

meist angelsächsischer Autoren, deren Behandlung in den Lehrbüchern und im Unterricht aber oft noch einen sehr geringen Platz einnimmt. Vom Thema her ist daher der Versuch, ein nützliches Lehrbuch zu schreiben, als vollauf gelungen zu bezeichnen.

Auch die verhältnismäßig zahlreichen Druckfehler und die durch Umfang und Charakter des Buches bedingte teilweise etwas subjektive Stoffauswahl (hier sei z. B. auf die etwas einseitige Betonung der Argumente von Dewar und Schmeising bezüglich der Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen hingewiesen) sprechen nicht dagegen, daß es ein nützliches Lehrbuch ist. Leider ist das Buch jedoch sehr unausgewogen und enthält beachtliche didaktische Mängel, wie einige wenige Beispiele, die leicht vervielfacht werden könnten, zeigen: Im Kapitel über Schwingungsspektren wird mit Normalschwingungen, entarteten Schwingungen und Parallel- und Senkrechtbanden gearbeitet, ohne daß diese Begriffe erläutert würden. Methoden zur Berechnung des Spektrums eines  $A_2X_2$ -Spin-Systems werden behandelt, die Definition eines  $A_2X_2$ -Systems sucht man aber vergeblich. Mehrere Male (z. B. S. 5, 215 und 453) heißt es an der entscheidenden Stelle einer ausführlich dargestellten Ableitung „Es kann gezeigt werden, daß...“. Auf Seite 16 wird das gleiche Symbol innerhalb einer Formel mit zwei verschiedenen Bedeutungen verwendet. Auf Seite 28 stimmen Text und Zeichnung, auf Seite 420 Text und Tabelle nicht überein. Die Gleichungen sind nicht nummeriert, wodurch der Text stellenweise schwer verständlich wird und Rückverweise sehr erschwert werden. Sachliche Fehler finden sich beispielsweise auf Seite 116f., wo es heißt, das Integral (11/12) verschwinde bei Verwendung orthonormaler Orbitale, was jedoch nur bei Anwendung der (nicht erwähnten) Mulliken-Näherung der Fall ist. Auf Seite 453 steht: „Die für Determinanten abgeleiteten Beziehungen (u. a.: durch Multiplikation einer Zeile oder Spalte mit einem Faktor wird die Determinante mit diesem Faktor multipliziert) gelten auch für Matrizen“.

Die meisten Unstimmigkeiten und Gedankensprünge ließen sich leicht beseitigen und fehlende Definitionen ließen sich ergänzen, ohne den Umfang des Buches zu vergrößern, wenn die Abbildungen (S. 29–35 usw.) auf ein vernünftiges Maß reduziert und der Anhang gekürzt würde: 24 Seiten Tabellen thermodynamischer Funktionen des harmonischen Oszillators und 13 Seiten Überlappungsintegrale sind überflüssig, wenn andere Abschnitte so knapp gehalten sind (Gruppentheoretische Behandlung der Symmetrie auf 3 Seiten!), daß sie ohne Heranziehung weiterer Literatur unverständlich bleiben müssen, zumal wenn vom Leser die Verwendung elektronischer Rechenanlagen erwartet wird.

Es wäre zu begrüßen, wenn möglichst viele unserer Studenten den hier beschriebenen Stoff beherrschen würden; das Buch sei deshalb sehr empfohlen. Doch darf der Leser die Arbeit nicht scheuen, die der Autor noch hätte aufwenden müssen, um das Buch zu einem wirklich nützlichen Lehrbuch zu machen. Es bleibt daher nur zu hoffen, daß möglichst bald eine völlig überarbeitete Neuauflage erscheinen wird.

M. Klessinger [NB 341]

**Physical Methods in Heterocyclic Chemistry.** Herausgeg. von A. R. Katritzky. Band I: Nonspectroscopic Methods. Band 2: Spectroscopic Methods. Academic Press, Inc., New York 1963. 1. Aufl., Band I: XI, 346 S., zahlr. Tab., geb. \$ 12.—. Band 2: XI, 398 S., zahlr. Abb. und Tab., geb. \$ 14.—.

Das zweibändige Werk verfolgt das Ziel, die Anwendung der wichtigsten physikalischen Methoden in der Chemie der Heterocyclus besonders herauszustellen und die Literatur hierzu zusammenzufassen. Folgende Themen werden behandelt: In Band I Ionisationskonstanten (A. Albert), heteroaromatische Reaktionsfähigkeit mit einem Abschnitt über MO-Berechnungen (J. Ridd), Röntgenstreuung bei Heterocyclus (W. Cochran), Löslichkeit heterocyclischer Verbindungen (W. Pfeleiderer), Dipolmomente bei heterocyclischen Systemen (S. Walker) und elektrochemische Eigenschaften in Lösungen (J. Volke); in Band II Elektronenabsorptions-

spektren (S. F. Mason), Kern-Quadrupol-Resonanz (E. A. C. Lucken), kernmagnetische Resonanzspektren (R. F. M. White) und Infrarotspektren (A. R. Katritzky und A. P. Ambler). Wie schon die Kapitelüberschriften zeigen, ist die Zusammenstellung etwas willkürlich und keineswegs vollständig. Manche Kapitel liegen etwas außerhalb des übergeordneten Themas. Jedes Kapitel beginnt mit einer kurzen und meist klaren Übersicht über das Prinzip der Methode. Es folgen dann mehr oder weniger ausführliche Hinweise auf ihre Anwendung in der heterocyclischen Chemie. Die Behandlung der einzelnen Kapitel durch die Autoren ist etwas unterschiedlich. Während sie in einigen Fällen ziemlich an der Oberfläche bleibt, sind andere Kapitel sehr ausführlich geschrieben und gehen mit großer Gründlichkeit das gesetzte Ziel an. Im ganzen handelt es sich allerdings mehr um eine Aneinanderreihung von Aufsätzen als um ein geschlossenes Werk, das aber durch die Vielfalt und die zahlreichen Literaturhinweise (bis Anfang 1962) nicht nur dem Spezialisten auf dem Gebiet der Heterocyclus mancherlei Anregung bietet.

K. Dimroth [NB 352]

**Progress in Organic Chemistry.** Band 6. Herausgeg. von J. Cook und W. Carruthers. Verlag Butterworths, London 1964. 1. Aufl., VII, 256 S., mehrere Abb. u. Tab., geb. £ 2.17.6.

Auch der neue Band dieser Reihe [1] bringt wieder Fortschrittsberichte aus der Feder kompetenter Sachkenner. Im ersten Kapitel geben E. Haslam und R. D. Haworth einen Überblick über den neuesten Stand der Forschung auf dem Gebiet der „Pflanzlichen Tannine“. Im zweiten Kapitel beschreibt M. F. Grondon die interessante Verbindungsklasse der „Bisbenzylisochinolin-Alkaloide“. Strukturaufklärung, Synthese, Stereochemie und Biosynthese werden besonders berücksichtigt. Über „Polyacetylene und verwandte Verbindungen in der Natur“ sowie über biogenetische Beziehungen dieser Verbindungen berichtet J. D. Bu'Lock. W. Schäfer faßt im vierten Kapitel den neuesten Stand der „Chemie der Phenoxazone“ zusammen. Die Chemie dieses Ringsystems hat durch die Strukturaufklärung und Isolierung der Ommochrome, des Actinomycins und der Orcein-Farbstoffe ein besonders großes Interesse gewonnen.

Das Kapitel „Carbene“ von W. Kirmse gibt einen ausgezeichneten Überblick über die stürmische Entwicklung dieses Gebietes der Organischen Chemie.

Im letzten Kapitel zeigt S. F. Mason an Beispielen die Anwendung der Molekül-Orbital-Theorie auf Reaktionsgleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten.

Fortschrittsberichte berufener Fachleute, wie sie hier in diesem Band in glücklicher Mischung zusammengestellt sind, erhalten infolge der stark steigenden Flut der chemischen Literatur eine immer größere Bedeutung. Der neue Band dieser Serie erweist sich deshalb wie seine Vorgänger als eine echte Bereicherung des chemischen Schrifttums. Für den Benutzer wäre allerdings ein Hinweis, bis zu welchem Datum die Literatur in den einzelnen Berichten berücksichtigt worden ist, sehr nützlich.

H. Stetter [NB 355]

**Experimental Spectroscopy.** Von R. A. Sawyer. Dover Publications Inc., New York 1963. 3. Aufl., X, 358 S., 110 Abb., broschiert \$ 2.—.

Sawyers Buch beschränkt sich auf die Spektroskopie vom ultraviolett bis zum infraroten Spektralbereich mit Prismen- oder Gitterspektrographen; andere Bereiche sowie Interferenzmethoden sind ausdrücklich ausgeschlossen. In 13 Kapiteln wird die experimentelle Seite der Spektroskopie einfach und leichtverständlich besprochen. Von den Grundlagen ausgehend, werden die Instrumente behandelt, anschließend der photographische Prozeß, Bestimmung von Wellenlänge und Intensität, UV- und IR-Spektroskopie und spektrochemische Analyse.

Man vermißt aber einige wesentliche Dinge; so z. B. wird die Lichtstärke eines Spektrographen durch die relative Öff-

[1] Vgl. Angew. Chem. 71, 251 (1959).

nungsweite charakterisiert, ohne daß dem uneingeführten Leser klar wird, daß es hauptsächlich auf die Basis des brechenden Elements ankommt, wenn man sich für Energiedichte pro Wellenlängenbereich in der Bildebene interessiert. — Das Kapitel über den photographischen Prozeß enthält so viele elementare Fehler, daß man sich wundern muß, daß der Autor nicht auf Grund der früheren Auflagen darauf aufmerksam gemacht worden ist. Der Prozeß wird in Einzelheiten diskutiert, die für die Spektroskopie unwesentlich sind und das Buch unnötig und mit irreführender Information füllen. Dieser Abschnitt wurde seit der Erstauflage 1944 offensichtlich nicht revidiert. — Der Sachindex ist unbefriedigend: er sollte ausführlicher und auf besserer Klassifizierung aufgebaut sein.

Trotz dieser Schönheitsfehler ist das Buch autoritativ und als Einführung in die Spektroskopie durchaus zu empfehlen.

W. F. Berg [NB 332]

**Inorganic Thermogravimetric Analysis.** Von C. Duval, aus d. Französ. übers. v. R. E. Oesper. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1963. 2. Aufl. [1], XV, 722 S., 77 Abb., geb. DM 67.—.

Das Prinzip der Thermogravimetrie besteht darin, fortlaufend die Gewichtsänderungen zu registrieren, die eine feste Probe während eines bestimmten Aufheizprogrammes erfährt. Dieses dank der modernen registrierenden Thermowaagen schnell und bequem durchzuführende Verfahren ist ein vielseitiges Hilfsmittel zur Untersuchung anorganischer Verbindungen: Bestimmung des Feuchtigkeits- und Kristallwassergehalts, kontrollierte Trocknung bis zur Gewichtskonstanz, Prüfung analytischer Fällungen auf ihre Eignung für die Gravimetrie, Festlegung von Stabilitätsbereichen, quantitative Analyse auf Grund der Gewichtsabnahme bei Zersetzungsreaktionen (gegebenenfalls auch von zwei Komponenten einer Mischung), Untersuchung von Reaktionen zwischen Festkörpern und Gasen, u. a.

Es ist das Verdienst von Duval, als Erster eine umfangreiche Monographie über dieses Gebiet, an dessen Entwicklung er selbst wesentlich beteiligt ist, verfaßt zu haben. Im ersten, 164 Seiten umfassenden Teil des Buches werden nach einer historischen Einleitung die apparativen Hilfsmittel und die experimentelle Methodik der Thermogravimetrie behandelt. Gegenüber der 1. Auflage (1953) [1] ist dieser Teil um ca. 100 Seiten erweitert worden, insbesondere durch die Beschreibung inzwischen neu entwickelter und im Handel erhältlicher automatisch registrierender Thermowaagen. Der Hauptteil des Buches (519 S.) enthält die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchung analytischer Niederschläge von 78 nach steigendem Atomgewicht geordneten Elementen. Insgesamt wird das Verhalten von ca. 1200 Fällungsformen bei der Thermolyse beschrieben, wobei sich der Verfasser zum größten Teil auf die Arbeiten seiner eigenen Schule stützen kann. Auf eine Wiedergabe der Thermolysekurven der einzelnen Verbindungen, wie sie in der 1. Auflage enthalten waren, ist diesmal verzichtet worden, da die detaillierte Form der Kurven zu stark von den Versuchsbedingungen abhängt. Der Verfasser beschränkt sich auf Angaben über den prinzipiellen Kurvenverlauf, horizontale Abschnitte und Stabilitätsbereiche sowie die Brauchbarkeit einer Verbindung als Wägeform für gravimetrische Zwecke. Somit ist das Buch von Duval ein vollständiges Nachschlagewerk über die Ergebnisse der Thermogravimetrie.

Trotz der verbreiteten Anwendung der Thermogravimetrie scheint dem Rezensenten, daß die Beziehungen dieser Methode zur Thermodynamik der heterogenen Gleichgewichte noch zu wenig herausgestellt worden sind und hier noch ein reiches Betätigungsfeld offensteht. Tatsächlich spielen sich ja in vielen Fällen bei der Thermogravimetrie recht komplexe Prozesse ab, die von den äußeren Versuchsbedingungen abhängen, da man gewöhnlich recht weit von dem Idealfall eines isobaren Abbaus unter Gleichgewichtsbedingungen

[1] 1. Aufl. vgl. Angew. Chem. 66, 91 (1954).

entfernt ist. Deshalb hängt die Form der Thermolysekurve vom Verteilungszustand und der Vorgeschichte der Probe, von der Strömungsgeschwindigkeit und der Zusammensetzung der Gasphase sowie von der Aufheizgeschwindigkeit ab, und die gefundenen Zersetzungstemperaturen brauchen durchaus nicht mit den Temperaturen identisch zu sein, bei denen der Gleichgewichtsdruck eines gasförmigen Zersetzungsproduktes, etwa des Wasserdampfes, den Wert von 1 atm erreicht.

Diese Bemerkungen sollen keineswegs den Wert des Buches schmälern, sondern als Anregung dienen, sich mit den noch nicht ausgeschöpften Möglichkeiten der Thermogravimetrie zu beschäftigen.

Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich und entspricht dem hohen Standard des Elsevier-Verlags. Es sollte in keiner Bibliothek eines anorganisch-chemischen Laboratoriums fehlen.

Friedrich Becker [NB 325]

**Analytical Chemistry of Uranium.**  $^{92}\text{U}^{238.03}$ . Herausgeg. v. d. Academy of Sciences of the USSR durch D. I. Ryabchikov und M. M. Senyarin, aus dem Russ. übers. v. N. Kaner. Series: Analytical Chemistry of Elements. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1963. 1. Aufl., VII, 374 S., 70 Abb., 51 Tab., geb. \$ 14.—.

Bedingt durch die vielseitige Verwendung des Urans in der Kerntechnik, finden sich in der Literatur verstreut zahlreiche Methoden zur Bestimmung und zum Nachweis des Urans in Erzen, Uranverbindungen und Legierungen, doch fehlte bislang eine größere zusammenfassende Monographie über die analytische Chemie des Urans — wenn man von einigen schwerer zugänglichen Rezeptsammlungen [1–4] absieht. Im vorliegenden Buch ist nun das Material aus über 1000 Literaturstellen zusammengetragen und kritisch gesichtet. Nach einer allgemeinen Einführung in die Chemie des Urans (Kap. 1), in dem stichwortartig die wichtigsten Eigenschaften des Elements, seine Isotope und einige der wichtigsten Uranminerale beschrieben sind, folgt in Kapitel 2 ein kurzer Überblick über die spezielle anorganische Chemie des Urans unter besonderer Berücksichtigung analytischer Gesichtspunkte. Wertvoll sind die Tabellen über Löslichkeiten und Komplexbildungskonstanten in verschiedenen Medien. Im Kapitel 3 über den qualitativen Nachweis sind vor allem Farb- oder Fluoreszenzreaktionen behandelt. Außer der bekannten Fluoreszenzreaktion in der NaF-Perle sind Reaktionen mit anorganischen und organischen Farbreagentien ausführlich beschrieben und in einer umfangreichen Tabelle zusammengestellt. Bei den behandelten Störungen durch Fremdelemente vermißt man jedoch Hinweise auf das Verhalten von Neptunium und Plutonium. Weiterhin fehlt hier ein Hinweis auf die klassische Kristallreaktion als Natrium-uranylacetat, die auch mit  $\text{NpO}_2^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$  und  $\text{AmO}_2^{2+}$  funktioniert. Sie findet sich etwas deplaziert erst auf Seite 236. Mit 174 Seiten nimmt das Kapitel 4 über Bestimmungsmethoden des Urans über ein Drittel des Buches ein. Es gliedert sich in drei Unterabschnitte: A) Chemische Bestimmungsmethoden, B) Physikalisch-chemische Bestimmungsmethoden, C) Physikalische Bestimmungsmethoden. Erwähnt sei nur der Unterabschnitt über kolorimetrische und spektral-

[1] M. A. DeSesa: Raw Materials Development Laboratory Handbook of Analytical Methods. National Lead Comp., Winchester, Mass., USA; TID-7002 (30. März 1956); TID-7002 (Rev. 1) (30. Juli 1957).

[2] C. E. Rodden: Current Procedures for the Analysis of  $\text{UO}_3$ ,  $\text{UF}_4$ , and  $\text{UF}_6$ . US Atomic Energy Commission, New Brunswick Lab., New Brunswick, N. J., USA; TID-7003 (Del.) (Febr. 1956).

[3] H. P. Raaen: Manual of Analytical Procedures for the  $\text{U}^{235}$  Recovery Process. Oak Ridge National Lab., Oak Ridge, Tenn., USA; ORNL-983 (20. Aug. 1951).

[4] L. C. Bassett, D. J. Pflaum, R. J. Rutman, C. J. Rodden u. N. H. Furman: Manual of Analytical Methods. Vol. I: Analysis of Ores; Vol. II: Analysis of Refined Materials and By-Products; Vol. III: Analysis of Purified Materials; Manhattan District Madison Square Area, New York, N. Y., USA; A-2912, Vol. I–3.