

Gas Phase Reaction Rate Theory. Von *H. S. Johnston*. Aus der Reihe: *Modern concepts in chemistry*. The Ronald Press Company, New York 1966. 1. Aufl., IX, 362 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$ 10.00.

Im einleitenden Kapitel des Buches führt *H. S. Johnston*, der Autor zahlreicher Arbeiten auf dem Gebiet der Reaktionskinetik, die elementaren chemischen Reaktionen auf die physikalischen und chemisch-physikalischen Reaktionen zurück. In sechs weiteren Kapiteln werden die für die Gasphasenreaktionen wichtigen Grundlagen der Quantenmechanik sowie der klassischen und der statistischen Mechanik dargestellt. Dabei werden besonders der eindimensionale Tunneleffekt, die Molekülbeschreibung mit Normalkoordinaten und die Gleichgewichtsbeschreibung mit den Verteilungsfunktionen der klassischen und der wellenmechanischen Statistik betrachtet. Es folgt der Hauptteil des Buches mit Kapiteln über Stoßgeschwindigkeiten, bimolekulare Atomübertragungsreaktionen, Aktivierungsenergien, präexponentiale Faktoren der bimolekularen Atomübertragung, den kinetischen Isotopie-Effekt, Dreierstoßreaktionen mit besonderer Berücksichtigung der Jodatome-Rekombination, die Theorie der komplexen Reaktionen sowie schließlich eine zusammenfassende Schlußbetrachtung.

Die einzelnen Kapitel sind auf hohem Niveau geschrieben. Sie zielen stets darauf, die Prinzipien der Gasphasenreaktionsgeschwindigkeitstheorie herauszustellen. Den Ergebnissen der Theorie werden experimentelle Resultate gegenübergestellt, und zwar stets ausgesuchte, mit den modernen Methoden gewonnene Resultate. Dabei finden sich reichlich Literaturhinweise. Wie gewöhnlich bei den Werken amerikanischer Autoren werden dem Leser auch Aufgaben gestellt, an denen er sein Verständnis prüfen kann. Die ausgezeichnete Darstellung wendet sich an den physikalisch-chemisch Fortgeschrittenen und vermag den Leser für das alte, aber höchst aktuelle Gebiet der Gasphasenreaktionskinetik zu begeistern.

H. Wolff [NB 666]

The Solid-Gas Interface. Herausgeg. von *E. A. Flood*. Marcel Dekker Inc., New York 1967. Vol. I. 1. Aufl., XVI, 514 S., zahlr. Abb., geb. \$ 21.75.

Der Herausgeber hat es sich zur Aufgabe gemacht, in Zusammenarbeit mit anerkannten Experten in einem zweibändigen Werk einen umfassenden Überblick über die an der Grenzfläche Gas/Festkörper auftretenden Erscheinungen zu geben, soweit sie der physikalischen Adsorption und ihrer Auswirkung zuzuschreiben sind. Dabei werden experimentelle Ergebnisse und theoretische Überlegungen in gleicher Weise berücksichtigt.

Im jetzt vorliegenden ersten Band werden im wesentlichen die Grundlagen und ihre theoretische Beschreibung behandelt. Der zweite Band soll die neueren experimentellen Methoden und Ergebnisse bringen.

Nach einer historischen Einleitung von *H. Taylor* behandelt *E. A. Flood* die Adsorption vom Gesichtspunkt der Gibbschen und Polanyi'schen Thermodynamik aus. Die Langmuir'sche Theorie und die BET-Theorie werden von *S. Brunauer*, *L. E. Copeland* und *D. L. Kantro* beschrieben. Die Ableitung der Adsorptionsisothermen und die Prüfung ihrer Anwendbarkeit stehen im Mittelpunkt dieses Abschnitts.

E. L. Pace beschäftigt sich mit der experimentellen Ermittlung thermodynamischer Größen der Adsorptionsphase wie Adsorptionswärme, Wärmekapazität und Entropie des Adsorptivs. Einen Überblick über die von den verschiedenen Schulen gemessenen Adsorptionswärmen vermittelt *J. M. Holmes*, während *A. C. Zettlemoyer* und *K. S. Narayan* Benetzungswärmen und ihren Zusammenhang mit der Adsorption diskutieren.

Die an der Grenzfläche Festkörper/Gas auftretenden van der Waals'schen Kräfte und die chemischen Bindungskräfte wer-

den von *A. D. Crowell*, Fragen der Oberflächenenergie und der Oberflächenspannung von kristallinen Festkörpern von *G. C. Benson* und *K. S. Yun* behandelt. *W. J. Dunning* bespricht die Struktur der Oberfläche und ihre Bedeutung für die Adsorption.

Vom Standpunkt der statistischen Mechanik aus untersucht *W. A. Steele* die bewegliche und lokalisierte Monoschichtadsorption sowie die Mehrschichtenadsorption, während *J. M. Honig* in einer stärkeren Spezialisierung die Entropie in den Mittelpunkt seiner Überlegungen stellt.

D. L. Kantro, *S. Brunauer* und *L. E. Copeland* besprechen die Oberflächenbestimmung mit der BET-Methode, *H. E. Farnsworth* berichtet über Möglichkeiten der Herstellung atomar reiner Festkörperoberflächen sowie der Reinheitsprüfung.

Ein Abschnitt von *J. B. Hobson* ist der physikalischen Adsorption bei extrem niedrigen Drucken gewidmet; ein Beitrag von *S. Ross* setzt sich mit dem Einfluß der Heterogenität der Oberfläche auf die Adsorption auseinander. Einen zusammenfassenden und kritischen Überblick über die Beiträge im 1. Band der „Solid-Gas Interface“ gibt schließlich *G. D. Halsey*.

Der besondere Vorzug dieses Buches dürfte darin zu sehen sein, daß die physikalische Adsorption von den verschiedensten Gesichtspunkten her diskutiert und daß einmal die Vielzahl der Fakten aufgezeichnet wird, welche die Physisorption beeinflussen. Die umfangreichen Literaturhinweise bei den einzelnen Kapiteln sollen nicht unerwähnt bleiben. Es wäre zu wünschen, daß auch der zweite Band mit ähnlicher Breite angelegt ist.

G. Wedler [NB 683]

The Structure of Inorganic Radicals. Von *P. W. Atkins* und *M. C. R. Symons*. Elsevier Publishing Corp., Amsterdam-London-New York 1967. 1. Aufl., X, 280 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. hfl. 60.—.

Die Kenntnis freier Radikale, ihrer Elektronenzustände und Bindungsverhältnisse hat durch die Anwendung der paramagnetischen Elektronenresonanz (EPR) eine weitgehende Vertiefung erfahren. Dabei nehmen anorganische Radikale wegen ihres meist einfachen Aufbaus eine Sonderstellung ein. Ihre Elektronenzustände sind für die Aufklärung der Elektronenstruktur analoger diamagnetischer Moleküle von Bedeutung, die aus diesen Radikalen durch Elektronenaufnahme oder -entzug entstehen. Das vorliegende Buch stellt den Versuch dar, die EPR-Ergebnisse an anorganischen Radikalen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammenzustellen sowie kritisch zu sichten und damit einem weiteren Leserkreis zugänglich zu machen.

Das Buch beginnt mit einer Einführung in die Technik der EPR-Untersuchung sowie in die Methoden der Darstellung und der Matrix-Isolierung von Radikalen. Allmählich aufbauend schließt sich die Behandlung der Radikaltypen an: Elektronen in Matrizen und in Lösung, Ionen und Atome in Matrizen, Radikalmolekeln, die zwei, drei, vier und fünf Atome enthalten. Ein Kapitel, in dem allgemein gültige Schlußfolgerungen aus den vorher diskutierten Ergebnissen gezogen werden, beschließt den Text des Hauptteils. Jedes Kapitel wird durch eine kurze Angabe seines Inhalts eingeleitet. Die Interpretation der experimentellen Ergebnisse wird sehr kritisch gehandhabt. Die Literatur wurde weitgehend vollständig bis einschließlich 1964 berücksichtigt.

Da der wichtigste Gesichtspunkt des Buches die Aufklärung der Elektronenstruktur von Radikalen ist, muß der Versuch der Autoren, die theoretische Behandlung der Ergebnisse in einen knapp gefaßten mathematischen Anhang zu verbannen, der Kritik begegnen. Diese Aufteilung bedingt, daß im Hauptteil vielfach Vorstellungen und Größen verwendet werden, deren Definition man erst im Anhang findet. Der Leser sollte daher einige Grundkenntnisse der quantentheoretischen Chemie besitzen. Die spärliche Verwendung von Satzzeichen dürfte den sonst klaren Text für Nicht-Angelsachsen stellenweise schwer lesbar machen.

Das Buch schließt zweifellos eine empfindliche Lücke und sollte daher allen, die sich mit der Elektronenstruktur einfacher Moleküle und/oder EPR-Messungen beschäftigen, sowie jedem modernen Anorganiker empfohlen werden. Druck und Ausstattung sind gut. Trotz vieler Vorzüge erscheint der Preis zu hoch.

E. König [NB 677]

Analysis of Copper and its Alloys. Von W. T. Elwell und I. R. Scholes. Pergamon Press, Oxford-London-Edinburgh-New York-Toronto-Sydney-Paris-Braunschweig 1967. 1. Aufl., XIII, 183 S., 11 Abb. u. 4 Taf., geb. 50 s.

Das Buch behandelt die chemischen Verfahren zur Analyse von Kupfer und seinen Legierungen. Es werden Methoden für die Bestimmung von 29 Elementen – Cu, Al, Sb, As, Be, Bi, B, Cd, C, Cr, Co, H, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni, N, O, P, Se, Si, Ag, S, Te, Sn, Ti, Zn sowie Zr(Hf) – beschrieben; vorangestellt sind allgemeine Betrachtungen zur Frage der Probenahme.

Jedes Kapitel wird eingeleitet von einer Übersicht über die z.Z. allgemein praktizierten sowie sonstige Verfahren – jeweils mit Hinweisen auf die Originalliteratur – und gliedert sich in Methoden für die Bestimmung des betrachteten Elements in den interessierenden Konzentrationsbereichen. Die Analysenvorschriften sind präzise formuliert und mit Angaben über ihren Anwendungsbereich sowie – was als ganz wesentlich anzusehen ist – meist auch über ihre Genauigkeit versehen. Neben gravimetrischen und titrimetrischen Verfahren werden photometrische Techniken sowie einige instrumentelle Methoden – polarographische und flammenabsorptionsspektrometrische – beschrieben. Als besonders verdienstvoll müssen die Kapitel bezeichnet werden, die sich mit der Bestimmung der Nichtmetalle, H, C, O, N und S, befassen.

Das Buch, das von ausgezeichneten Kennern der Materie aus den Laboratorien der Imperial Metal Industries, England, geschrieben ist, läßt nur wenige Wünsche offen. So wird für die photometrische Bestimmung einiger Elemente Reagentien der Vorzug gegeben, die nicht mehr als die leistungsfähigsten angesehen werden können, z.B. Wasserstoffperoxid für die Ti- oder Jodid für die Bi-Bestimmung, andererseits werden gelegentlich Reagentien bevorzugt, die sich – zumindest bei uns – noch nicht allgemeiner einbürgern konnten, z.B. Zn-Dibenzylthiocarbamat für die photometrische Cu-Bestimmung oder *p*-Nitrobenzol-azo-orcinol für die des Be. Schließlich wäre eine stärkere Betonung der Bedeutung der Temperatur bei der direkten jodometrischen Sn-Titration zu wünschen gewesen.

Jedem auf dem Gebiet der Kupferanalyse Interessierten kann der Elwell-Scholes nur wärmstens empfohlen werden.

G. Kraft [NB 669]

Cross Electrophoresis, its Principles and Applications. Von S. Nakamura. Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York 1967. 1. Aufl., IX, 194 S., 204 Abb. u. Tab., hfl. 47.50.

1953 konnten Grassmann und Hübner zeigen, daß sich die Papierelektrophorese nach dem Vorhangprinzip dazu eignet, Komplexbildungen oder Assoziationen von Farbstoffen nachzuweisen, wenn die beiden Komponenten so aufgetragen werden, daß sich ihre Wanderungswege bei der Elektrophorese kreuzen. Dieses Prinzip wurde von Nakamura auf die horizontale Papierelektrophorese übertragen, zu einer zweidimensionalen Technik erweitert und an einer Reihe miteinander reagierender Systeme erprobt. So entstand das, was Kreuzstrom-Elektrophorese genannt wird. Ein Spezialfall übrigens, bei dem die Substanzen in parallelen Strichen auf den Streifen aufgetragen werden und die schneller wandernde Komponente die langsamere – mit ihr reagierend –

überrollt, ist die von Lang beschriebene Überwanderungselektrophorese.

Auf den ersten 36 Seiten des Buches wird Prinzipielles und Apparatives abgehandelt, die nächsten 23 Seiten sind der immunchemischen Anwendung der Methodik vorbehalten. Es möchte dem Rezensenten scheinen, als ob Papier als Trägermaterial besonders bei den immunologischen Reaktionen mit Vorteil durch Agarose-Platten oder Acetat-Folie zu ersetzen wäre; dann allerdings würden ähnliche Ergebnisse vorauszusehen sein wie sie die Methoden von Ressler oder von Laurell liefern, bei denen die Antikörper gleichmäßig im Medium verteilt sind. Weitere Abschnitte des Buches behandeln das Verhalten der Trypsin-Inhibitoren und die Möglichkeiten zur Untersuchung von Enzym-Substrat-Komplexen. Im Buch sind 400 Literaturzitate verarbeitet, darunter mehr als 30 des Autors.

Für denjenigen, der diese im Schatten stehende Technik auf eigene Probleme anwenden kann und möchte, ist das Buch ein sicherer Wegweiser, in klarer Diktion geschrieben und gut ausgestattet. Leider haben die mit der Kreuzstrom-Elektrophorese erhältlichen Bilder so gar keinen ästhetischen Reiz!

B. Kickhöfen [NB 675]

Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists. Herausgeg. von D. W. Mathieson. Academic Press Inc., London-New York 1967. 1. Aufl., IX, 287 S., zahlr. Abb., Tab. u. Spektren, geb. 65 s/\$ 10.50.

Das vorliegende Buch ist eine Zusammenstellung von Vorlesungen und praktischen Übungen (mit Lösungen) des für Chemiker bestimmten Sommerkurses 1964 am Royal Institute of Chemistry, London.

Die von mehreren Autoren verfaßten, sehr gut aufeinander abgestimmten Kapitel bilden einen Querschnitt durch die hochauflösende Kernresonanzspektroskopie, wobei weniger die Theorie als die Anwendungsmöglichkeiten der Methode und die Analyse der Spektren im Vordergrund stehen.

Nach einer kurzen Einführung der allgemeinen Grundlagen der Kernresonanzspektroskopie (N. Sheppard) werden im einzelnen sehr anschaulich die Chemische Verschiebung und die Spin-Spin-Kopplung behandelt (J. A. Elvidge). Die folgenden drei Abschnitte behandeln die Analyse von Drei-, Vier- und Mehrspin-Systemen (E. O. Bishop), von denen der ABX-Spektrentyp ausführlich durchgerechnet wird (C. N. Banwell).

Mit je einem Abschnitt über die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten von stereochemischen Faktoren (R. J. Abraham) und einem kurzen Streifzug durch die für den organischen Chemiker interessanten Kernresonanzen anderer Kerne als Wasserstoff schließt der erste Teil (J. Feeney).

Die Beispiele für die Spektrenanalyse umfassen 22 sehr gut ausgewählte, z.T. recht anspruchsvolle Probleme (mit Lösungen), die ausführlich diskutiert und von den verschiedensten Seiten beleuchtet werden.

Insgesamt vermittelt das Buch einen guten Überblick über die Probleme und Möglichkeiten der Kernresonanzspektroskopie und kann dem organischen Chemiker, der an Strukturaufklärungen interessiert ist, sehr empfohlen werden.

H. Friebohn [NB 664]

Die Organische Chemie des Zinns. Von W. P. Neumann. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1967. 1. Aufl., XII, 232 S., 4 Abb. u. zahlr. Tab., geb. DM 69.–.

Die Chemie der zinnorganischen Verbindungen ist eines der wichtigsten Teilgebiete der modernen metallorganischen Chemie, das wegen der steigenden wissenschaftlichen Aktivität und wegen der zunehmenden praktischen Bedeutung immer mehr in den Vordergrund rückt. Das Erscheinen einer