

**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 dargelegt. Dabei werden besonders der eindimensionale Tunnel-Effekt, 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, Aktivierungsgenergien, präexponentiale Faktoren der bimolekularen Atomübertragung, den kinetischen Isotopie-Effekt, Dreierstoßreaktionen mit besonderer Berücksichtigung der Jodatom-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 Polanyischen Thermodynamik aus. Die Langmuirsche 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 Beziehungswärmen und ihren Zusammenhang mit der Adsorption diskutieren.

Die an der Grenzfläche Festkörper/Gas auftretenden van der Waalschen 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 spricht 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, Radikalmoleküle, 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 verbanen, 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 darf den sonst klaren Text für Nicht-Angelsachsen stellenweise schwer lesbar machen.