

**Molecular Photochemistry.** Von *N. J. Turro*. W. A. Benjamin, Inc., New York-Amsterdam 1965. 1. Aufl., XIII, 286 S., zahlr. Abb., geb. DM 55.—.

**Photochemistry.** Von *J. G. Calvert* und *J. N. Pitts, jr.* John Wiley & Sons, Inc., New York-London-Sydney 1966. 1. Aufl., XVII, 899 S., zahlr. Abb., geb. DM 84.—.

Der Rezensent erinnert sich, wie noch vor 10 Jahren ernsthaft diskutiert wurde, ob eine lichtinduzierte Umsetzung während einer Totalsynthese diese als Strukturbeweis nicht von vornherein dubios erscheinen ließe. Inzwischen gilt die Photochemie als emanzipiert, und Kapitel über dieses Gebiet finden sich nicht länger nur in Lehrbüchern der Physikalischen Chemie, sondern haben neuerdings ihren festen Platz auch in Lehrbüchern der Organischen Chemie. Der präparativ arbeitende Chemiker hat inzwischen das Licht als wohlfreies Reagens schätzen gelernt; mit der MO-Theorie — die man auf jeden Fall bereits in der chemischen Grundvorlesung kennenlernen sollte — ist ein Strukturmodell verfügbar, das von der Auseinandersetzung mit den primären photophysikalischen Vorgängen mitgeprägt wurde und sich zum Verständnis der primären photochemischen Prozesse geradezu anbietet. Die Fortentwicklung der Photochemie wird neue präparative Wege erschließen; sie wird die Modellvorstellungen von der Struktur und den Strukturänderungen der Moleküle erweitern und vertiefen. Demzufolge wird ein ständig wachsender Interessentenkreis Eingang in dieses Entwicklungsgebiet und Kontakt mit seiner Entfaltung zu erlangen wünschen. Zwei Monographien bieten hierzu ihre Hilfe an.

Beide Bücher — um dies vorweg zu nehmen — werden einem weiten Leserkreis empfohlen. Sie stellen sich die Aufgabe, diejenigen Informationen zu vermitteln, die zum Verständnis derzeitiger Publikationen über photochemische Untersuchungen und damit für einen Novizen zur Durchführung eigener Arbeiten erforderlich sind.

*Turros* Buch geht nach einer Einführung (8 S.) in vier Kapiteln auf photophysikalische Prozesse und Probleme ein (elektronische Anregung (11 S.); Elektronenspektren und elektronische Anregungszustände (23 S.); die Natur der elektronisch angeregten Zustände (48 S.) sowie die Übertragung von Elektronenenergie (45 S.)). In vier weiteren Kapiteln werden photochemische Vorgänge und Fragestellungen diskutiert (Photo-Reduktionen und verwandte Reaktionen (25 S.); Photo-Umlagerungen und -Isomerisierungen (32 S.); Photo-Cycloadditionen (30 S.); Photo-Fragmentierungen und verwandte Vorgänge (21 S.), und ein abschließendes Kapitel (11 S.) streift einige experimentelle Aspekte. Dieses Buch stellt die Erweiterung eines Vorlesungsmanuskriptes dar und hat natürlich selektiven Charakter. Die Tatsache, daß der Autor einer führenden Schule der Photochemie entstammt, gewährleistet den Blick für das Wesentliche.

*Calvert* und *Pitts* haben mit ihrem Buch das Standardwerk über Photochemie geschaffen. Mit Ausnahme der Photo-Biologie und der Photographie werden alle in Frage kommenden Teilgebiete abgehandelt. Die ersten vier Kapitel (Licht und die Gesetze der Photochemie (22 S.); die Einwirkung von Licht auf Atome sowie durch Atome photosensibilisierte Reaktionen (90 S.); die Einwirkung von Licht auf einfache Moleküle und deren Photochemie (100 S.); die primären photophysikalischen Vorgänge vielatomiger Moleküle (112 S.)) werden einer gründlichen Darlegung der photophysikalischen Gegebenheiten gewidmet. Das 5. Kapitel (190 S.) bietet eine bunte Übersicht der Photochemie vielatomiger Moleküle, die systematisch die bekannten photoaktiven Stoffklassen umfaßt. In zwei weiteren Kapiteln (Bestimmung des Mechanismus einer photochemischen Reaktion (83 S.); die experimentellen Methoden der Photochemie (111 S.)) werden die prinzipiellen reaktionsmechanistischen Methoden sowie die detaillierten Ausführungsbestimmungen

dem experimentell an der Photochemie Interessierten nahegebracht. Ein umfassendes Autoren- und Sachregister ermöglicht eine rasche Orientierung; mehr als 1500 Literaturzitate führen zu den Originalarbeiten.

Dem Leser, der sich nur eines der beiden Bücher anschaffen möchte, empfiehlt der Rezensent wärmstens das Werk von *Calvert* und *Pitts*.

*G. Quinkert* [NB 607]

**Encyclopedia of Chemical Technology.** Von *R. E. Kirk* und *D. F. Othmer*. Herausgeg. von *A. Standen*. Band 9: Ferroelectrics to Foams. Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, Inc., New York-London-Sydney 1966. 2. Aufl., XVI, 901 S., zahlr. Abb., geb. 338 S.; Subskr. 260 S.

Der 9. Band des Kirk-Othmer<sup>[\*]</sup> bringt 22 Artikel einer mittleren Länge von 41 Seiten, darunter Fluorchemie (341 S.), Düngemittel (126 S.), Fluidisation (47 S.), Geschmacksstoffe und Gewürze (44 S.), Mechanik von Flüssigkeiten und Gasen (38 S.), Geschäumte Kunststoffe (37 S.), Ferroelektrika (25 S.), ferner Artikel über Fasern, Filme, Filtration, Fisch, Feuerschutz, fluoreszierende Pigmente und Schäume. Die zweite Auflage ist zum größten Teil neu abgefaßt, wobei auch überwiegend neue Autoren tätig waren, — von den 60 Mitarbeitern des Bandes beteiligten sich nur 10 an der ersten Auflage. Der Umfang ist wesentlich erweitert worden, die in Band 9 auf 900 Seiten behandelten Themen haben in der vor 15 Jahren erschienenen Auflage nur 445 Seiten in Anspruch genommen. Die ausführliche Berücksichtigung neuer Entwicklungen ist sehr erfreulich, aber die wachsende Stofffülle stellt die Redaktionen derartiger Sammelwerke in zunehmendem Maße vor die Aufgabe, zu kürzen und zu verdichten, damit die benötigte Information schnell auffindbar bleibt.

Über den besonders starken Aufschwung, den in den letzten Jahrzehnten die Fluorchemie erfahren hat, berichten die Artikel: Fluor (21 S.), Fluorverbindungen, anorganische (159 S.) und Fluorverbindungen, organische (161 S.). Man erkennt, wie vor allem zwei wesentliche Anwendungsgebiete zur schnellen Entwicklung beigetragen haben: der Einsatz der Fluorchlorkohlenstoffverbindungen als Kältemittel und die Verwendung des Uranhexafluorids zur Trennung der Uranisotopen. An der Behandlung des Themas sind nicht weniger als 16 Industriefirmen, die Purdue-Universität und das US Naval Research Laboratory mit insgesamt 37 Autoren beteiligt.

Der Artikel über das elementare Fluor bringt eine klare Übersicht über Eigenschaften, Vorkommen, Herstellung, Abfüllung und Versand. Bei Anlagen von mehreren 1000 Tonnen lassen sich Kosten von etwa 1 \$/lb erzielen. Im folgenden Artikel sind die anorganischen Fluorverbindungen alphabetisch von mehreren Autoren in 27 Unterabschnitten behandelt. Da in diesem Artikel die zusammenfassende Herausarbeitung allgemeiner Gesichtspunkte sehr vernachlässigt ist, macht er einen etwas mosaikartigen Eindruck. Der Artikel über die organischen Fluorverbindungen hat demgegenüber — abgesehen von den Abschnitten über einzelne Verbindungen — eine gute und ausführliche Einleitung (18 S.) und einen sehr guten Abschnitt über die Oberflächenchemie der Fluorchemikalien (32 S.). Alle Abschnitte sind mit ausführlichen Literaturregistern versehen.

Auch der Artikel über Düngemittel (Fertilizers) ist neu geschrieben und von 76 auf 126 Seiten erweitert worden. Dieses Kapitel hätte sich merklich kürzen oder an Inhalt anreichern lassen. Der Abschnitt über die Nährfunktion der chemischen Substanzen bewegt sich in allgemeinen Ausführungen, ent-

[\*] Vgl. Angew. Chem. 77, 359 (1965).

hält auch historische Reminszenen, jedoch keinerlei Zahlenangaben. Er geht auf die Gesetze des pflanzlichen Stoffwechsels und auf Ertragsfaktoren nicht ein; z. B. wird der Antagonismus von Kalium und Calcium in bezug auf den Wasserhaushalt nicht erwähnt. Die Disposition des gesamten Artikels ist nicht glücklich. Der Autor behandelt Fragen über die Struktur der Industrie, über Mischdünger, über Konfektionierung, Kosten und Standorte, bevor die Technologie der Hauptprodukte dargestellt ist. Dadurch lassen sich Wiederholungen nicht ausschließen. Mehrfach erwähnt der Autor, daß sich die Düngemittelindustrie seit 1950 mehr gewandelt habe als je zuvor, aber man erfährt nicht präzis, worin diese Wandlung bestanden hat, sondern liest: Produkte von geringerer Bedeutung seien bedeutungsvoller geworden, die Industrie sei forschungsbewußter geworden, usw. Bei strafferer Gliederung und konkreterer Darstellung hätte sich auf geringerem Raum mehr Information bringen lassen.

Der gute Artikel über Filtration wurde im wesentlichen aus der ersten Auflage übernommen. Er konnte trotz inhaltlicher Ergänzungen gestrafft werden (von 24 Seiten auf 22), vor allem durch Verzicht auf photographische Abbildungen, die neben Prinzipzeichnungen entbehrlich waren. — Eine ausführliche und gute Darstellung hat das Gebiet der Geschmacksstoffe und Gewürze (Flavors and Spices) erfahren. Unter Geschmacksstoffen werden durch Geschmack und Geruch wahrnehmbare Bestandteile der Nahrung verstanden. Sie haben große wirtschaftliche Bedeutung erlangt, da sie nächst dem Aussehen für den Absatz der Nahrungsmittel bestimmd sind.

Der Artikel über die Charakterisierung von Geschmacksstoffen (Flavor Characterisation) beschreibt die Anwendung moderner analytischer Methoden wie Gaschromatographie, IR- und Massenspektroskopie zur Erkennung der wirksamen Substanzen. Man ist dem Ziel einer vollständigen analytischen Erfassung wesentlich näher gekommen; aus wenigen ml Orangenöl können 93 aromatragende Verbindungen nachgewiesen und isoliert werden. Die Nahrungsmittelindustrie verwendet in weitem Umfang nicht nur natürliche und synthetische Geschmacksstoffe, sondern auch Geschmacksentwickler (Flavor Precursors), teils auf enzymatischer Basis, und Geschmacksverstärker (Flavor Potentiators). Das Kapitel bringt auch Rezepte. Der Abschnitt über Gewürze (Spices) enthält einen sehr instruktiven geschichtlichen Überblick über den Gewürzhandel, beschreibt die Qualitätskontrolle und behandelt dann die einzelnen Gewürze. Der Begriff „Gewürz“ ist reserviert für Geschmacks- und Aromastoffe ausschließlich natürlicher Herkunft.

Der Artikel Fließbettverfahren (Fluidisation) ist im wesentlichen aus dem ersten Ergänzungsband der ersten Auflage übernommen, aber neu bearbeitet und ohne wesentliche Umfangsvermehrung ergänzt worden. Neu ist vor allem die Darstellung des Stoffaustauschs von im Fließbett hochsteigenden Gasblasen mit der Umgebung (ein im Vergleich zur Verwirbelung unerwünschter Strömungszustand). Der Artikel ist umfassend und instruktiv, aber weitgehend auf amerikanische Verhältnisse beschränkt. Eine Tabelle zitiert 101 Anwendungsbeispiele der Fließbettarbeitsweise, darunter aber nur je ein Verfahren aus England, Indien, Belgien, der Tschechoslowakei und Jugoslawien, sowie fünf aus Deutschland. Auch der Erfinder des Fließbettverfahrens, *Fritz Winkler*, wird nicht erwähnt und ebenfalls nicht die von der BASF nach dem Krieg entwickelte und in großem Maßstab international durchgeführte Schwefelkiesabrostung nach dem Wirbelbettverfahren.

Der vorliegende Band enthält noch weitere wertvolle Beiträge, die nicht alle im einzelnen gewürdigt werden können. Bei dem schnellen Tempo der industriellen Entwicklung ist jede Bemühung um zusammenfassende Darstellung dankbar zu begrüßen. Wenn auch der Kirk-Othmer vorzugsweise auf die Darstellung der Verhältnisse in den USA beschränkt ist, so ist er doch auch für den deutschen Leser ein wertvolles Werk, da er die größte und vielseitigste chemische Industrie der Welt hinter sich hat. Dem weiteren Fortschritt des Werkes ist alles Gute zu wünschen.

H. Sachsse [NB 594]

#### Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak.

Von *J. Jander*. Chemie in nichtwässrigen ionisierenden Lösungsmitteln, herausgeg. v. *G. Jander*, *H. Spandau* und *C. C. Addison*, Band I, Teil 1. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig — Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, Inc., New York-London 1966. 1. Aufl., XXIV, 561 S., 75 Abb., 213 Tab., HL DM 110,—; Subskr. DM 96,—.

Die von *G. Jander* und *H. Spandau* begonnene und von *H. Spandau* und *C. C. Addison* fortgeführte Monographienreihe sieht in acht Bänden die Behandlung der Chemie in nichtwässrigen anorganischen und organischen Lösungsmitteln vor. Zu den behandelten anorganischen Lösungsmitteln gehören Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, Distickstofftetroxid, einige Halogenide und Oxyhalogenide sowie eine Anzahl von Salzschmelzen, zu den organischen Lösungsmitteln die niederen Fettsäuren und deren Derivate, Stickstoffbasen, Alkohole, Äther und Ester.

Der erste Teil des ersten Bandes behandelt die anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak. Der Autor hat sich der außerordentlich großen Mühe unterzogen, die gesamte Literatur über die anorganische und physikalische Chemie in flüssigem Ammoniak zu erfassen. Der äußere Niederschlag dieses Bemühens sind mehr als 500 Druckseiten einschließlich eines 42seitigen Literaturverzeichnisses mit etwa 2000 Zitaten (ab 1826) und mehr als 200 Tabellen, deren längste sich über 32 Seiten erstreckt.

Dieses außerordentliche Bestreben nach Vollständigkeit ist für die Leser jedoch nicht immer von Vorteil, da vielfach bei quantitativen Angaben alle veröffentlichten Zahlenwerte gleichberechtigt und ohne Diskussion nebeneinander gestellt sind und der Leser zu entscheiden hat, welche Angabe nun zutrifft. Das ist wenig schlimm z. B. für den Schmelz- und Siedepunkt des reinen Ammoniaks oder seine kritische Temperatur, da sich die vielen Werte um weniger als 1 °C unterscheiden und die besten Werte ohnehin in einschlägigen Tabellenwerken nachgeschlagen werden können. Schlimm aber wirkt sich die Übernahme aller Werte z. B. bei den Löslichkeiten aus (Tabelle 86). Für den Bereich von -76,9 bis -74,9 °C werden z. B. für NaCl die folgenden Löslichkeiten angegeben: 0,232; 0,074; 0,28; 0,123; 0,306 g/100 g und 0,203 g/100 ml. — Ähnlich sieht es z. B. in Tabelle 152 aus (Phasentrennung in Metall-NH<sub>3</sub>-Lösungen): Für die Existenz einer Mischungslücke in Li-NH<sub>3</sub>-Lösungen werden die Angaben „nicht nachweisbar“, „unsicher“ und „sicher“ gemacht, in K-NH<sub>3</sub>-Lösungen „nicht nachweisbar“ und „unsicher“ (tatsächlich haben beide Systeme eine Mischungslücke mit sehr genau bekannter kritischer Temperatur). — In der anschließenden Tabelle über die Metall-Additionsverbindungen verbleiben ähnliche Unklarheiten.

Bei Verweisungen auf andere Teile des Buches ergeben sich für den Leser insofern Schwierigkeiten als nicht eine leicht zu merkende, schnell zu findende, bis zu dreistellige Seitenzahl genannt wird, sondern — wie es leider häufiger in modernen Monographien gefunden wird — eine Schlüsselnummer für den betreffenden Abschnitt, die bis zu siebenstellig sein kann, z. B. 2.9.1.2.2.1.6. (Oxidation von Ammoniumazid unter Ausschluß der Solvensmoleküle als Reaktionspartner). — Gewisse Blüten treibt das Schlüsselsystem im Ergänzungskapitel, in dem die neueste Literatur zusammengefaßt ist: unter der fetten Überschrift „3.1.3. Physikalische Daten“ steht die halbfette Überschrift „3.1.3.1. Dampfdruck“ und darunter in Normaldruck: „Man sehe (Zitat) E 63/9 ein“. Aus. — Leider stimmen die Schlüsselnummern des Ergänzungskapitels nicht mit denen der Hauptkapitel überein.

Abgesehen von solchen und ähnlichen Mängeln dürfte das Buch aber doch den im Vorwort erhofften Zweck erfüllen, nämlich für alle Chemiker in Labor und Praxis von Nutzen zu sein, ersetzt es doch wegen seiner Vollständigkeit für alle mit flüssigem Ammoniak arbeitenden Chemiker die zurückliegenden Bände der Chemical Abstracts oder des Chemischen Zentralblattes.

[NB.598]