

Zonenschmelzen. Von *H. Schildknecht*. Monographie Nr. 75 zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964. 1. Aufl., XII, 226 S., 220 Abb., 29 Tab., Gzln. DM 26.—.

Ursprünglich für die Reinigung von Halbleitern mit ihren extremen Reinheitsanforderungen entwickelt, hat sich das Zonenschmelzverfahren in wenigen Jahren auch in der präparativen anorganischen und organischen Chemie einen wichtigen Platz erobern können. Das liegt nicht zuletzt daran, daß dieses Verfahren in vielen Fällen die Trennung selbst chemisch verwandter Verbindungen mit guten Ausbeuten ermöglicht, ohne daß man den Umweg über chemische Umsetzungen gehen muß. Steht einmal eine geeignete Apparatur zur Verfügung, so kommt der Vorteil des geringen Arbeitsaufwandes hinzu.

In der vorliegenden Monographie hat der Verfasser in knapper Form einen möglichst umfassenden Überblick über das Zonenreinigungsverfahren und seine Anwendungsmöglichkeiten gegeben.

In einem „allgemeinen Teil“ werden die Grundlagen behandelt. Das Phasengleichgewicht „flüssig-fest“, eutektische Systeme und Mischkristallbildung werden in prägnanter, aber durchaus vertretbarer Kürze besprochen und ihr Zonenschmelzverhalten diskutiert. Dabei kommt es dem Verf. nicht auf eine mathematische Analyse des Zonenschmelzverhaltens der Systeme an. Er beschränkt sich vielmehr auf die wichtigsten Formeln und begnügt sich konsequenterweise in einigen komplizierten Fällen mit qualitativen Betrachtungen. Im zweiten „apparativen Teil“ werden Zonenschmelzapparaturen sowie die Methoden der Heizung und Kühlung besprochen. Vor allem der präparativ tätige organische Chemiker wird hier manche Anregung finden.

Im dritten „speziellen Teil“ schließlich geht der Verfasser u. a. auf das Zonenreinigen von halbleitenden Elementen und Verbindungen, von Metallen sowie von organischen, aromatischen und aliphatischen Verbindungen ein. Der verhältnismäßig breite Raum, den die organischen Verbindungen hier einnehmen — etwa die Hälfte dieses Teiles — überrascht insofern nicht, als der Verf. ja selbst auf diesem Gebiet durch bedeutende Arbeiten hervorgetreten ist und wesentlich zu der Anwendung des Zonenschmelzens, u. a. zur Trennung von Naturstoffen, beigetragen hat. Daneben wird eindringlich die Bedeutung demonstriert, die dieses Trennungsverfahren für die Präparation organischer Verbindungen bereits erlangt hat und welche Entwicklungsmöglichkeiten in dieser Richtung noch vorhanden sind.

Die Monographie ist klar geschrieben und wendet sich nach Inhalt und Aufbau eindeutig an den Praktiker. Jedem, der sich über dieses elegante Reinigungsverfahren orientieren möchte, kann das Buch empfohlen werden. Aber auch der bereits auf diesem Gebiet Tätige wird es mit Gewinn lesen können.

Schließlich erleichtert ein ausführliches Literaturverzeichnis (360 Zitate) und Autorenverzeichnis die Einarbeit in die spezielle Fachliteratur.

Th. Renner [NB 318]

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Band VI, Teil 2: Sauerstoffverbindungen I [1], Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963. 4. Aufl., herausgeg. v. *Eugen Müller*. XLVIII, 952 S., 4 Abb., 1 Portrait, 161 Tab., Einzelpreis geb. DM 220.—.

Von den geplanten Bänden VI/2 und VI/3 über organische Sauerstoffverbindungen liegt der erste Teilband nunmehr vor. Er enthält im ersten Kapitel die Methoden zur Herstellung

von Metallalkoholaten, -enolaten und -phenolaten mit einem Anhang (20 S.) über die wichtigsten Chelate, in welchen auch die technisch interessante „Oxydative Kupferung der Azofarbstoffe“ eingegliedert ist. Es folgen Kapitel über die Darstellung von Kieselsäure- und Borsäurederivaten. Dabei empfindet der Leser es als Erleichterung, daß die oftmals sehr verwirrende Nomenklatur in den Vorkapiteln definiert und dann konsequent angewendet wird. Die Autoren haben nicht die Mühe gescheut, den Verbindungen die Namen in alter und neuer Nomenklatur — manchmal sogar mit Hinweis auf angelsächsische Bezeichnungen — beizufügen.

Die Herstellung der vielen Verbindungen basiert im wesentlichen auf wenigen chemischen Grundoperationen wie partieller und vollständiger Solvolyse der meist leicht zugänglichen Halogenderivate, Com- und Disproportionierung sowie Veresterung und Umesterung, die alle übersichtlich geordnet sind. Nach dem anschließenden, sehr ähnlich gestalteten Kapitel über organische Stickstoff-, Arsen-, Antimon-, Schwefel- und Halogen-Sauerstoffsäurederivate werden die Darstellung von β -Lactonen und die Herstellung und Umwandlung von Lactonen beschrieben.

Die Literatur ist nicht immer bis zu dem im Vorwort angekündigten Zeitpunkt 1962/63 berücksichtigt, wodurch die Aktualität aber nur in wenigen Fällen beeinträchtigt wird. So sind dem Referenten bei sorgfältigem Lesen [2] des Bandes folgende Punkte aufgefallen:

1. Das aus Hexamethyldisilazan und Aluminiumchlorid entstehende Trimethylsilazadichloralan (S. 167/2) ist nach *M. Schmidt* und *H. Schmidbaur* [Angew. Chem. 74, 327 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 327 (1962)] offenbar dimer.
2. Beim Hinweis auf die Umsetzung von N_2O_5 mit Paraffinen und Cycloparaffinen (S. 346) sollte man die Arbeit von *F. Asinger* [Chem. Ber. 94, 84 (1961)] zitieren, welche die Ergebnisse berichtet.
3. Nachdem ohnehin auf die Lichtempfindlichkeit der Alkyl-nitrite hingewiesen wird (S. 338), wäre es nützlich, auf die präparativ wichtige „Barton-Reaktion“ [J. Amer. chem. Soc. 82, 2640 (1960) und 83, 4076 (1961)] einzugehen, welche die Methoden der Steroidsynthese bereichert. Das gleiche gilt sinngemäß für die Photolyse der Alkylhypohalogenide, deren Erwähnung man bei den Zersetzungsreaktionen auf Seite 499–500 vermißt.
4. Die Bicyclo[2.2.1]heptan- und Bicyclo[2.2.2]octan-Systeme sollte man im ganzen Band einheitlich (wie auf S. 710) schreiben. Damit wäre der internationalen Gepflogenheit entsprochen und gleichzeitig ein exakteres Bild von der Molekülstruktur gegeben, was stereochemische Probleme klarer zutage treten ließe, z. B. das spezielle Problem des Cantharidins auf Seite 594.
5. Darüber hinaus ist der räumliche Bau der Moleküle bei den meisten Formeln unbeachtet geblieben. Nun mag in einzelnen Fällen die Stereochemie nicht bekannt oder unsicher sein, deshalb ist auch die Originalliteratur zitiert; aber wenn im Text die Reaktionsprodukte stereoisomerer Verbindungen besprochen werden (z. B. Seite 726), sollte man doch die sterischen Verhältnisse in den Formeln deutlicher herausheben. So wäre auch der Hinweis nützlich, daß die auf Seite 822 beschriebene β , δ -Dimethylsorbinsäure von $F_p = 67,5^\circ C$ die Δ^2 -cis-Struktur hat.
6. Bei der Darstellung der Terebinsäure (S. 637) handelt es sich um eine durch Benzophenon photosensibilisierte Addition von Isopropanol an Fumarsäure. Mit dem Begriff „chemisch sensibilisiert“ verbindet der Referent keine Vorstellungen. Weiterhin hätten die Arbeiten von *G. O. Schenck* erwähnt werden sollen, der diese Addition schon früher beschrieben hat [Angew. Chem. 69, 177 (1957)]. Das gleiche

[2] Dr. *H. D. Scharf* sei für seine Hilfe gedankt.

gilt für die Photodimerisierung der Cumarine (S. 758): Hier vermißt man den Hinweis auf die Arbeiten von G. O. Schenck [Chem. Ber. 95, 1409 (1962)], in denen er Beziehungen zwischen Substrat, Sensibilisator und der Stereochemie der photodimeren Cumarine aufdeckt.

7. R. Kothe (nicht: Kohte) behandelt in der Fußnote 5 auf Seite 718 nicht die Dehydrierung von Diolen, sondern die Darstellung von Dialkylphthaliden.

8. Welchen Grund mag es wohl haben, daß man im ganzen Band „Krystalle“ und „krystallisieren“ findet? — Die auf den Seiten 491 und 806 angeführten Arbeitsvorschriften enthalten noch die veralteten Mengenmaße „Teile (TI)“; vielleicht ließen sich diese Vorschriften in einer späteren Auflage durch neuere ersetzen.

Im ganzen jedoch stellt das Buch eine außerordentliche Leistung dar, zu der man die Autoren, die Herausgeber und den Verlag in gleichem Maße beglückwünschen kann. Es ist gelungen, die Ergebnisse, die sonst in anorganischer und organischer Literatur weit verstreut sind, methodisch und stofflich klar zu ordnen, so daß damit dem präparativ arbeitenden Chemiker ein außerordentlich wertvoller Ratgeber zur Seite steht. Selbst für einen seit längerer Zeit auf einem Gebiet, z. B. der Lactonchemie, arbeitenden Chemiker ist der Band eine ungewöhnlich reichhaltige Fundgrube. F. Korte [NB 294]

Einkristalle. Wachstum, Herstellung und Anwendung. Von A. Smakula. Band 14 der Reihe: Technische Physik in Einzeldarstellungen, herausgeg. von W. Meissner und M. Näbauer. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962. 1. Aufl., VIII, 431 S., 240 Abb., 160 Tab., Gzln. DM 76.—.

Der Verfasser hat sich das Ziel gesetzt, den augenblicklichen Wissensstand über das Kristallwachstum und die Methoden zur Züchtung von Einkristallen zusammenfassend darzustellen. Dieses Vorhaben ist sehr zu begrüßen, weil es bislang nur wenige gleichartige Bücher gibt und wichtige Arbeiten, die in Zeitschriften weitverstreut erschienen sind, nur mühsam gefunden werden können.

Im ersten, etwa ein Drittel umfassenden Teil des Buches, „Aufbau und Abbau der Kristalle“, werden besprochen: Eigenschaften der Kristall-Baueinheiten, Struktur der Kristalle, Keimbildung, Kristallwachstum, Kristallabbau, Versetzungen und Theorien des Kristallwachstums. Der zweite Teil (ungefähr die Hälfte des Textes) befaßt sich mit den „Methoden der Kristallherstellung“, und zwar mit Kristallzüchtung aus der Lösung, Erzeugung hoher Temperaturen sowie ihrer Messung und Regelung, Kristallherstellung aus der Schmelze, mit dem Flammenschmelz-, Dampfphasen-, Rekristallisations- und Elektrolytverfahren sowie mit Haarkristallen. Der kleine dritte Teil ist „Anwendungen der Einkristalle“ gewidmet, wobei auch auf die Bearbeitung der Kristalle eingegangen wird.

Das Buch ist einfach und leicht verständlich geschrieben und hält wohl die richtige Mitte zwischen theoretischer und phänomenologischer Betrachtungsweise, die dem Gegenstand wegen der Vielfalt experimenteller Möglichkeiten besonders angemessen ist. Der Text wird durch zahlreiche gute Schemata, Apparate-Skizzen und Diagramme veranschaulicht; ungefähr ein Viertel der Abbildungen sind Photographien, genug, um das Vorstellungsvermögen zu unterstützen, aber nicht so viele, daß ein „Bilderbuch“ entstand. Den einen oder anderen Schönheitsfehler wird man verschmerzen, beispielsweise die Bezeichnung des tiegellosen Schwimmbzonen-Reinigens als „Flotation“ (dieser Begriff sollte, wie bisher üblich, dem Aufschäumen von Feststoffen vorbehalten bleiben) oder das Fehlen einer Diskussion über die für das Zonenschmelzen grundlegenden Untersuchungen von G. Schreiber u. R. Schubert [Z. physik. Chem. 206, 102 (1956)]. Ein Buch dieses Umfangs über ein spezielles Gebiet gewinnt zwangsläufig den Charakter eines Nachschlagewerkes; als solches kann es dem Laien und dem Fachmann, dem Physiker, aber auch dem Chemiker und Ingenieur, wohl empfohlen werden. G. Matz [NB 220]

Non-Stoichiometric Compounds. Herausgeg. v. L. Mandelcorn. Academic Press, New York-London 1964. 1. Aufl., XIII, 674 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$22.50.

Die vorliegende Monographie berichtet über die Eigenschaften von organischen und anorganischen Verbindungen mit geringen Abweichungen vom stöchiometrischen Verhältnis und von Verbindungen ohne wesentlichen Zusammenhang mit den Gesetzen der Stöchiometrie. Die Übergänge sind selbstverständlich nicht immer scharf. Zur ersten Gruppe gehören viele anorganische Oxyde und Chalkogenide, zur zweiten Gruppe zählen anorganische Additions-, Einlagerungs- und Komplexverbindungen, für die als Beispiel die Zeolithe genannt seien. Organische Verbindungen dieser Gruppe sind einige Molekularverbindungen und Addukte, zum Beispiel die Clathrate.

Das Buch ist wie folgt gegliedert: J. M. Robertson behandelt die Strukturanalyse dieser Verbindungen durch Röntgenbeugung. H. Eyring und D. Henderson berichten über die statistische Thermodynamik und die Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit mit besonderer Berücksichtigung der nichtstöchiometrischen Verbindungen. Einen umfassenden Überblick über die Gitterstruktur der anorganischen Verbindungen mit Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung gibt A. D. Wadsley. O. M. Katz und E. A. Gulbransen berichten über Lösung und Einlagerung von Gasen, besonders von Wasserstoff, in Metallen. Ein Beitrag von E. C. Subbarao stellt die physikalischen Eigenschaften anorganischer Verbindungen dar. Über anorganische Einschlußkomplexe berichtet R. M. Barrer. Die nächsten drei Kapitel sind den organischen nichtstöchiometrischen Verbindungen gewidmet, und zwar berichten H. M. Powell über Clathrate, L. P. C. Fetterly über organische Addukte sowie F. R. Senti und S. R. Erlander über Kohlenstoffhydrate. Unter dem Titel „Physik und Chemie der Einschlußverbindungen“ behandelt L. A. K. Staveland physikalische, thermodynamische und chemische Eigenschaften organischer Molekülverbindungen.

Das Buch wird jedem, der sich mit diesen chemischen Verbindungen beschäftigt, eine große Anzahl von Anregungen vermitteln. H.-J. Engell [NB 248]

Applications of Neutron Diffraction in Chemistry. Von G. E. Bacon. Topic 11, Vol. 1 von: The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. Herausgeg. v. Guggenheim/Mayer/Tompkins. Pergamon Press, Oxford-London-New York-Paris 1963. 1. Aufl., XI, 141 S., 82 Abb., einige Tab., geb. £ 2.2.0.

Als Methode für die Untersuchung der räumlichen Anordnung von Atomen in Festkörpern hat die Neutronenbeugung gegenüber der Röntgenbeugung neben einigen Nachteilen zwei Vorteile: Es ist möglich, die Lagen von leichten Atomen auch bei Anwesenheit von vielen schweren Atomen festzulegen oder zwischen benachbarten Elementen zu unterscheiden. Außerdem kann man wegen der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten von Neutronen und ungepaarten Elektronen Informationen über Lage, Orientierung und Größe der magnetischen Momente ferro-, antiferro- und ferri-magnetischer Substanzen herleiten. Es ist demnach nicht überraschend, daß die Neutronenbeugung zu sehr wichtigen Resultaten in der Strukturchemie geführt hat, die im vorliegenden Buche behandelt werden. Wie von G. E. Bacon nicht anders zu erwarten, ist es mit großer Fachkenntnis geschrieben. Die theoretischen und experimentellen Grundlagen sind nur knapp dargestellt, und der in dieser Hinsicht Aufschluß suchende Leser sollte sich eher an das vom gleichen Autor geschriebene Buch „Neutron Diffraction“ halten, um so mehr als sich die Bücher teilweise überschneiden. Das neuere Buch ist kürzer gefaßt, ließe sich aber leicht noch weiter kürzen durch Verkleinern vieler Abbildungen und Zusammenfassen der etwas zu langen, sich wiederholenden Legendes. J. D. Dunitz [NB 251]