

haltung) für das Universum automatisch als erfüllt angesehen werden kann. In zehn Kapiteln werden nach einer Einleitung die thermodynamischen Grundlagen (erster Hauptsatz, Begriff der Enthalpie, zweiter Hauptsatz), ihre Anwendung auf Wärmekraftmaschinen, die molekulare Deutung der Entropie, die Anwendung auf chemische Reaktionen (Begriff der Gibbs-Energie, chemisches Gleichgewicht, elektrochemische Reaktionen) sowie die Umwandlung verschiedener Energieformen ineinander behandelt. Jedes Kapitel schließt mit einer ausführlichen Zusammenfassung. Dazu kommt ein aus vier Abschnitten bestehender Anhang. Dessen kurzer erster Teil (drei Seiten) befaßt sich mit dem Zusammenhang zwischen der globalen und der systemorientierten Sichtweise der Thermodynamik, zwei Abschnitte dienen der Vertiefung der molekularen Deutung, und schließlich finden sich im Anhang auf 30 Seiten Tabellen mit Standardbildungsenthalpien, -entropien und -Gibbs-Energien sowie Spezifischen Wärmen für die Elemente und über 1000 meist anorganische Verbindungen.

Die gewählte universumsorientierte Art der Darstellung hat sicher an einigen Stellen Vorteile: Zum Beispiel hat der Anfänger erfahrungsgemäß große Schwierigkeiten, wenn er zur Anwendung des zweiten Hauptsatzes „System“ und „Umgebung“ zu einem neuen „Über-System“ kombinieren soll. Bei der Behandlung vom globalen Standpunkt aus entfallen die Komplikationen durch nichtabgeschlossene Systeme. Auch die Beschreibung irreversibler Prozesse vereinfacht sich. Die frühzeitige Einführung der molekularen Deutung der Entropie ist zu begrüßen.

Der Autor erkauft sich seine Sichtweise jedoch durch die Notwendigkeit, bei jedem Prozeß eine Vielzahl von Systemen betrachten zu müssen, für die jeweils eine Innere Energie definiert wird. Der erste Hauptsatz wird so formuliert als „ $\Delta U_{\text{gesamt}} = \Delta U_\sigma + \Delta U_\theta + \Delta U_{\text{wt}} + \dots = 0$ “, wobei die Indices σ das zu betrachtende reaktive System, θ ein Wärmebad-System und wt ein mechanisches System bedeuten. Zur Veranschaulichung dienen entsprechende Diagramme. Bei den behandelten Prozessen wird dann jeweils Energie zwischen den Teilsystemen ausgetauscht. Daß diese physikalisch oft zusammenfallen – in einem einfachen Fall ist z.B. bei einer exothermen Reaktion in Lösung diese selbst das Wärmebad –, ist eine Abstraktion, die für den Anfänger nicht immer leicht sein wird. Der grundlegende Unterschied zwischen der Zustandsgröße Innere Energie und den Begriffen geleistete Arbeit sowie zu- oder abgeführte Wärme, die keine Zustandsgrößen sind, taucht nicht auf. Die Begriffe Arbeit und Wärme sind durch die Energie des mechanischen bzw. des Wärmebad-Systems ersetzt. Erst im Anhang folgt eine Gegenüberstellung. Es erscheint sehr fraglich, ob diese Sichtweise wirklich dem tieferen Verständnis der Thermodynamik und der späteren Anwendung auf praktische Prozesse förderlich ist.

Der Verzicht auf die mathematischen Mittel der Differential- und Integralrechnung – ist für den Studenten im ersten Semester, der gewöhnlich kaum entsprechende Vorkenntnisse mitbringt, sicher hilfreich. Spätestens im zweiten Semester wird eine genauere mathematische Formulierung jedoch unerlässlich; die in Deutschland üblichen Thermodynamik-Vorlesungen gehen dann über den Rahmen des Buches hinaus. Vom Studenten wird dabei vielfach ein Wechsel der Betrachtungsweise gefordert werden. Es ist zu befürchten, daß durch die vorangegangenen Vereinfachungen ein tieferes Verständnis jetzt erschwert wird.

Die Darstellung ist insgesamt in dem gewählten Rahmen durchaus stringent. Dem Rezensenten fielen jedoch einige unglückliche Feststellungen auf, die an verschiedenen Stellen im Vorgriff auf ein Thema getroffen werden. Diese werden zwar jeweils später bei der ausführlichen Behandlung der

Punkte korrigiert, sie können sich aber bis dahin schon so im Kopf festgesetzt haben, daß eine Berichtigung schwerfällt. So sollte der Hinweis in Kapitel 4 (S. 42), daß Entropie *U*-ordnung mißt, auch als Vorabinweis auf die spätere genauere Behandlung in Kapitel 6 nicht stehenbleiben. In Kapitel 3 wird die Wärmekapazität des thermischen Reservoirs verwendet, bevor der Begriff der Spezifischen Wärme c_p definiert wurde. Der kurze Abschnitt über die „molekulare Basis der Reaktionenthalpie“ ist wenig hilfreich.

Der Text enthält zahlreiche Übungsaufgaben am Ende jedes Kapitels, zum Teil mit angedeuteten Lösungen. Die konsequente Benutzung von SI-Einheiten ist positiv festzustellen. Der hohe Preis wird den Studenten von einer Anschaffung abschrecken, zumal das Buch über das erste Semester hinaus kaum ausreichend sein wird.

Friedrich Temps

Institut für Physikalische Chemie
der Universität Göttingen

Carbocyclic Cage Compounds: Chemistry and Applications.

(Reihe: Methods in Stereochemical Analysis, Reiherausgeber: A. P. Marchand.) Herausgegeben von E. Osawa und O. Yonemitsu. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1992. XIV, 409 S., geb. 168.00 DM. – ISBN 3-527-27933-4/0-89573-728-0

Dies ist innerhalb von vier Jahren das dritte größere Werk über Carbopolycyclen. Während Haufe und Mann (*Chemistry of Alicyclic Compounds*, 1989, siehe *Angew. Chem.* 1991, 103, 111) das Thema systematisch angehen, sind der von Olah herausgegebene Sammelband (*Cage Hydrocarbons*, 1990) und dieser hier lockere Zusammenstellungen von Übersichtsartikeln, die man sich so oder ähnlich in *Chemical Reviews* vorstellen könnte. In der Tat erschien 1989 dort ein Heft mit 17 Reviews zu demselben Themenkreis. Trotzdem sind inhaltliche Überschneidungen selten, ein Zeichen für die Vielfalt und Aktualität der Polycyclen-Chemie.

Dieses Buch entstand laut Vorwort aus einer Reihe von Symposien über Käfigverbindungen, die in den frühen 80er bis ersten 90er Jahren in Japan stattfanden. Entsprechend inhomogen sind die hier zusammengefaßten Reviews, was thematische Breite, Umfang, Lesbarkeit, Aktualität etc. angeht. Dabei scheinen auch die meisten älteren Beiträge durch Überarbeitung auf neueren Stand gebracht worden zu sein: Im allgemeinen ist die Literatur bis 1989 berücksichtigt, mit einigen wenigen Zitaten aus den Jahren 1990 und 1991. Eine unruhige Ausnahme ist Kapitel 11, wo sich unter etwa 110 Literaturzitaten als neueste eins von 1981, zwei von 1982 und eins von 1983 finden.

Vorsicht bei Untertiteln! Wer hier Anwendungen von Käfigverbindungen außerhalb der Chemie sucht, wird enttäuscht werden. Außer im Vorwort ist nur noch im Schlußkapitel ernsthaft die Rede von Anwendungen (Sonnenenergiespeicherung). Es wirft ein trauriges Licht auf den gegenwärtigen Zustand der Forschungsförderung, daß man Grundlagenforschung z.B. über Cuban wie hier mit dubiosen Hinweisen auf mögliche Sprengstoffe oder Pharmaka rechtfertigen zu müssen und zu können glaubt.

Der wesentliche Inhalt der Beiträge ist handfeste Organische Chemie. In Kapitel 1 bringt A. P. Marchand eine sehr lesbare Übersicht über den Nutzen von Käfigverbindungen als Intermediate in der Organischen Synthese sowie als starre Rahmen, innerhalb derer sonst nicht faßbare reaktive Zwischenstufen erzeugt, beobachtet oder anhand ihrer stabilen Folgeprodukte identifiziert werden können. Die Reaktions-

schemata sind übersichtlich und wohlbeschriftet, wodurch sich dieser Beitrag vor manchen anderen auszeichnet.

Kapitel 2 (K. Naemura) handelt von hochsymmetrischen und trotzdem chiralen Käfigverbindungen (Typus des D_3 -Trishomocubans). Die Schemata zeigen oft lediglich numerierte Strukturformeln nebeneinander, was häufiges Umblättern erforderlich macht und der Übersichtlichkeit schadet.

Das kurze Kapitel 3 (H. W. Kroto und D. R. M. Walton) über „Postfullerene Organic Chemistry“ fällt in mehrfacher Hinsicht aus dem Rahmen. Einerseits unterscheidet sich der aromatische C_{60} -Fußball grundsätzlich von den sonst behandelten kleinen gesättigten Strukturen („fantastic superstar“ (Vorwort), er prangt denn auch, etwas irreführend, in mehreren bedauernswert komprimierten Exemplaren auf dem Titelbild). Andererseits besteht dieser Beitrag weniger aus Ergebnissen als aus anregenden Spekulationen über eventuelle gezielte Synthesen von Fullerenen (die gegenwärtige Flut der C_{60} -Literatur war, als das Kapitel geschrieben wurde, erst im Anrollen).

Kapitel 4 (F. Matsuda und H. Shirahama) über „Natural Products Chemistry in Three Dimensions“ illustriert die Erkenntnis, daß ungesättigte Makrocyclen oft eine Vorzugskonformation einnehmen, bei der die Ebene einer Doppelbindung senkrecht zur (angenäherten) Ebene des Makrocyclus steht, was wichtige Konsequenzen für die Reaktivität hat. Die Kapitel 5 (Propellane, Y. Tobe), 6 (Cyclophane aus Vinylarenen, J. Nishimura), 7 (Prismane, G. Mehta und S. Padma, sehr klar und lesenswert), 8 (Cubane, H. Higuchi und I. Ueda) sowie 9 (Bishomocubane, W. L. Dilling) bringen Übersichten über neuere Entwicklungen in der Chemie einer bestimmten Substanzklasse, mit Schwerpunkt auf der Arbeit der jeweiligen Autoren.

C. Ganter zeigt in Kapitel 10 im Detail die raffinierten Methoden und Ergebnisse seiner Kartographie von „Adamantanland“. Beim Reflex- und Anti-Reflex-Effekt (Kapitel 11, J. Fournier und B. Waegell) geht es um den Einfluß axialer 3- und 5-Substituenten auf die Konformation von Cyclohexanonen. Kapitel 12 (T. Miyashi, Y. Yamashita und T. Mukai) bringt eine knappe Darstellung der photochemischen Synthese von Käfigverbindungen und ihrer photochemischen Umwandlung in Gegenwart von Elektronentransfer-Katalysatoren. Kapitel 13 (K. Hirao, A. Yamashita, O. Yonemitsu) schließlich zeigt die Probleme, mit denen man beim Versuch der technischen Anwendung einer einfachen Reaktion (Norbornadien \rightleftharpoons Quadricyclan) noch immer zu kämpfen hat.

Die Beiträge machen insgesamt einen recht soliden Eindruck. Ein so bedenklich unsinniger Satz wie „Asymmetry is a necessary but insufficient criterion for a chiral molecule to have a nonsuperposable enantiomer“ (S. 62) ist zum Glück eine Ausnahme. Wenn Dimethyldioxiran als „dimethyl-dioxolane“ (S. 241) und Meldrumsäure (Isopropylidenmalonat) als „glutaric acid derivative“ (S. 280) bezeichnet werden, so möchte man dies nur als kleinere Nachlässigkeiten ansehen. Leider gibt es auch in den Formelzeichnungen äußerliche Fehler. So fehlen dem Pagoda (S. 36) in der „Taille“ zwei Bindungen, die Schlegel-Projektion des C_{60} -Fußballs auf Seite 98 ist verunglückt, die Formeln im angeblichen Konformerengleichgewicht auf Seite 324 oben stellen tatsächlich zwei Konstitutionsisomere dar. Mehrfachbehandlung bestimmter Themen (2 + 2-Photocycloaddition, Favorskij-Ringverengung) war wohl nicht zu vermeiden. Insgesamt hätte ich mir in mehreren Beiträgen sowie durch das ganze Buch hindurch einen deutlicheren roten Faden gewünscht.

Die technische Qualität des Buches ist gut (Druck, Bindung), die Zahl der Druckfehler hält sich in Grenzen. Die Anschaffung ist für Bibliotheken und Spezialisten zu emp-

fehlen; für die meisten von uns wird sie wegen des doch recht speziellen Inhalts der teils nicht mehr ganz taufrischen Kapitel wohl kaum in Frage kommen.

Christoph Rücker

Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Universität Freiburg

Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction, Vol. 1 und

2. (Reihe: The Oxford Engineering Science Series, Vol. 27, Reihenherausgeber: J. M. Brady, C. E. Brennen, A. L. Cullen, T. V. Jones, J. van Bladel, L. C. Woods und C. P. Wroth.) Herausgegeben von J. D. Thornton. Clarendon Press, Oxford, 1992. Vol. 1: XVI, 603 S., Vol. 2: XV, 436 S., geb. je 60.00 £, zusammen 108.00 £. – ISBN 0-19-856236-5 (Vol. 1), 0-19-856237-3 (Vol. 2), 0-19-856178-4 (Set)

Neun Jahre nach Erscheinen des „Handbook of Solvent Extraction“, herausgegeben von T. C. Lo, M. H. I. Baird und C. Hanson, ist nun wieder ein Buch erhältlich, das den derzeitigen Stand von Wissenschaft und Technik bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion zusammenfaßt. In insgesamt 13 Kapiteln wird jeweils ein Überblick über ein bestimmtes Fachgebiet gegeben.

Im ersten Band sind vor allem die wissenschaftlichen Grundlagen zusammengefaßt. Das erste Kapitel befaßt sich mit der Thermodynamik der Phasengleichgewichte und ihrer Vorausberechnung sowie darauf aufbauend mit der Lösungsmittelauswahl. Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der Stoffübergangstheorie und ihre Anwendung unter anderem auf die Austauschvorgänge an Strahlen und Tropfen erläutert (neuere Arbeiten zum Stoffübergang in Flüssig-Flüssig-Systemen aus dem deutschsprachigen Raum wurden allerdings nicht berücksichtigt). Danach folgt eine Zusammenfassung der Marangoni-Effekte, deren Bedeutung für den Stoffübergang in einem weiteren Beitrag näher erläutert wird. Das letzte der fünf Grundlagenkapitel behandelt das wichtige Gebiet der Dispergierung und Koaleszenz. Es folgen drei Beiträge über Apparateauswahl und -berechnung: Im sechsten Kapitel („Plug Flow Analysis“) werden Berechnungsverfahren nicht nur für „normale“ Gegenstromextraktionen, sondern auch für Kolonnen mit Rücklauf, für fraktionierende Extraktionen mit zwei Lösungsmitteln sowie für Crossflow- und Batch-Prozesse erläutert. Im siebten Kapitel („Axial Dispersion“) werden die bekannten Verweilzeitmodelle einschließlich Meß- und Auswerteverfahren behandelt. Schließlich folgt noch ein Beitrag über Extraktorbauarten sowie ihre Auswahl und Auslegung mit Hilfe von Pilotversuchen.

Im zweiten Band finden sich zunächst vier Kapitel über spezielle Anwendungsgebiete der Flüssig-Flüssig-Extraktion. Das erste befaßt sich mit dem Einsatz der Reaktivextraktion zur Metallgewinnung. Nach der Erläuterung der Grundlagen und speziellen Randbedingungen in diesem Anwendungsbereich werden für die einzelnen Metalle oder Metallklassen die heute eingesetzten Prozesse erläutert. Der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen ist das zweite Kapitel gewidmet. Auch hier folgt einer allgemeinen Einführung und einer Aufzählung der eingesetzten Apparatentypen eine Beschreibung der bestehenden Aufarbeitungsprozesse einschließlich möglicher zukünftiger Entwicklungen. Die Ausführungen zur Kontroll- und Sicherheitstechnik am Ende des Kapitels dürften jedoch über den thematischen Rahmen des Buches hinausgehen. Die Anwendung der Extraktion in der pharmazeutischen und in der Nahrungsmittelindustrie werden in den nächsten beiden Kapiteln be-