

die letzten fünf Jahre, schließt im Buch das Thema „Gasphase“ ab.

L. M. Dorfman und M. S. Matheson stellen (60 S., 165 Zit.) die für schnelle Reaktionen so wichtige „Puls-Radiolyse“ dar, unter erfreulich ausführlicher Behandlung der experimentellen Methodik. W. G. Burns und R. Barker befassen sich in ihrem Kapitel (60 S., 131 Zit.) mit Korrelationen von Dosisleistung, linearer Energieübertragung (= differentieller Energieverlust längs des Weges eines ionisierenden Teilchens) und Produktausbeuten für die Einwirkung ionisierender Strahlung auf nichtwäßrige Systeme, und zwar auf der Grundlage des für wäßrige Systeme bewährten Diffusionsmodells. E. J. Land beschreibt (30 S., 132 Ref.) Elektronenspektren und Kinetik aromatischer Radikale. In vorbildlicher Weise wird die Zuordnung der Spektren erläutert; in die Zitate sind auch ESR-Untersuchungen aufgenommen.

Die beiden letzten Beiträge befassen sich mit Polyreaktionen. R. C. P. Cubbon und D. Margerison besprechen (40 S., 101 Zit.) die durch Lithiumorganyle initiierten Polyreaktionen der Vinylmonomeren. (Unverständlicherweise wurde von den Autoren bei der Interpretation kinetischer Ansätze einer deutschen Arbeitsgruppe ein Fehler gemacht. Das auf Seite 427 geschilderte Problem ist gelöst.) Die „Untersuchung der Radikal-Polymerisation in Lösung“ von G. M. Burnett beschließt den Band. Hier ist die Darstellung ungewöhnlich knapp (18 S., 58 Zit.) und der ganz überwiegende Anteil der zitierten Arbeiten ist älter als zehn Jahre. Dennoch darf für dieses Kapitel das gleiche wie für alle anderen gelten: Der Stand unseres Wissens wird dokumentiert und Ansatzpunkte für weitere Forschung werden aufgezeigt.

Die Ausstattung des Buches ist tadellos. Es ist selbstverständlich, daß auch dieser Band (wie seine Vorgänger) in keiner Chemischen Bibliothek und erst recht nicht in der Handbibliothek eines Kinetikers fehlen darf.

H. Sinn [NB 631]

Electroanalytical Chemistry, Vol 1. Von A. J. Bard. Marcel Dekker, Inc., New York 1966. 1. Aufl., X, 426 S., 42 Abb., geb. \$ 15.75.

Es ist das Anliegen des Herausgebers der neuen Buchreihe, eine Starthilfe bei der Einarbeitung in elektroanalytische Methoden im weitesten Sinne zu geben. Die Übersichtsartikel sollen dabei sowohl mit ausgearbeiteten Techniken als auch mit neueren Entwicklungen vertraut machen.

Der erste Beitrag von D. E. Smith ist überschrieben mit „AC Polarography and Related Techniques“ (155 S.). Die Wechselstrom-Polarographie wird zwar schon seit der Mitte der vierziger Jahre verfolgt, hat aber gerade in letzter Zeit durch eine Reihe von Modifizierungen, so durch die Oberflächen-Polarographie, die phasenempfindliche Verstärkung und die rf-Polarographie eine wesentliche Bereicherung erfahren. Smith behandelt im theoretischen Teil systematisch und zum Teil mit ausführlichen Ableitungen die diffusionsbedingten Wellen, die quasireversiblen Reaktionen, die Systeme mit gekoppelten chemischen Reaktionen 1., 2. und höherer Ordnung, den mehrstufigen Ladungsübergang und die Adsorption. Der instrumentelle Teil ist sehr viel knapper gefaßt und auf die Anwendung von Rechenverstärkern ausgerichtet. Grundkenntnisse über Elektrodenkinetik und Wechselstromkreise werden beim Leser vorausgesetzt. Der Analytiker, der hier eine Zusammenstellung von Bestimmungsmethoden oder auch nur von Anregungen für die praktische Analyse erwartet, wird arg enttäuscht. Der Artikel ist dagegen für alle diejenigen von großem Wert, die sich an der Einführung der Wechselstrommethoden in das analytische Labor beteiligen wollen.

D. G. Davies gliedert den zweiten Artikel über „Applications of Chronopotentiometry to Problems in Analytical Chemistry“ (40 S.) ebenfalls nach der Art des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts. Eine sehr sorgfältige Beschreibung des Apparaten und der entscheidenden Elektrodenvorbehand-

lung schließt sich an. Auch Anwendungsbeispiele aus der chemischen und der Elektroden-Kinetik, der Adsorption, sowie eine tabellarische Zusammenstellung der analytischen Bestimmungen (mit Angabe der Quellen) fehlen nicht.

In dem Beitrag „Photoelectrochemistry and Electroluminescence“ (44 S.) beschränkt sich T. Kuwana auf die Photoeffekte an Systemen mit Lösungsphasen. Es werden die Photopotentiale in organischen Systemen, unter Einbeziehung der Photopolarographie, an Oxidoberflächen und Halbleitern, die Bestrahlung von Metallelektroden in nichtabsorbierenden Lösungen und die Lumineszenz an Elektroden beschrieben. Der Artikel kann als Einführung in das noch sehr im Fluß befindliche Gebiet empfohlen werden.

Der Aufsatz „The Electrical Double Layer, Part I. Elements of Double Layer Theory“ (169 S.) ist von D. M. Mohilner verfaßt. Sowohl in der Elektrodenkinetik als auch in der Elektroanalyse, insbesondere bei den Spurenbestimmungen, kann die Nichtberücksichtigung der Doppelschicht-Effekte zu schweren Fehlern in der Auswertung der experimentellen Ergebnisse führen. Der vorliegende sehr klar geschriebene 1. Teil entwickelt die thermodynamischen Grundlagen der Elektrokapillarität, erläutert die elementaren Vorstellungen der Struktur der Doppelschicht und schafft damit die Basis für die Behandlung der Kinetik im geplanten 2. Teil.

F. v. Sturm [NB 651]

Kurze Anleitung zur Berechnung von π -Elektronensystemen.

Von J. D. Roberts. Ergänzte Übersetzung der „Notes on Molecular Orbital Calculations“ durch F. Wille. S. Hirzel-Verlag, Stuttgart 1966. 1. Aufl., XI, 165 S., kart. DM 19,80.

Der bislang (leider!) vorwiegend in angelsächsischen Ländern verbreitete und meist durch preisgünstige Aufmachung gekennzeichnete Lehrbuch-Typ der „Lecture Notes“ liegt hier in einem Musterbeispiel vor: Nach Art der zugrundegelegten Vorlesung, die J. D. Roberts 1962 auch in München hielt, wird der Student in didaktisch souveräner, leicht faßlicher und zuweilen unorthodoxer Form in die Hückel-Molecular-Orbital-Theorie (HMO) als einfachstem quantenmechanischen Näherungsverfahren eingeführt – „to be able to make MO calculations while swinging in a hammock beside a mountain lake“, wie es im englischen Original heißt. Vertiefte mathematische Kenntnisse werden nicht vorausgesetzt; zahlreiche Übungsaufgaben geben Gelegenheit, mit den abgeleiteten Größen wie Ladungs- und Bindungsordnungen, Freien Valenzen oder Delokalisierungsenergien an Hand nützlicher Beispiele vertraut zu werden. Weitere Kapitel beschäftigen sich mit der Anwendung auf aromatische, Heteroatome enthaltende oder nichtebene π -Elektronensysteme sowie der Voraussage chemischer Reaktivitäten; abschließend werden die für die HMO-Theorie charakteristischen Vernachlässigungen kritisch diskutiert. Als Anhänge finden sich Beispiele für die Lösung von Übungsaufgaben, zwei Original-Publikationen sowie Hinweise auf andere Bücher.

Der vorliegende deutsche Text liest sich flüssig; die Zahl der Druckfehler beschränkt sich auf ein erträgliches Maß (z. B. wird auch *cis*-Butadien (S. 55) ohne zusätzliche Annahmen im HMO-Schema stets linear erfaßt, auf S. 93 ist „>“ durch „<“ zu ersetzen). Das Kapitel über Determinanten-Faktorisierung mit Hilfe der Gruppentheorie wurde, obwohl nur zweizählige Symmetrie-Elemente Verwendung finden, für den allgemeinen Fall erweitert. Eine wohlgelungene Einführung in die Determinantenrechnung wurde als weiterer Anhang angefügt. In gleicher Weise wären Zahlenwerte aller Lösungen von Übungsaufgaben sowie eine Anleitung zur Benutzung der heutzutage verfügbaren HMO-Tabellen wünschenswert gewesen.

Das mit einem Geleitwort von R. Huisgen versehene Buch sei dem Anfänger auch an dieser Stelle als mühelos verständliche Einführung in die HMO-Theorie und deren so nützliche Anwendung auf organische Verbindungen empfohlen.

H. Bock [NB 638]