischen Aktivität von Phosphon- und Phosphinsäuren (A. Kalir, H. H. Kalir) sowie

der Chemie von phosphororganischen Kampfstoffen (R. M. Black, J. M. Harrison) sind Themen, die in einem Werk wie dem vorliegenden nicht fehlen dürfen.

Die in den Besprechungen der vorhergehenden drei Bände der Serie gemachten Bemerkungen treffen auch für den letzten Band zu: Auch hier werden Themen der Organophosphor-Chemie von zentraler Bedeutung von kompetenten Autoren behandelt. Durchweg sehr ausführliche Literaturlisten eröffnen den Zugang zur Originalliteratur ebenso wie Hinweise auf Übersichtsartikel und Monographien. Die Literaturzitate reichen, zum Teil mehr als in den vorhergehenden Bänden, nicht selten bis in die jüngste Vergangenheit; durch „Notes added in proof“ wird die Darstellung noch aktueller. Eine encyclopädische Literatur-Zitierung scheint indessen nicht beabsichtigt gewesen zu sein.

Leider muß gerade bei diesem so wichtigen Thema wie zuvor vermerkt werden, daß in bezug auf die Angabe von Autorennamen oft geringe Sorgfalt verwendet wurde. Die Vielzahl der Namensverstümmelungen verstört; noch mehr die Wiedergabe von Namen ein- und desselben Autors in zwei oder gar drei Versionen, die dann im Autorenindex gegebenenfalls an verschiedenen Stellen auftreten. Mit besonders geringer Sorgfalt werden die Namen nicht-angloamerikanischer Autoren angegeben. Umlaute werden praktisch grundsätzlich als nicht existierend behandelt. Bei einer Veröffentlichung wie der vorliegenden sollte als bekannt vorausgesetzt werden, daß es eine Zeitschrift unter der Bezeichnung *Chemische Berichte* vor 1945 nicht gegeben hat und daß z.B. die Angabe *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* unvollständig ist. Einige Referenzangaben erwiesen sich bei der Überprüfung gar als falsch.

Wie schon für die vorhergehenden Bände bemerkt wurde, muß erneut und zusammenfassend festgestellt werden: Gesamtkonzept bzw. Gliederung des Werkes sind schwierig erkennbar. Vor allem für den Nichtfachmann ist es nicht einfach, sich über ein bestimmtes Thema zu informieren, sofern er darüber nicht sehr genaue Vorstellungen hat. Ein Gesamtplan des verbündigen Werkes, zum Beispiel als Beigabe zum vierten Band, wäre wünschenswert gewesen und hätte die Übersichtlichkeit und Benutzerfreundlichkeit des (überdies in kleiner Schrift eng gedruckten) Werkes verbessert.

Die jetzt vorliegenden Bände stellen, trotz der vorstehenden einschränkenden Bemerkungen, fraglos die zur Zeit aktuellste Darstellung des Gesamtgebietes der Chemie der Organophosphor-Verbindungen dar und sind eine erfreuliche Ergän-

zung der Pataischen Gesamtserie. Daran kann kein an irgendwelchen Aspekten der Organophosphor-Chemie interessierter Chemiker vorbeigehen. Abschließend ist die leider unvermeidliche Feststellung zu erheben, daß bei einem Preis von 320.00 £ allein für den jetzt vorliegenden vierten Band nicht damit zu rechnen ist, daß das Werk seinen Weg in die persönliche Bibliothek des praktizierenden Organophosphor-Chemikers finden wird, so wünschenswert dies wäre.

Reinhard Schmutzler
Institut für Anorganische und
Analytische Chemie
der Technischen Universität
Braunschweig

Chemische Gleichgewichte. Von M. Binnewies. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996. 237 S., Broschur 48.00 DM.—ISBN 3-527-29371-X

Die Verwendung von programmierbaren Taschenrechnern ist in den Klausuren zum chemischen Anfängerunterricht an den meisten Universitäten verboten – aus gutem Grund, denn die Lösungswege für die althergebrachten Fragen zu pH-Wert-Rechnungen, Löslichkeiten und idealem Gas sollten im Kopf und nicht extern gespeichert sein. Für die von Michael Binnewies erläuterte Methode zur Berechnung von Gleichgewichtskonzentrationen dagegen ist die Benutzung eines programmierbaren Taschenrechners oder Personalcomputers unverzichtbar, werden hier doch ausschließlich numerische Iterationsverfahren anstelle der klassischen algebraischen Lösungsansätze verwendet. Die Gleichgewichtskonzentrationen $[A_1]$ und $[A_2]$ für das einfachste homogene Dissoziationsgleichgewicht $A_2 = 2 A_1$ zum Beispiel erhält man, indem man wie gewohnt das Massenwirkungsgesetz und eine Stoffmengenbilanz als Bestimmungsgleichungen aufstellt. Dann jedoch wird nicht umgeformt und eingesetzt, sondern ein beliebiger Startwert für – zum Beispiel – $[A_2]$ gewählt, $[A_1]$ mit Hilfe der vorgegebenen Gleichgewichtskonstante berechnet und die sich aus diesen beiden Werten ergebende Stoffmenge mit der bekannten Soll-Stoffmenge (etwa einer Anfangskonzentration) verglichen. Natürlich ist es höchst unwahrscheinlich, daß sich bei ei-

nem beliebig gewählten Startwert sofort eine Übereinstimmung ergibt; der Quotient aus Soll-Stoffmenge und berechneter Stoffmenge jedoch kann, eventuell mit einem Exponenten versehen, als Faktor für die Veränderung des Startwertes dienen, womit ein neuer Zyklus beginnt. Die Berechnungen werden iterativ solange wiederholt, bis die Stoffmengenbilanz im Rahmen einer vorgegebenen Genauigkeit erfüllt ist. Eine solche Iteration kann mit Hilfe eines kleinen BASIC-Programms auf einem Personalcomputer leicht durchgeführt werden, die heute verfügbaren Rechengeschwindigkeiten liefern die richtigen Gleichgewichtskonzentrationen $[A_1]$ und $[A_2]$ praktisch momentan. Nun ist für ein so einfaches Beispiel keinerlei Vorteil dieses Verfahrens gegenüber der klassischen algebraischen Methode zu erkennen; das ändert sich jedoch rasch, wenn man zu nur mäßig komplizierteren Systemen übergeht.

Bei der Dissoziation einer einprotonigen Säure in Wasser beispielsweise werden den Studenten üblicherweise Nährungsformeln für schwache und starke Säuren hergeleitet, und auf die Berücksichtigung der Eigendissoziation des Wassers wird fast immer verzichtet, obwohl das bei sehr schwachen oder sehr verdünnten Säuren zu Fehlern führen kann. Mit Hilfe des Iterationsverfahrens dagegen kann man das Problem allgemein und unter Einbeziehung der Eigendissoziation behandeln, ohne daß wesentlich mehr Aufwand als beim ersten Beispiel nötig wäre. Schon für zweiprotonige Säuren schließlich ist die algebraische Lösung alles andere als trivial und wird in den meisten einführenden Lehrbüchern nicht mehr behandelt. Die Berechnung des pH-Wertes durch Iteration dagegen ist einfach und demonstriert zum Beispiel für eine 0.01 mol L^{-1} Schwefelsäure-Lösung sehr schön, daß die zweite Dissoziationsstufe bei dieser Verdünnung eben nicht vernachlässigt werden darf. Ebenso korrekt lassen sich noch kompliziertere Fälle wie die komplexometrische Titration von Zn^{2+} mit EDTA behandeln; dieses für die Analytik wichtige Problem kann auf klassischem Wege nur mit Hilfe mehrerer grober Näherungen gelöst werden.

Der Leser wird in diesem Buch geschickt durch stetig komplizierter werdende Beispiele in die iterative Berechnung von Gleichgewichtskonzentrationen eingeführt, wobei jedes Kapitel konsequent dem gleichen klaren, didaktisch gelungenen Aufbau folgt. Zunächst werden die ablaufenden chemischen Reaktionen formuliert, die Zahl der zu berechnenden Konzentrationen ermittelt und die dafür nötigen Bestimmungsgleichungen