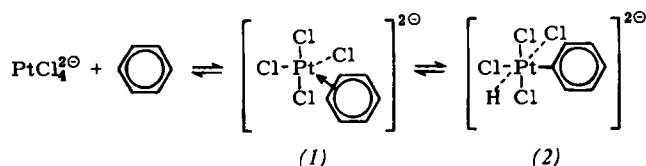


Den homogen katalysierten H-D-Austausch an polycyclischen Aromaten untersuchten R. J. Hodges und J. L. Garnett mit Tetrachloroplatinat(II) als Katalysator in Essigsäure als Lösungsmittel. Die gefundenen Austauschgeschwindigkeiten lassen sich mit dem jeweils höchsten im Molekül vorkommenden Bindungsgrad in Beziehung setzen: Bei einem Bindungsgrad von etwa 1.77 (z.B. C-9-H- und C-10-H-Bindungen von Phenanthren) findet man ein scharfes Maximum der Austauschgeschwindigkeit. Bei kleineren Bindungsgraden ist die Bildung des  $\pi$ -Komplexes (1) geschwindigkeitsbestimmend, bei größeren die des  $\sigma$ -Komplexes (2). Polyphenyle tauschen



mehrere H-Atome während eines katalytischen Cyclus aus, kondensierte Aromaten nur je eines. In *ortho*-kondensierten Aromaten ist der Austausch behindert, außer bei Verbindungen, die ankondensierte fünfgliedrige Ringe enthalten (z.B. Acenaphthylen). / J. phys. Chem. 73, 1525 (1969) / -Hz. [Rd 78]

Eine neue analytische Methode zur quantitativen Bestimmung tertiärer Nitrile ergab die Untersuchung der Reaktion von Nitrilen mit solvatierten Elektronen aus verschiedenen Quellen, z.B. Na/NH<sub>3</sub> und Li/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>. Hierbei wird aus primären, sekundären und tertiären aliphatischen sowie aus aromatischen Nitrilen durch reduktive Decyanidierung anorganisches Cyanid gebildet, das nach Liebig mit AgNO<sub>3</sub> titriert wird. Die Abspaltung verläuft aus tertiären Nitrilen quantitativ. Sie erleiden ausschließlich reduktive CN-Abspaltung unter Bildung der Kohlenwasserstoffe, während primäre und sekundäre Nitrile zusätzlich zum Amin reduziert werden. Aus 1,4-Dicyanocyclohexan bilden sich u.a. Cyclohexan sowie 2- und 3-Methylpentan. / P. G. Arapagos, M. K. Scott u. F. E. Huber jr., J. Amer. chem. Soc. 91, 2059 (1969) / -Ma. [Rd 50]

Synthetischen Graphit durch Tieftemperaturpyrolyse von Methan erhielt S. D. Robertson. Bisher konnte synthetischer Graphit nur durch Abscheidung bei 2000–2500 °C, Rekristallisation bei 3000 °C/400 atm und Tempern bei 3400 °C gewonnen werden. Robertson pyrolysierte Methan (600 Torr) an der Oberfläche 650 oder 750 °C heißer Eisen-, Kobalt- oder Nickelfolien. Der kristalline Aufbau des Produkts wurde u.a. durch Elektronenbeugung und Moirébilder bewiesen. / Nature (London) 221, 1044 (1969) / -Kr. [Rd 62]

FXeOSO<sub>2</sub>F, FXeOCIO<sub>3</sub>, Xe(OSO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub> und Xe(OCIO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> stellten N. Bartlett und Mitarbeiter aus XeF<sub>2</sub> und den jeweils stöchiometrischen Mengen HSO<sub>3</sub>F bzw. HClO<sub>4</sub> bei -110 bis -60 °C dar. Alle Verbindungen sind farblos bis schwach gelblich; die ersten drei schmelzen bei 36.6, 16.5 und 43–45 °C. Xe(OSO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub> zersetzt sich bei 20 °C zu Xe und S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F<sub>2</sub>, Xe(OCIO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei -20 °C unübersichtlich zu Xe, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und ClO<sub>2</sub>. FXeOSO<sub>2</sub>F und vermutlich auch die übrigen Verbindungen haben kovalente XeO-Bindungen. Aus der Röntgenstrukturanalyse geht hervor, daß die FXeO-Gruppe im FXeOSO<sub>2</sub>F mit den Abständen Xe-F = 1.94 und Xe-O = 2.16 Å bei einem FXeO-Winkel von 177.5 ± 0.4° nahezu linear ist; der XeOS-Winkel beträgt 123.4 ± 0.6°. In den Raman-Spektren wurden die XeF-Valenzschwingungen bei ca. 500 cm<sup>-1</sup>, die XeO-Schwingungen zwischen 433 und 507 cm<sup>-1</sup> aufgefunden. / Chem. Commun. 1969, 703 / -HB [Rd 77]

Als [BrF<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> liegt das Addukt BrF<sub>3</sub> · SbF<sub>5</sub> nach einer Röntgenstrukturanalyse von A. J. Edwards und G. R. Jones im Kristall vor. BrF<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub> kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pcca mit a = 10.12, b = 5.81 und c = 10.95 Å ± 0.01 Å; Z = 4. Das BrF<sub>2</sub><sup>+</sup> ist gewinkelt (93.5°), die BrF-Abstände betragen 1.69 Å. Das verzerrte SbF<sub>6</sub>-Oktaeder hat vier kurze SbF-Abstände von 1.83 (2×) und 1.84 Å (2×). Die beiden anderen, zueinander *cis*-ständigen F-Atome sind zugleich Brückenatome zu zwei verschiedenen BrF<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen (Sb-F 1.91 Å, BrF<sub>2</sub> ··· F 2.29 Å, < Br ··· F-Sb 153.5°), die ihrerseits eine planare F ··· BrF<sub>2</sub> ··· F-Einheit bilden. Kationen und Anionen treten auf diese Weise zu unendlichen Ketten zusammen, denen eine rein ionische Formulierung [BrF<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> nur begrenzt gerecht wird. / J. chem. Soc. (London) 1969, 1467 / -HB [Rd 76]

## LITERATUR

Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden. Herausgeg. von H. Frieser, G. Haase und E. Klein. Bd. 1: Physikalische und chemische Eigenschaften der Silberhalogenide und des Silbers; Bd. 2: Die photographische Emulsion und die Verarbeitung photographischer Schichten; Bd. 3: Die photographische Empfindlichkeit. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1968. 1. Aufl., 1500 S., geb. DM 390,-.

Wenn die Veröffentlichungen eines großen Forschungsgebietes nur aus Zeitschriftenaufsätzen und Monographien bestehen, ist es an der Zeit, daß ein großes Werk den augenblicklichen Wissensstand zusammenfaßt und ihn ohne Ballast dem Informationssuchenden bietet.

Eben diese hohe Kunst – mehr Information durch Weglassen zu bringen – ist der Autorengruppe des vorliegenden dreibändigen Werkes hervorragend gelungen. Sie haben es verstanden, die Ergebnisse und Hand der Experimente klar aufzuzeigen, die Probleme hervorzuheben und sogar zum Teil noch einen Rückblick in die Anfangszeiten der Photographie zu bieten. Bewundernswert, besonders bei einem Gesamtumfang der drei Bände von knapp 1500 Seiten, ist die Aktualität: Die Literatur ist zum Teil bis einschließlich 1967 erfaßt. Fast 5000 Zitate verweisen auf die Originalliteratur oder auf andere Zusammenfassungen. Die der Sprachschwierigkeiten wegen oft mangelhaft zitierte russische und japanische Literatur wurde gebührend berücksichtigt.

Band 1 (Autoren: J. Eggers, G. Haase und R. Matejec) befaßt sich mit den physikalischen Eigenschaften der Silberhalogenide und des metallischen Silbers. Die Angaben über Struktur und Bindung, über Mischsysteme mit anderen Metallhalogeniden, Fehlernungen und Kristallversetzungen sowie über die thermischen, mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften sind so umfassend und auf den neuesten Stand gebracht, daß sie mühseliges Suchen in der zum Teil weit verstreuten Literatur oft entbehrlich machen werden. Die chemischen Eigenschaften des Silbers und seiner Verbindungen nehmen zwar einen etwas geringeren Platz ein, sind aber nicht weniger ausführlich behandelt.

Es ist bedauerlich, daß der Verlag das Werk nur geschlossen abgibt. Besonders der erste Band könnte zu einem wichtigen Nachschlagewerk für Wissenschaftler werden, die sich mit Silber, aber nicht mit der Photographie befassen.

Band 2 (Autoren: J. Beersmans, H. Borginon, L. Busch, J. Eggers, R. Matejec, R. Meyer, E. Moisar und M. N. Vrancken) bringt Herstellung und chemische Sensibilisierung von photographischen Emulsionen sowie ihre Verarbeitung. Kapitel 2 (des Gesamtwerkes) beschreibt in sehr knapper, aber einprägsamer Weise die Gelatine und ihre Eigenschaften.

Nach Meinung des Rezensenten hätte dieses wichtige Kapitel etwas mehr Platz einnehmen können. Vielleicht sollte man auch den synthetischen Bindemitteln einige Zeilen widmen. Kapitel 3 stellt in hervorragender Didaktik die photographi-

sche Emulsion mit ihren komplizierten Möglichkeiten zur Sensibilisierung dar. Die Übersicht ist so geschickt aufgebaut, daß auch der nicht auf diesem Gebiet arbeitende Leser den gebotenen Stoff versteht. Nicht erwähnt wird der wirtschaftlich bedeutsame Rhodiumeffekt, über den durchaus greifbare Literatur vorliegt.

Kapitel 4 bringt in drei Abschnitten die Entwicklungsvorgänge der photographischen Schicht. Der Theorie der Entwicklung, die überwiegend auf physikalischen Gedankengängen beruht, folgt ein Abschnitt über die Chemie des Vorganges. Hier ist vor allem eine sehr verdienstvolle Übersicht über die wichtigsten bislang beschriebenen Entwicklersubstanzen zu nennen, wobei auch die Farbenentwicklung zu ihrem Recht kommt. Ein etwas ausführlicheres Kapitel über das Copyrapidverfahren sowie über das ihm verwandte Polaroidverfahren würde sich der Rezensent an dieser Stelle wünschen.

Kapitel 5 behandelt Fixierung, Wässerung und Stabilisierung des entwickelten Silberbildes. Es ist bedauerlich, daß über das heute so aktuelle Thema der Haltbarkeit des entwickelten Bildsilbers bei der Lagerung so wenig ausgesagt wird.

Band 3 (Autoren: W. F. Berg, F. Dörr, J. Eggers, G. Haase, R. Matejec, H. Metz, R. Meyer, E. Moisar und F. Tomamichel) gibt im Kapitel 6 einen Überblick über die spektrale Sensibilisierung durch Farbstoffe. Nach der Beschreibung der Eigenschaften von Sensibilisatorfarbstoffen und spektral sensibilisierten Schichten werden die beiden Modellvorstellungen der Sensibilisierung – Energie- oder Elektronenübertragung – diskutiert.

Kapitel 7 zeigt verständlich das Entstehen einer Schwärzungskurve, daran schließt sich das große Kapitel 8 über die photographischen Effekte an. Den beiden Autoren dieses Abschnittes ist es gelungen, nicht nur den Stand des heutigen Wissens über die verwirrende Vielfalt der photographischen Effekte klar aufzuzeigen, sondern sie haben die Literatur bis in die Anfangszeit der Photographie verfolgt und damit gleichzeitig einen wertvollen Beitrag zur Geschichte der wissenschaftlichen Photographie geleistet.

Das letzte Kapitel (9) ist dem latenten Bild und seiner Entstehung gewidmet. Der vielstufige Vorgang des Aufbaues eines latenten Bildes und die zu seinem Verständnis verwendeten Rechenmodelle werden ausführlich geschildert. Der Autor gibt dabei aus seiner umfassenden Gesamtsicht einen Überblick, der es dem Leser leicht macht, die Zusammenhänge zu verstehen.

Dieses dreibändige Werk wird jeder, der in Forschung oder Lehre mit den chemischen Grundlagen der Photographie zu tun hat, gerne und nutzbringend zu Rate ziehen.

W. Bahnmüller [NB 816]

**Physikalisch-chemische Kristallographie.** Von K. Meyer. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1968. 1. Aufl., 337 S., 225 Abb., 69 Tab., geb. DM 39.80.

Während man die Teilbereiche Kristallphysik und Kristallchemie in den Lehrbüchern der Kristallographie ganz selbstverständlich in Form eigener, systematisch aufgebauter Kapitel abzuhandeln pflegt, werden Wert und methodische Notwendigkeit einer geschlossenen und systematischen Darstellung der typisch „physikalisch-chemisch“ gerichteten Problemkreise der Kristallographie – wie Kristallbildung und -umbildung, Kristalltrachten und Trachtänderungen und die vielfältigen Vorgänge und Reaktionen an und auf Kristalloberflächen (Epitaxie-Topotaxie, Korrosion usw.) – offenbar immer noch nicht genügend erkannt oder anerkannt. Das ist überraschend, wenn man bedenkt, welche große Bedeutung Kristallographen und Mineralogen den physikalisch-chemischen Arbeitsmethoden seit langem beimessen, wie sich insbesondere an den Prüfungsbestimmungen für diese beiden Fächer zeigt.

Mit dem von K. Meyer vorgelegten Buch wird wohl erstmals eine auf Lehrbuchumfang begrenzte, systematische Darstel-

lung der typisch „physikalisch-chemisch“ determinierten Probleme der kristallinen Materie angeboten, in der sowohl die notwendigen physikalisch-chemischen, insbesondere thermodynamischen Grundlagen als auch ihre Anwendungen auf die obengenannten kristallographischen Problemkreise in klaren, zureichenden und sauberen Definitionen, Formulierungen und Ableitungen dargelegt werden. Die Behandlung des Stoffes dringt ohne mathematische Überforderung stets bis zur quantitativen Behandlung und bis zum neuesten Stand vor.

Das Buch ist flüssig geschrieben, didaktisch geschickt und sachlich stets zugänglich. Es kann uneingeschränkt als gelungen bezeichnet und jedem Kristallographen, Mineralogen, Chemiker, Physiker und Materialkundler für Studium und Berufspraxis sehr empfohlen werden. Doch würde man sich für ein so gutes Buch besseres Papier wünschen. Der mäßige Preis ist von diesem Blickpunkt betrachtet nur ein unzulänglicher Trost.

A. Neuhaus [NB 823]

**The Story of Fritz Haber.** Von M. Goran. University of Oklahoma Press, Norman, Oklahoma 1967. 1. Aufl., XI, 212 S., 4 Abb., geb. \$ 4.95.

Eine Story nennt Morris Goran sein Buch, eine lebenswahre und berichtenswerte Geschichte von einem ungewöhnlichen und dramatischen Schicksal<sup>[1]</sup>. Der Autor, der Naturwissenschaften an der Roosevelt-Universität unterrichtet, hat populäre Bücher über Experimentalchemie, Biologie und Astronautik geschrieben. Er besitzt die gute, den Angelsachsen eigene Gabe, wissenschaftliche Sachverhalte einfach und interessant darzustellen. Das Leben Fritz Habers hat ihn gefesselt. Das Buch ist eine schlichte, aber spannende Erzählung, wirklichkeitsnah und ohne Heroenkult, eher einem spröden Realismus huldigend, letztlich aber doch von dem gewählten Stoff ergriffen.

Wir erfahren, daß der junge Fritz eine strenge Jugend hatte. Die Mutter starb bei seiner Geburt. Der Vater erzählte den Kindern, er habe so hart arbeiten müssen, daß ihm „das Blut unter den Fingernägeln herausgekommen“ sei. Als Haber nach dem Studium und einer Industrietätigkeit, 24 Jahre alt, in das väterliche Geschäft eintrat, verlangte der Vater, daß er Unterricht zur Verbesserung seiner Handschrift nähme. Haber folgte diesem Wunsche, aber mit dem Vater verstand er sich trotzdem nicht. Nachdem ein von ihm vorgeschlagenes Geschäft einen ungünstigen Ausgang genommen hatte, schickte dieser ihn fort. „Geh zur Universität, Du paßt nicht ins Geschäftsleben.“

Das Buch führt uns durch den weiteren Lebenslauf in allen Einzelheiten. Der Verfasser hat ein umfassendes Quellenstudium betrieben und sich offenbar auch umfangreiche persönliche Unterlagen besorgt. Alle Persönlichkeiten, die in Habers Leben eine Rolle gespielt haben, findet man mit Namen und teilweise in treffender Charakterisierung erwähnt. Ein gutes, ausführliches Stichwortverzeichnis erleichtert das Auffinden des reichen Tatsachenmaterials. Nicht ohne Interesse für den deutschen Leser ist die Schilderung der Verhältnisse und des Lebensstils an deutschen Universitäten um die Jahrhundertwende aus der Feder eines Amerikaners, der sich sachgerecht und vorurteilsfrei mit seinem Stoff auseinandersetzt.

Ausführlich ist der strittige Punkt in Habers Leben behandelt: seine Tätigkeit im ersten Weltkrieg und die Organisation des Gaskrieges. Die Darstellung ist eine sehr sachliche Verteidigung Habers. Seine Vaterlandsliebe wird als ein charakteristischer Wesenszug bezeichnet, Goran nennt seinen Patriotismus „devotion“, nicht „loyalty“. Haber hat sich 1914 – er war damals 46 Jahre alt – sogleich als Kriegsfreiwilliger gemeldet, wurde aber abgelehnt. Goran stellt fest, daß nahezu alle Wissenschaftler vor Haber und sehr viele nach ihm über Waffentechnik gearbeitet haben, und er nennt in diesem Zusammenhang auch Leonardo da Vinci und Galilei. Wir erfahren, daß im amerikanischen Bürgerkrieg Bomben – gefüllt mit Phos-

[1] Vgl. Chemie in unserer Zeit 2, 145 (1968).