

Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Vol. 1. The Double Layer. Herausgegeben von *J. O'M. Bockris, B. E. Conway und E. Yeager*. Plenum Publishing, New York 1980. XIX, 453 S., geb. \$ 49.50.

Das vorliegende Buch, das erste eines vierbändigen Werkes über Elektrochemie, befaßt sich mit der elektrochemischen Doppelschicht. Eine Reihe namhafter Autoren versucht in neun Übersichtsartikeln, die gesamte Breite dieses überaus wichtigen und zentralen Gebietes schwerpunktartig zu beleuchten. Die Beiträge sind: 1) *R. Parsons*: Thermodynamic Methods for the Study of Interfacial Regions in Electrochemical Systems (thermodynamische Beschreibung der Adsorption), 2) *S. Trasatti*: The Electrode Potential (physikalische Beschreibung des Elektrodenpotentials, Rolle der Austrittsarbeit, absolutes Elektrodenpotential), 3) *R. Reeves*: The Double Layer in the Absence of Specific Adsorption (Doppelschichtkapazität, klassische Doppelschichtmodelle), 4) *M. A. Habib* und *J. O'M. Bockris*: Specific Adsorption of Ions (u. a. Meßmethoden, Adsorptionsisothermen, partieller Ladungsübergang), 5) *A. N. Frumkin, O. A. Petrii* und *B. B. Damaskin*: Potentials of Zero Charge (Bestimmung, Ursprung, Beeinflussung), 6) *Yu. V. Pleskov*: Electric Double Layer on Semiconductor Electrodes (Raumladungsschicht, Oberflächenzustände, Kapazitäten). Der Artikel beschäftigt sich mehr mit Halbleiteroberflächen als mit den Besonderheiten der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche), 7) *L. I. Boguslavsky*: Insulator/Electrode Interface (kurzer Überblick über Probleme bei Isolator-Elektrolyt-Grenzflächen), 8) *B. B. Damaskin* und *V. E. Kazarinov*: The Adsorption of Organic Molecules (thermodynamische Beschreibung, Ergebnisse), 9) *R. J. Hunter*: The Double Layer in Colloidal Systems (Ladungs- und Potentialverteilung, elektrokinetische Effekte, Kolloidstabilität).

Das Buch vermittelt einen sehr guten Überblick, ist klar und ansprechend geschrieben und übersichtlich aufgebaut. Es wird nicht nur ein willkommenes Nachschlagewerk für den Elektrochemiker sein, sondern auch (und vor allem) Wissenschaftlern benachbarter Forschungsgebiete, die sich in die Problematik der Elektrochemie einarbeiten wollen, sowie Studenten und Doktoranden wertvolle Dienste leisten. Dem Eingeweihten wird auffallen, daß einzelne Kapitel schon in anderen Serien oder Monographien erschienen sind; allerdings ist der Vorteil, alles in einem Band vereint zu haben, auch nicht zu unterschätzen. Was als Mangel empfunden wurde, ist marginal. Wie immer geht die Sammlung einzelner Beiträge auf Kosten der Geschlossenheit. Manch wichtig erscheinendes Gebiet wird kaum berührt (Elektrodenkinetik), andere Aspekte wiederum werden in wenigstens zwei Kapiteln behandelt. Ferner hätte man sich eine stärkere Berücksichtigung der Einkristallmetallektroden gewünscht; neuere Ergebnisse auf diesem Gebiet (z. B. aus der französischen Gruppe) hätten gut in dieses Buch gepaßt. Sicher würde eine der Metallektrode gleichberechtigte Behandlung von Halbleiter- und Isolatorelektroden den Rahmen eines einzigen Bandes gesprengt haben, doch wäre gerade deshalb eine sehr viel umfassendere Literatursammlung zu diesen beiden Kapiteln wünschenswert gewesen.

Auf die einzelnen Beiträge kann hier nicht näher eingegangen werden, doch spiegeln die Titel den Inhalt recht gut wider. Hervorzuheben sind die ersten drei Beiträge wegen des klaren und didaktisch gelungenen Aufbaus; der vierte leidet vielleicht etwas unter der zu stark personenbezogenen Gliederung der Ergebnisse. Die Beiträge 6, 7 und

9 sind eine sehr willkommene, wenn auch (zu) kurze Ergänzung zur Elektrochemie der Metallektrode. – Die äußere Erscheinung des Buches ist ansprechend, Text und Abbildungen sind klar gegliedert, man findet erfreulich wenig Druckfehler. Der Preis erscheint angemessen; das Buch ist den einschlägigen Bibliotheken uneingeschränkt zu empfehlen.

Dieter M. Kolb [NB 543]

Statistical Mechanics of the Liquid Surface. Von *C. A. Croxton*. John Wiley and Sons, Chichester 1980. XI, 345 S., geb. £ 25.00.

In den letzten Jahren ist mit Hilfe der statistischen Mechanik das Verständnis der Gleichgewichtseigenschaften atomarer Flüssigkeiten so stark gewachsen, daß ein Übergang zu komplexen Systemen realistisch erscheint. Insbesondere stellt sich hier die Frage, ob sich die Prinzipien der statistischen Mechanik auch auf das inhomogene Gebiet der Phasengrenzfläche flüssig-gasförmig anwenden lassen und die vertrauten thermodynamischen Größen wie Druck, Dichte, chemisches Potential auf die Phasengrenzfläche erweitert werden können. Da viele Eigenschaften der Flüssigkeitsoberfläche Exzess-Größen sind, welche die Änderung der Flüssigkeitseigenschaften beim Übergang zur Oberfläche erfassen und somit die Kenntnis der Flüssigkeitseigenschaften voraussetzen, ist eine statistisch-mechanische Beschreibung schwierig. Zwei Größen charakterisieren das Gebiet flüssig-gasförmig: Erstens das Dichteprofil, das die Änderung der Dichte senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche angibt und das von der Dichte der Flüssigkeit zur Dichte des Dampfes variiert, und zweitens die anisotrope Paarverteilungsfunktion, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, in einem bestimmten Abstand von einem herausgegriffenen Teilchen ein zweites Teilchen anzutreffen. Im Gegensatz zur Flüssigkeit – und dieses ist entscheidend – hängt diese Paarverteilungsfunktion jedoch noch vom Abstand des herausgegriffenen Teilchens zur Flüssigkeitsoberfläche ab.

Der Autor, der bereits mehrere Bücher über die Theorie des flüssigen Zustandes verfaßt hat, gibt im vorliegenden Werk die erste Zusammenfassung der statistisch-mechanischen Theorien der Flüssigkeitsoberfläche. Im ersten Kapitel werden sehr klar die Beziehungen zwischen thermodynamischen Größen der Flüssigkeitsoberfläche, unter anderem der Oberflächenspannung, und dem Dichteprofil sowie der anisotropen Paarverteilungsfunktion dargelegt. Da diese Funktionen Voraussetzungen für die Ermittlung thermodynamischer Größen sind, widmet sich das zweite, fast ein Fünftel des Buches einnehmende Kapitel der Berechnung des Dichteprofils und der anisotropen Paarverteilungsfunktion für sphärisch-symmetrische Teilchen. Zum einen wird eine quasi-thermodynamische Näherung benutzt, die besagt, daß in der Übergangszone zwischen flüssig und gasförmig das chemische Potential und der Druck konstant sein müssen, um die thermodynamische und mechanische Stabilität der Flüssigkeitsoberfläche zu gewährleisten. Zum anderen werden die aus der Theorie der Flüssigkeit bekannten Integralgleichungen, z. B. die Born-Green-Yvon-Gleichung, verwendet. Die Darstellung ist teilweise sehr kompakt und setzt eine gute Vertrautheit des Lesers mit den Theorien des flüssigen Zustandes voraus, so z. B. mit der Störungstheorie und dem damit verbundenen mathematischen Formalismus, so daß unter Umständen auf die Originalliteratur zurückgegriffen wer-

den muß. Dieses wird jedoch durch die Fülle der Literaturzitate sehr erleichtert.

Die in diesem Kapitel beschriebene Technik wird dann auf Flüssigkeitsoberflächen nichtsphärischer Systeme ausgedehnt. Bei solchen Systemen hängt das Dichteprofil zusätzlich von der Orientierung der Moleküle relativ zur Phasengrenzfläche ab, und entsprechend kompliziert sind die sich ergebenden Ausdrücke. Mit der Störungstheorie, bei der die anisotrope Wechselwirkung als Störung einer sphärischen Wechselwirkung aufgefaßt wird, werden Beziehungen für Oberflächenspannung, freie Energie usw. abgeleitet, wobei der Autor wegen der Kompliziertheit der Ausdrücke nicht jeden Rechenschritt wiedergeben kann und auf die Originalliteratur verweisen muß. Der Einfluß von Dipol- und Quadrupol-Wechselwirkungen auf das Dichteprofil wird diskutiert. Bei binären Systemen tritt als neues Problem auf, wie die Oberflächenspannung und das Dichteprofil von der Zusammensetzung der Mischung abhängen. Bei einer unendlich scharfen Oberfläche reichert sich die Komponente mit der geringeren Oberflächenspannung an der Grenzfläche an. In Wirklichkeit, so zeigt die Theorie, hängt diese Abweichung von der mittleren Flüssigkeitsdichte an der Oberfläche, auch Oberflächenadsorption genannt, vom Dichteprofil und von der Wechselwirkung zwischen den Teilchen ab. Wie solche Dichteprofile für lineare Moleküle berechnet werden können, wird ebenfalls in Kapitel 4 erörtert.

Nach dem allgemeinen theoretischen Teil ist der zweite Teil des Buches speziellen Systemen gewidmet, so als erstem der Oberfläche flüssiger Metalle, die formal ein binäres System von beweglichen Kationen und leitenden Elektronen sind. Am einfachsten Modell werden die Dichteprofile der Kationen und Elektronen berechnet, daraus die Oberflächenspannung, die Oberflächenenergie und deren Temperaturabhängigkeiten bestimmt und so die wesentlichen Merkmale flüssiger Metalloberflächen erläutert. Dann werden ausführlich Verfeinerungen der Modelle besprochen. Daran fügt sich ein Kapitel über die Oberfläche von Quantenflüssigkeiten, deren experimentell bestimmte Oberflächenspannung sich mit gequantelten Kapillarwellen, genannt „Ripplonen“ oder „Surfonen“, interpretieren läßt. Eine formal quantenmechanische Beschreibung ergibt, daß die Oberflächenspannung die Exzeß-Größe eines Impulsstromes ist. Bei Wasser – Kapitel 7 – ist das Hauptmerkmal die Bildung einer Oberflächenpolarisation. Diese Polarisation sowie die Oberflächenspannung werden ausführlich berechnet. Dabei ergibt sich, daß an der Flüssigkeitsoberfläche die Wassermoleküle mit den Protonen nach außen angeordnet sind.

Die statistisch-mechanische Behandlung der Konformationsänderung eines Polymers beim Übergang von der Flüssigkeit an die Oberfläche ist noch weitgehend unentwickelt. Die Unterdrückung eines Freiheitsgrades an der Phasengrenzfläche impliziert eine größere Ausdehnung des Moleküls auf der Oberfläche. Mit der Prigogine-Maréchal-Theorie wird der Einfluß der Polymere auf die Oberflächenspannung gezeigt und die Verteilung der Polymer-Segmente an der Oberfläche abgeleitet. Als letztes System werden die flüssigen Kristalle behandelt. Nach einem kurzen Abriß der Theorie werden für senkrechte und parallele Orientierung der Moleküle die Exzeß-Größe der freien Energie und die entsprechenden Oberflächenspannungen berechnet.

Da fast keine Experimente zur Bestimmung des Dichteprofils zur Verfügung stehen, hat die Computersimulation als Test für statistisch-mechanische Theorien besondere Bedeutung. Demzufolge werden im vorletzten Kapitel die für die Simulation eines inhomogenen Gebietes notwendigen

Techniken mit denen für die Simulation homogener Flüssigkeiten verglichen und die Ergebnisse diskutiert. Die rasche Entwicklung der statistischen Mechanik von Flüssigkeitsoberflächen zeigt das letzte Kapitel, das die neuesten Entwicklungen enthält.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß dieses Buch sehr klar die statistisch-mechanische Theorie der Flüssigkeitsoberfläche darstellt. Es enthält eine Fülle von Ableitungen und kann deshalb als Einführung verwendet werden, vorausgesetzt, der Leser ist mit den Prinzipien der statistischen Mechanik und der Theorie des flüssigen Zustandes gut vertraut. Das Buch bietet einen ausgezeichneten Überblick über den derzeitigen Stand der Forschung und erleichtert damit sehr den Zugang zur Originalliteratur. Es kann uneingeschränkt empfohlen werden.

Helmut Bertagnoli [NB 538]

Neuerscheinungen

Die im folgenden angezeigten Bücher sind der Redaktion zugesandt worden. Nur für einen Teil dieser Werke können Rezensionen erscheinen, da die Seitenzahl, die für den Abdruck von Buchbesprechungen zur Verfügung steht, begrenzt ist. Alle aufgeführten Werke können über die Buchhandlung Chemie, Boschstraße 12, D-6940 Weinheim, bezogen werden.

Isolierung, Fraktionierung und Hybridisierung von Nukleinsäuren. Herausgegeben von *U. Wobus*. Verlag Chemie, Weinheim 1981. 229 S., geb. DM 55.00. – ISBN 3-527-25860-4

Solid State Reactions. Von *Hermann Schmalzried*. Verlag Chemie, Weinheim 1981. 2., völlig neu bearbeitete Auflage. X, 254 S., geb. DM 98.00. – ISBN 3-527-25872-8

Wie werden aus Pulvern kompakte Werkstoffe? Von *J. E. Geguzin*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981. 224 S., geb. ca. DM 16.00

Transport Across Biological Membranes. Von *M. Höfer*. Pitman Books, London 1981. XIII, 184 S., geb. £ 15.00. – ISBN 0-273-08480-1

Structure and Bonding. Vol. 43. Bonding Problems. Herausgegeben von *J. B. Goodenough, P. Hemmerich, J. A. Ibers, C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, D. Reinen und R. J. P. Williams*. Springer-Verlag, Berlin 1981. V, 220 S., geb. DM 98.00. – ISBN 3-540-10407-0

Personal Computers in Chemistry. Herausgegeben von *P. Lykos*. John Wiley & Sons, Chichester 1981. XI, 262 S., geb. £ 14.57. – ISBN 0-471-08508-1

Landolt-Börnstein. Neue Serie. Band 11 (Ergänzung zu Band 2). Magnetische Eigenschaften der Koordinations- und metallorganischen Verbindungen der Übergangselemente. Herausgegeben von *K.-H. Hellwege und A. M. Hellwege*. Springer-Verlag, Berlin 1981. 1002 S., geb. DM 1190.00. – ISBN 3-540-09908-5

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Springer-Verlag, Berlin 1981. 8. Aufl. Sc, Y, La—Lu Seltenerdelenante. Verbindungen mit Schwefel (Fortsetzung): Sulfidhalogenide. Sulfate, Salze weiterer Schwefelsäuren sowie entsprechende Alkalidoppelverbindungen. XXXII, 416 S., geb. DM 1147.00. – ISBN 3-540-09343-0