

werden die physikochemischen Grundlagen der Hämproteinstruktur und der zur Aufklärung verwendeten spektroskopischen Untersuchungsmethoden wie NMR-, EPR-, CD-, MCD-, Fluoreszenz-, Phosphoreszenz-, Mössbauer- sowie Röntgen-Spektroskopie beschrieben. Exemplarisch werden Ergebnisse diskutiert und in Tabellen zusammengefaßt. Ein weiteres Kapitel listet alle bekannten Aminosäuresequenzen von Cytochromen c auf. Sehr ausführlich werden die Raum- und Kristallstrukturen behandelt, aber auch diejenigen von Modifikationen mit verändertem Zentralatom oder modifizierten Aminosäuren. Im Kapitel zur Evolution werden die Probleme von phylogenetischen Bäumen, der molekularen Uhr und der Theorie des random genetic drift ebenso ausführlich diskutiert wie Fragen von Genus und Spezies bei Bakterien oder der Endosymbionten-Theorie für die Entstehung von Mitochondrien und Chloroplasten. Ein weiteres Kapitel behandelt die Redoxpotentiale von Cytochromen c, wobei wieder die physikochemischen Grundlagen ausführlich und übersichtlich dargestellt werden. Im letzten Kapitel wird das Problem von Elektron-Transfer-Mechanismen sehr eingehend und grundsätzlich behandelt.

Die Autoren haben es ausgezeichnet verstanden, die vielfältige Literatur zum Thema Cytochrom c mit den physikochemischen Grundlagen zu verknüpfen und zu allgemein gültigen Aussagen zusammenzufassen. Das Buch wendet sich zunächst an den Spezialisten, vermittelt aber auch dem unerfahrenen Studenten grundlegende Kenntnisse zum Studium von Hämproteinen. Daher wird es auch in zehn Jahren noch ein aktuelles Nachschlagewerk sein. Das Buch sollte in Bibliotheken von Instituten, die über Energiemetabolismus arbeiten, ebensowenig fehlen wie in biophysikalischen Instituten.

Bernhard Kadenbach
Fachbereich Chemie
der Universität Marburg

Adsorption of Molecules at Metal Electrodes. (Reihe: *Frontiers of Electrochemistry*.) Herausgegeben von *J. Lipkowski* und *P. N. Ross*. VCH Publishers, New York/VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992. XI, 414 S., geb. 246.00 DM, 145.00 \$. – ISBN 0-89573-786-8, 0-89573-789-2 (Set)/3-527-28008-1, 3-527-28007-3 (Set)

Eine elektrochemische Doppelschicht bildet sich nahezu an allen Phasengrenzen. Die treibenden Kräfte sind Unterschiede in den chemischen Potentialen der Ladungsträger, die, wenn auch in breit variierenden Konzentrationen, bei den Phasen gemeinsam sind. Die sich einstellende Galvanispannung ist nicht direkt meßbar. Adsorbierte Moleküle beeinflussen sekundär die elektrochemische Doppelschicht. Im Falle von Dipolmolekülen kommt zur chemischen Wechselwirkung mit der Oberfläche wiederum der starke elektrostatische Effekt hinzu.

Im vorliegenden Band wird in acht Beiträgen die Adsorption von Molekülen an Metallelektroden behandelt. Die Themen sind aber sehr viel spezialisierter, als es der Titel vermuten läßt. Als Metalle fungieren ganz überwiegend Quecksilber oder Platin. Beim Einsatz der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS) als oberflächen-spektroskopische Methode werden naturgemäß die methode-spezifischen Metalle Silber und Gold eingesetzt. Nur im Beitrag von Plieth et al. werden sehr kurz die beiden wichtigsten Gebrauchsmetalle, Eisen und Aluminium, angeführt. Die andere Phase ist eine Elektrolytlösung, die die organischen Moleküle enthält, aber auch adsorbierbare Ionen wie HSO_4^- und CN^- . Methodisch werden traditionelle Meßver-

fahren wie Ellipsometrie und Reflexionsspektroskopie, aber auch moderne Methoden wie Infrarot-Reflexions-Adsorptions-Spektroskopie (IRRAS), SERS und die Auswertung der zweiten Harmonischen bei der Raman-Spektroskopie herangezogen. Detailaussagen über Struktur der Doppelschicht, Art der Adsorption und Phasenumwandlungsdynamik von Monoschichten sind möglich geworden. So kann das Benzonitrilmolekül auf vier Arten adsorbiert werden: flach, gewinkelt mit starker Wechselwirkung der Dreifachbindung der Nitrilgruppe unter Bildung von zwei oder vier Bindungen mit der Oberfläche und „senkrecht“, am einsamen Elektronenpaar der Nitrilgruppe. In den beiden ersten Beiträgen von Guidelle und von Buess-Herman stehen theoretische Beiträge und die Anwendung von Molekülmodellen im Vordergrund, während in den restlichen Kapiteln über die experimentellen Ergebnisse, die mit den verschiedenen oberflächenanalytischen Methoden erhalten worden sind, ausführlich berichtet wird.

Für den Insider ist dieser Band sicher eine Quelle für Detailinformationen über Theorie und Methodik von entsprechenden Messungen. Die Literatur ist bis Ende der achtziger Jahre berücksichtigt. Die Elektrochemie kann aus diesen schönen Ergebnissen viel lernen. Allerdings wird der Praktiker vergebens danach suchen, wie ein Acrylnitrilmolekül auf einer Cadmiumkathode liegt (Monsanto-Elektrosynthese von Adipodinitril) oder wie typische Korrosionsinhibitoren auf Eisen adsorbiert sind. Leider hat sich auch niemand die Mühe gemacht, eine zusammenfassende Analyse zu schreiben. Aber das ist der Normalfall. Das Werk wird seinen Weg in die Bibliotheken finden, der hohe Preis wird aber wohl den Wissenschaftler als Individuum von einer privaten Beschaffung abhalten.

Fritz Beck
Fachgebiet Elektrochemie
der Universität-Gesamthochschule Duisburg

Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems. Von *R. B. Jordan*. Oxford University Press, Oxford, 1991. 292 S., geb. £ 30.00. – ISBN 0-19-506945-5.

Das Buch ist in Anlehnung an einen einsemestrigen Kursus entstanden, den der Autor die letzten 20 Jahre für Studenten höherer Semester gehalten hat. In seiner Ausgewogenheit bietet es nicht nur grundlegende Prinzipien, sondern berichtet auch über mechanistische Untersuchungen anorganischer, metallorganischer und bioanorganischer Systeme.

Die beiden ersten Kapitel sind dem handwerklichen Rüstzeug, Geschwindigkeitsgesetz und Mechanismus gewidmet; hier wird der experimentelle und theoretische Hintergrund für das Studium von Reaktionsmechanismen beleuchtet. Kapitel 3 befaßt sich mit Ligandensubstitutionen, wobei detailliert charakteristische Versuche zum Nachweis bestimmter Mechanismen abgehandelt werden. Dieser Teil vermittelt ausgewogen den gegenwärtigen Kenntnisstand derartiger Vorgänge. Stereochemische Veränderungen in anorganischen und metallorganischen Verbindungen sind Gegenstand des vierten Kapitels. Im fünften Kapitel werden Ligandensubstitutionen, Insertionen sowie oxidative Additionen von metallorganischen Systemen behandelt, ferner die katalytische Hydrierung von Alkenen sowie die homogene Katalyse durch metallorganische Verbindungen. Kapitel 6 ist den Oxidations/Reduktionsreaktionen gewidmet. Zur Sprache kommen „inner-sphere“- und „outer-sphere“-Elektronentransfers sowie Intervallenz und Elektronentransfer in Metalloproteinen. Kapitel 7 behandelt die anorganische Photochemie. Die meisten angeführten Beispiele sind klassische Koor-

dinationsverbindungen (Co^{III} , Rh^{III} , Cr^{III}); es werden jedoch auch Organometallsysteme mit einbezogen. Ausgespart wurde lediglich die detaillierte Behandlung der Reaktionsmechanismen von Verbindungen im angeregten Zustand. Im letzten Kapitel diskutiert der Autor mechanistische Untersuchungen an bioanorganischen Systemen und behandelt Reaktionen von Vitamin B_{12} , Carbonsäure-Anhydrase sowie enzymatische Reaktionen von O_2 . Im Anschluß daran werden einige in der Literatur beschriebene Probleme aufgegriffen, anhand derer die Studenten überprüfen können, ob sie die behandelte Materie verstanden haben.

Die zahlreichen Literaturhinweise reichen bis in die jüngste Zeit (1990). Das Buch ist gut lesbar und gut aufgemacht und sollte möglichst viele auf diesem Gebiet interessierte Studenten erreichen. Es ist für den Studentenkreis, für den es vom Ausbildungsstand her geschrieben wurde, hervorragend geeignet. Aus der gesamten Art der Darstellung der Materie ist für jeden klar ersichtlich, daß der Autor des Buchs selbst auf diesem Gebiet wissenschaftlich tätig ist.

Rudi van Eldik

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Witten/Herdecke

Transition Metal Hydrides. Herausgegeben von *A. Dedieu*. VCH Publishers, New York/VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992. X, 399 S., geb. 182.00 DM. – ISBN 0-89573-781-7

Hydrido-Übergangsmetall-Komplexe sind seit Hiebers Synthese von (Tetracarbonyl)dihydrido-eisen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ im Jahre 1931 eine der zentralen Stoffklassen in der Koordinationschemie. Daß üblicherweise Komplexe mit einer Metall-Wasserstoff-Bindung von der Organometallchemie beansprucht werden, röhrt hauptsächlich von der immensen Bedeutung dieser Verbindungen in der homogenen Katalyse her. So ist bereits früh die Rolle von $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ als der eigentlich katalytisch aktiven Spezies in Roelens Oxo-Synthese erkannt worden, und die Einschiebung kleiner Moleküle in die Metall-Wasserstoff-Bindung gehört längst zu den Grundreaktionen der homogenen Katalyse. In jüngster Zeit kamen Übergangsmetallkomplexe mit molekularem Wasserstoff als Ligand auf, deren Prototyp $[\text{WPiPr}_3]_2(\text{CO})_3(\eta^2\text{-H}_2)$ Kubas 1984 entdeckte.

Das vorzüglich aufgemachte Buch „Transition Metal Hydrides“ besteht aus zehn Übersichtsartikeln über ausschließlich theoretische und physikochemische Aspekte von Hydrido-Übergangsmetall-Komplexen. Für alle Kapitel wurden international renommierte Experten gewonnen, die den Kenntnisstand der Übergangsmetall-Wasserstoff-Bindung aus ihrer Sicht äußerst kompetent wiedergeben.

Im ersten Kapitel beschreiben Armentrout und Sunderlin die Untersuchungsergebnisse von Hydridspezies in der Gasphase sowie experimentelle Daten zur Bindungsenergie von denkbar einfachen binären Spezies des Typs MH . Einführend werden auch experimentelle Techniken erläutert. Sweany faßt im folgenden Kapitel die Matrixisolationsstudien an Hydrido-Komplexen zusammen. Insbesondere geht Sweany auf die elementare Reaktion von molekularem Wasserstoff mit „nackten“ Metallatomen ein und sichtet kritisch spektroskopische Methoden für die Charakterisierung von Metall-Wasserstoff-Wechselwirkungen.

In den zentralen fünf Kapiteln des Buches werden praktisch alle gegenwärtig interessanten Gebiete der Hydrido-Übergangsmetall-Komplexe vom Standpunkt der Theoretischen Chemie beleuchtet. So fassen Bauschlicher, Jr. und Langhoff die rechnerisch ermittelten Eigenschaften der Bin-

dung in binären Spezies MH zusammen und vergleichen sie mit den spektroskopischen Daten. Hay behandelt in Kapitel 4 ab-initio- und semiempirische Rechnungen oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung von molekularem Wasserstoff sowie gesättigten Kohlenwasserstoffen, während Burdett, Eisenstein und Jackson die Bindungsverhältnisse in Komplexen mit molekularem Wasserstoff als Ligand (den nicht-klassischen Hydrido-Komplexen) erörtern. Eingegangen wird hier auch auf die strukturell und spektroskopisch immer noch intensiv bearbeiteten Polyhydrido-Komplexe. In einem sehr umfassenden Kapitel behandeln Koga und Morokuma Wasserstofftransferreaktionen, worunter sowohl intramolekulare (Insertion) als auch intermolekulare Reaktionen zusammengefaßt werden. Die japanischen Autoren dokumentieren, daß dank der Verfügbarkeit von enormen Rechnerkapazitäten in den letzten Jahren mit ab-initio-Methoden nicht nur Geometrien, sondern vielfach auch Reaktionsprofile von Katalysecyclen berechnet werden können. In Kapitel 7 schließlich sprechen Daniel und Veillard theoretische Aspekte der Photochemie von Hydrido-Komplexen an.

Die letzten drei Kapitel sind einigen Eigenschaften der Hydrido-Komplexe in Lösung gewidmet. Bullock legt die Untersuchungsergebnisse der Isotopeneffekte bei Hydrido-Komplexen ausführlich dar und bietet einen ausgezeichneten Überblick über die wichtige Methode des Isotopenaustausches bei mechanistischen Untersuchungen. Kristjánsdóttir und Norton schildern im folgenden Kapitel die Ergebnisse der maßgeblich im Nortonschen Arbeitskreis durchgeführten Studien zur Aciditätsbestimmung von Hydrido-Organometall-Komplexen. Die Tabellen mit $\text{p}K_a$ -Werten werden sicherlich bei vergleichenden Betrachtungen von großem Nutzen sein. Abschließend erörtert Labinger die hochinteressante Frage, was eigentlich unter einem hydridischen Charakter zu verstehen sei, und stellt die Bedingungen zusammen, die die Nucleophilie von Hydrido-Metall-Komplexen beeinflussen.

Der Herausgeber Dedieu rundet mit allgemeinen Überlegungen zu den angesprochenen Themen das Buch ab. Die bei Werken mehrerer Autoren oft unvermeidliche, trotzdem immer wieder ärgerliche Divergenz in der Form und Darstellung wurde hier recht gut gemeistert, und das Buch ist praktisch fehlerfrei gesetzt. Es bietet mit seinen insgesamt über 1000 Literaturzitaten und einem ausführlichen Sachregister interessierten Lesern eine moderne Übersicht über theoretische und physikochemische Aspekte der Hydrido-Übergangsmetall-Komplexe.

Jun Okuda

Department of Chemistry
State University of New York, Albany (USA)

Microbial Degradation of Natural Products. Herausgegeben von *G. Winkelmann*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1992. XII, 420 S., geb. 248.00 DM. – ISBN 3-527-28354-4

Pilze und Bakterien spielen bei der Mineralisierung aller organischen Verbindungen eine zentrale Rolle. Einen Überblick über Mikroorganismen und deren Enzyme, die am Abbau natürlicher Produkte beteiligt sind, gibt das vorliegende Buch. Die Bedeutung dieser Enzyme geht über den reinen Abbau weit hinaus. Sie sind an vielen biotechnischen Verfahren beteiligt und als Zuschlagstoffe in Produkten enthalten. Unter dem Stichwort „Nachwachsende Rohstoffe“ ist das Interesse an natürlichen Produkten in den letzten Jahren gestiegen. Allein das Bundesministerium für Forschung und