

## Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen.

Von A. A. Frost und R. G. Pearson. Übersetzung d. 2. engl. Aufl. von F. Helfferich und U. Schindewolf. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1964. 388 S., zahlr. Abb. u. Tab., Gzln. DM 39.—.

Die Aufklärung kinetischer Fragen gewinnt steigende Bedeutung auf allen Gebieten der Chemie. Daher muß auch die physikalisch-chemische Ausbildung an den Hochschulen den Transportscheinungen und der Kinetik chemischer Reaktionen wesentlich mehr Raum als früher widmen. Die Neuauflagen unserer modernen Lehrbücher tragen dieser Entwicklung bereits Rechnung. Daneben besteht jedoch noch ein Mangel an weiterführenden deutschsprachigen Monographien über reaktionskinetische Probleme. Die vorliegende Übersetzung ist ein begrüßenswerter Beitrag, diesen Mangel zu beheben.

Das Buch von Frost und Pearson: „Kinetics and Mechanism – A Study of Homogeneous Chemical Reactions“ ist weit hin bekannt. Die ersten Kapitel bringen auf etwa einhundert Seiten experimentelle Methoden und eine Einführung in die empirische Darstellung und die Theorie der Reaktionsabläufe. Der Schwerpunkt des Werkes liegt bei der Behandlung von Reaktionen in Lösungen, denen fast zweihundert Seiten gewidmet sind. Ionenreaktionen, komplexe Reaktionen und homogene Katalyse werden ausführlich behandelt. Zum Schluß werden die Mechanismen von etwa zehn ausgewählten Reaktionen eingehend besprochen. Darunter sind die Hydrolyse von Äthylenchlorhydrin und Äthylenoxyd sowie der Zerfall von gasförmigem Di-*t*-butylperoxyd. Reaktionen in der Gasphase werden vergleichsweise wenig behandelt. Die Darstellung der experimentellen Verfahren ist kurz und allgemein gehalten. Den schnellen Reaktionen und den biologisch wichtigen Reaktionen könnte bei den großen Fortschritten auf diesen Gebieten mehr Raum gegeben werden.

Der deutschen Übersetzung liegt die zweite, 1961 erschienene Auflage des Werkes zugrunde. Es ist den Übersetzern gelungen, die besonders lebendige und klare Darstellung des englischen Textes zu erhalten oder für deutsche Leser noch zu verbessern. Eine Reihe von Unebenheiten konnte ausgeglichen werden. Der Abschnitt über schnelle Reaktionen wurde wesentlich ergänzt. Anordnung und Druck des Textes sind übersichtlich und ansprechend. Auch die deutsche Ausgabe wird weite Verbreitung finden und für den physikalisch-chemischen Unterricht eine wichtige Hilfe sein.

E. U. Franck [NB 313]

**Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie.** 3. völlig neugestaltete Aufl. Herausgeg. v. W. Foerst, Redaktion Hertha Buchholz-Meisenheimer. Band 14: Pilzinfektionen bis Ruß. Verlag Urban & Schwarzenberg, München-Berlin 1963. XII, 810 S., 132 Abb., Ln. DM 128.—.

Der neue Ullmann-Band [1] enthält 48 Stichwortartikel. 38 Prozent des Inhalts sind der Chemie der Hochmolekularen eingeräumt: Polymerisate (203 S.), Polyester (27 S.), Polyurethane (26 S.), Polyamide (17 S.), Polyäther und Polyacetale (16 S.), Preßmassen (14 S.), Polycarbonate (4 S.), Protein-Kunststoffe (4 S.). An größeren Artikeln seien ferner erwähnt: Riechstoffe (86 S.), Reproduktionstechnik (33 S.), Proteine (33 S.), Reaktionsmechanismen (33 S.), Platin und Platinmetalle (29 S.), Polymethinfarbstoffe (28 S.), Quecksilber (23 S.), Reduktion und Hydrierung (19 S.), Ruß (17 S.), Pyrotechnik (15 S.) und Raketentreibstoffe (13 S.). Die restlichen 176 Seiten enthalten 29 kürzere Artikel, die vorwiegend Themen der organischen Chemie behandeln, z. B.: Pyridin und Derivate, Reaktivfarbstoffe, Pyrazolone, Purin und Purinabkömmlinge.

Als Autoren des Bandes zeichnen 78 Fachleute; aus dem Ausland (USA, England, Italien, Schweiz und Österreich)

[1] Zu Band 11, 12 und 13 siehe Angew. Chem. 76, 830, 831 (1964).

konnten insgesamt 8 Mitarbeiter gewonnen werden. 18 Prozent aller Mitarbeiter sind an Hochschulinstituten tätig, 82 Prozent gehören der Industrie an. Es ist erfreulich festzustellen, daß der „Ullmann“ immer mehr das Interesse und die Unterstützung industrieller Stellen findet. Die genauere Analyse des Mitarbeiterstabes zeigt, daß die Industrie häufig die authentischen Fachleute zur Verfügung gestellt hat. Durch deren Mitarbeit, sowie wegen der starken Untergliederung der Texte, kommt eine aktuelle und vollständige Information zustande.

An dem großen Artikel über Polymerisate sind 19 Autoren beteiligt. In der Einführung (30 S.) behandelt H. Fikentscher Mechanismus, Technik und besondere Faktoren der Polymerisation und gibt dabei eine Quintessenz aus seiner jahrzehntelangen industriellen Forschungsarbeit. Hochdruckpolyäthylen (10 S.) und Phillips-Verfahren (5 S.) beschreiben Mitarbeiter der BASF, Niederdruckpolyäthylen nach Ziegler (12 S.) Mitarbeiter der Farbwerke Hoechst, Polypropylen, amorphe Äthylen-Olefin-Copolymere und isotaktisches Polybuten (16 S.) G. Natta. Auch die übrigen Abschnitte über Polymerisate, Polykondensate und Polyaddukte sind sehr gut gelungen, so daß der „Ullmann“ wohl die zur Zeit beste Darstellung dieses Sachgebietes liefert.

Im Artikel über Riechstoffe (86 S.) sind 106 natürliche komplexe Riechstoffe (23 S.) und 164 chemisch einheitliche Verbindungen oder Verbindungsgruppen mit Riechstoffeigenschaften (55 S.) beschrieben. Die Einführung zu diesem Kapitel (8 S.) enthält kurze geschichtliche Angaben, einen instruktiven Abschnitt über Geruch und Konstitution und einen knappen, aber sehr interessanten Überblick über die besondere Verfahrenstechnik bei der Riechstoffherstellung. Der Gesamtartikel ist wohl gelungen.

Der Artikel über Rauchwerk behandelt die Herstellung der fertig gegerbten und zugerichteten Pelzfelle. Es gehört zu den Vorteilen des „Ullmann“, daß er auch die Randgebiete der technischen Chemie einbezieht und sie damit der vergleichenden Betrachtung erschließt. — Der Artikel „Ruß“, aus einem Arbeitskreis der Degussa stammend, schildert sehr übersichtlich Entwicklung und technischen Stand der Rußerzeugung. Leider fehlen alle wirtschaftlichen Angaben über dieses Großprodukt.

Insgesamt muß man feststellen, daß die wirtschaftlichen Daten, die schließlich für alle Überlegungen der technischen Chemie ausschlaggebend sind, im vorliegenden Band viel zu wenig berücksichtigt werden. Von den 48 Stichwortartikeln enthalten nur sieben wirtschaftliche Angaben, die teilweise noch sehr kurz und allgemein sind, wie z. B. beim Artikel „Quarz und Quarzglas“. Eine knappe, aber gute Wirtschaftsübersicht mit Zahlenangaben enthält der Artikel über Quecksilber. Auch der Vergleich verschiedener Verfahren, die zum gleichen Endprodukt führen, könnte ergiebiger werden, wenn dabei wirtschaftliche Gesichtspunkte, z. B. das Verhältnis von Anlage- und Betriebskosten, mit herangezogen würden. Es sollte die Tatsache berücksichtigt werden, daß Kostenfragen keineswegs allein bei der kaufmännischen Auswertung der Ergebnisse der technischen Chemie eine Rolle spielen, sondern bereits in die Zielsetzung und Struktur der technischen Chemie bestimmend eingreifen.

Der Artikel über Reproduktionstechnik gibt einen guten Einblick in ein sich rasch entwickelndes Gebiet. Ein Abschnitt „Reprographie“ behandelt die Verfahren der lichttechnischen bleibenden Wiedergabe von Vorlagen. — Als besonders gut seien ferner noch die Artikel über Pilzinfektionen, Raketentreibstoffe, Hydrierung und Reduktion sowie Proteine erwähnt.

Unter den Stichworten „Radikale“ und „Reaktionsmechanismen“ sucht der Physikochemiker Aufschluß über die theoretischen Grundlagen und die praktische Anwendung der Reaktionskinetik. Er muß verblüfft feststellen, daß in diesem Artikel die physikalische Chemie gar nicht vorkommt und

auch die gasförmigen Systeme völlig übergegangen sind. Es ist zu hoffen, daß dieses grundlegende und für die Praxis — namentlich seit der Entwicklung der Petrochemie — wichtige Gebiet an anderer Stelle des „Ullmanns“ seiner Bedeutung entsprechend noch behandelt wird.

Die kritischen Anmerkungen sollen nicht den Eindruck verwischen, daß auch der 14. Band des „Ullmanns“ sich gut an den hervorragenden Standard der bisherigen Bände anschließt, so daß dem Werk ein zügiger Abschluß zu wünschen ist.

H. Sachsse [NB 284]

#### Fortschritte der Strukturforschung mit Beugungsmethoden.

Herausgeg. v. R. Brill. Band I. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig; Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, New York-London 1964. 1. Aufl., VIII, 221 S., 102 Abb., Ln. DM 48.—.

Mit der nun neu erscheinenden Reihe „Fortschritte der Strukturforschung mit Beugungsmethoden“ wird eine Lücke geschlossen, die zwischen den zahlreichen Originalarbeiten auf diesem Gebiet und den umfangreicheren Büchern bestand. Im vorliegenden 1. Band der Reihe werden von bekannten Fachleuten (G. E. Bacon, B. K. Vainshtein, J. Karle, W. Hoppe, H. Jagodzinski und A. Niggli) einzelne Gebiete aus der umfangreichen Materie beschrieben. Neben zwei Aufsätzen über die Anwendung der Neutronen- und der Elektronenbeugung zur Strukturbestimmung, besonders zur Bestimmung der Lage von Wasserstoffatomen, wird eine Übersicht über die Möglichkeiten zur Bestimmung der Phasenwinkel gegeben. Zwei weitere Abschnitte befassen sich mit der thermischen Untergrundstreuung und mit der Deutung der bei fehlgeordneten Kristallen auftretenden diffusen Interferenzen. Schließlich werden in einem kurzen Abriss einige Symmetrieprobleme behandelt. Sehr dankbar wird jeder Benutzer für die instruktiven Beispiele und die mathematischen Ableitungen sein. Auch die zahlreichen Literaturangaben, die das Auffinden der Originalarbeiten ermöglichen, sind sehr zu begrüßen.

G. Habermehl [NB 245]

#### Electronic Charges of Bonds in Organic Compounds. Von G. V.

Bykov, aus d. Russ. übers. v. J. T. Greaves, herausgeg. v. R. W. Clarke. Pergamon Press, Oxford-London-New York-Paris 1964. 1. Aufl., VIII, 191 S., 16 Abb., 39 Tab., geb. £ 3.0.0.

G. V. Bykov versucht in dieser Monographie, einer Zusammenfassung seiner Arbeiten aus den Jahren 1951 bis 1960, eine rein empirische Behandlung der Elektronenstruktur organischer Verbindungen zu entwickeln. Er geht dabei von linearen Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften der Verbindungen und den Ladungsdichten in den Bindungen aus. Mit den so gewonnenen Ladungsdichten werden Werte für die (neu definierte) Elektronegativität der Atome abgeleitet. Diese Werte werden zur Berechnung von Ladungsdichten in Bindungen ähnlicher Moleküle und zu Voraussagen über chemische und physikalische Eigenschaften verwendet. Als Ziel dieses Buches gibt der Autor an, die Arbeiten auf diesem Gebiet zu koordinieren und dem Chemiker zugänglich zu machen.

Leider wird dieses Ziel nicht erreicht. Statt einer Koordination der (meist quantenchemischen) Theorien der Ladungs-

dichten wird eine so wenig systematische Darstellung der Theorie des Autors gegeben, daß schwer zu durchschauen ist, was Annahmen und was Ergebnisse der Theorie sind.

Die Übersetzung berücksichtigt weder die Entwicklung seit dem Erscheinen der russischen Ausgabe noch trägt sie dazu bei, den Text verständlicher zu machen. Mit etwas gutem Willen kann man aus dem Zusammenhang erraten, daß z. B. mit „frequencies of valence fluctuations of the CH-bonds“ CH-Valenzschwingungsfrequenzen gemeint sind und daß „super-conjugation“ gleich Hyperkonjugation ist. Da die etwa 100 Druckfehler sich gleichmäßig auf Text und Formeln verteilen, empfiehlt es sich, alle Ableitungen und Formeln sorgfältig nachzurechnen. Will man auch die angegebene Literatur einsehen, so wird man überrascht feststellen, daß z. B. Paulings „Nature of the Chemical Bond“ und Hückels „Theoretische Grundlagen der organischen Chemie“ auch in der Übersetzung nach den russischen Ausgaben zitiert werden.

M. Klessinger [NB 249]

#### Steroid Reactions: An Outline for Organic Chemists. Heraus-

geg. v. C. Djerassi. Holden-Day, Inc., San Francisco 1963. 1. Aufl., VI, 657 S., geb. \$ 9.75.

Die steigende Flut der Arbeiten, die sich mit dem Steroid-Gebiet befassen, hat nach C. Djerassi dazu geführt, daß viele Chemiker, die damit nicht vertraut sind, Publikationen dieser Art nicht mehr lesen. Das ist insofern bedauerlich, weil es kaum chemische Reaktionen gibt, die nicht auf dem Steroid-Gebiet angewendet worden sind und vielfach hier auf Grund der relativ genauen Vorstellungen von Struktur, Konformation und Reaktionsfähigkeit zu besonderen Erkenntnissen geführt haben. Um dieses brachliegende Feld auch Nicht-Steroidchemikern zugänglich und fruchtbar zu machen, haben 16 „postgraduate students“ der Stanford University unter Djerassis Leitung 14 spezielle Gebiete an Hand von Formelschemata geordnet, zugleich die Reaktionsbedingungen angegeben und Ausbeute und Literatur zitiert. Es seien angeführt:

Schutz von Carbonyl- und Hydroxylgruppen, selektive Oxydationen von Polyhydroxysteroiden und selektive Reduktionen an Polycarbonylsteroiden, Einführung von Fluor in das Steroidsystem, Herstellung und Dehydrohalogenierung von  $\alpha$ -Brom-,  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha$ -Jodketosteroiden, usw. Da der Text bis auf kurze Einführungen vor den Kapiteln durch Formel- und Reaktionsschemata ersetzt ist, wird eine große Übersichtlichkeit erreicht, die ein schnelles Finden der gewünschten Reaktion ermöglicht. Da die von den Studenten geleistete Arbeit durch erfahrene Steroidchemiker großer amerikanischer Firmen überprüft und ergänzt wurde, ist ein ausgezeichnetes Übersichtswerk entstanden, das zweifellos das angestrebte Ziel einer schnellen Orientierung voll erreicht und viele Freunde erwerben wird. Es füllt eine vielfach empfundene Lücke, wenn es auch nicht frei von gelegentlichen Fehlern ist; solche sind bei der Fülle des Materials unvermeidlich. Ob allerdings auch Nicht-Steroidchemiker in größerem Maß durch dieses Buch an die immer reichlicher sprudelnde Quelle der Steroid-Literatur herangeführt werden, scheint dem Rezensenten zweifelhaft. Das Buch dürfte vor allem dem Fachmann ein stets gern befragter Ratgeber werden.

R. Tschesche [NB 285]

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: 69 Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf 2 49 75; Fernschreiber 04-61 855 foerst heidelberg.

© Verlag Chemie, GmbH., 1965. Printed in Germany.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält sich der Verlag vor. — Die Herstellung einzelner photomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dr. W. Jung und Dipl.-Chem. Gerlinde Kruse, Heidelberg. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. — Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher 3635 · Fernschreiber 04-65 516 chemieverl wh; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.