

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 Einkristallmetallelektroden gewünscht; neuere Ergebnisse auf diesem Gebiet (z. B. aus der französischen Gruppe) hätten gut in dieses Buch gepaßt. Sicher würde eine der Metallelektrode 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 Metallelektrode. – 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 Dichteprofiles 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-