

wohl aber auf der nicht genannten S. 188, Kilogramm nicht auf S. 183 und 192, statt dessen jedoch auf S. 184, Grain nicht auf S. 175, dafür aber auf S. 177, Gauss nicht auf S. 189 und 192, jedoch – wieder nicht angegeben – auf S. 190. Alle diese fehlerhaften Angaben betreffen nicht den Haupteintrag zum jeweiligen Stichwort, sondern, was besonders ärgerlich ist, zum Teil sehr viel schwieriger zu findende Querverweise.

Trotzdem kann ich das Buch jedem empfehlen, der aus beruflichen Gründen mit einer Vielzahl von Einheiten konfrontiert ist, aber auch jedem, der sich im Einheiten-Wirrwarr besser zurechtfinden möchte.

Elisabeth Weber [NB 815]
Angewandte Chemie, Weinheim

Carbocation Chemistry. Von P. Vogel. Elsevier Science Publishers, Amsterdam 1985. XIV, 596 S., geb. Hfl. 350.00. – ISBN 0-444-42522-5

„Carbocations can be found everywhere, from interstellar space to your glass of wine“. So beginnt ein Streifzug durch die Chemie, bei dem Carbokationen als Leitlinie dienen. 17 Jahre nach Erscheinen des ersten Bandes des fünfteiligen Werks „Carbonium Ions“ von Olah und Schleyer liegt nun eine neue Gesamtdarstellung der Chemie der Carbokationen vor.

Recht unvermittelt wird der Leser von den Anthocyaninen des Rotweins zu Freien-Enthalpie-Diagrammen geführt, und er kann dann auf etwa fünfzig Seiten einige Grundlagen der Physikalischen Chemie wiederholen. Erst auf S. 61 gelangt man mit der Erörterung von Nomenklatur-Fragen und Schilderung von Gasphasen-Untersuchungen an Carbokationen zum eigentlichen Thema. Einer systematischen Abhandlung der Möglichkeiten zur Darstellung von Carbokationen in kondensierter Phase schließt sich ein Kapitel über NMR-spektroskopische Untersuchungen in superaciden Lösungsmittelsystemen an, wobei die Isotopen-Störungsmethode zur Unterscheidung von Einfach- und Doppelminimum-Situationen besondere Beachtung findet. Die PMO-Methode wird detailliert erläutert und konsequent zur Deutung der Substituenteneffekte bei Carbokationen verwendet. Solvenseffekte auf Gleichgewichte sowie Geschwindigkeitskonstanten werden ebenso abgehandelt wie die vielfältigen mechanistischen Aspekte von Solvolysereaktionen. Im Kapitel „Umlagerungen“ wird vor allem das Verhalten der kleinen Alkylkationen (C_3 – C_6) in superaciden Medien detailliert besprochen, während die meist älteren Studien in nucleophilen Lösungsmitteln nur am Rande erwähnt werden. Eine ausführliche Diskussion ist den Übergangsmetallkomplexen von Carbokationen gewidmet, wobei die Rolle der Carbokationen als Bindeglied zwischen Organischer Chemie und Organometallchemie in den Vordergrund gestellt wird. Das letzte Kapitel ist schließlich den synthetischen Aspekten der Carbokationen gewidmet. Neben den wohl bekannten elektrophilen Substitutionen von Arenen werden Reaktionen mit aliphatischen Verbindungen, carbokationische Cyclisierungen und Cycloadditionen sowie die Verwendung von Übergangsmetall-Kationen behandelt. Außer den Polymerisationen werden somit alle wesentlichen Aspekte der Carbokationen-Chemie angesprochen.

Das Buch bietet eine einzigartige Übersicht über den derzeitigen Stand dieses Forschungsgebiets. Mit nahezu 3000 Eintragungen im Autorenregister kann man es als den „March“ der Carbokationen bezeichnen. Da bei der Auswahl der Beispiele vor allem neuere Arbeiten berücksichtigt wurden und zudem ein detailliertes Sachregister vorliegt, wurde ein bequemer Einstieg in die einschlägige Lite-

ratur geschaffen. Die Fehlerzahl in dem durch Photoreproduktion hergestellten Buch ist akzeptabel, die Formelschemata sind klar.

Es ist dem Autor vorzüglich gelungen, auf der Basis weniger theoretischer Prinzipien den Gesamtstoff zu ordnen und dem Leser nahezubringen. Dabei sind vor allem die zahlreichen Querverweise auf Analogien in anderen Gebieten der Chemie hilfreich. Obwohl mir die didaktische Linie des Buches sehr gut gefällt, ist der Autor in seinem Bemühen, ein Lehrbuch der Physikalischen Organischen Chemie am Beispiel der Carbokationen zu schaffen, vielleicht doch einen Schritt zu weit gegangen. Vermutlich wird es nur wenige Leser geben, die das Buch von vorne bis hinten durcharbeiten werden, da man zum Studium der Grundlagen ohnehin die gängigen Lehrbücher verwendet. Hier bestünde die Möglichkeit, durch erhebliche Platzeinsparungen den Preis zu verringern. So bleibt nur zu hoffen, daß der unverständlich hohe Preis nicht sogar Bibliotheken an der Anschaffung hindern wird, damit in einigen Jahren eine aktualisierte Neuauflage folgen kann.

Herbert Mayr [NB 776]
Institut für Chemie
der Medizinischen Universität Lübeck

Handbuch der Ionenchromatographie. Von J. Weiß. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985. 288 S., geb. DM 118.00. – ISBN 3-527-26442-6

Was ist unter dem Begriff Ionenchromatographie zu verstehen? Man ist sich, so möchte ich annehmen, heute darüber einig, daß mit ihm fast ausschließlich die chromatographische Trennung von Anionen gemeint ist. Der Autor hält dies in der Einführung fest, indem er Small, Stevens und Baumann (1975) als Erfinder dieser „neuen analytischen Methode“ nennt. Daß Ionen, insbesondere Kationen, schon lange, unter anderem auch chromatographisch (z. B. durch Dünnschichtchromatographie), getrennt werden konnten, braucht nicht besonders betont zu werden. Deutlich herausgestellt sei aber, daß Erfindung und Entwicklung der Ionenchromatographie untrennbar verbunden sind mit dem von der Firma Dionex, bei der der Autor beschäftigt ist, entwickelten „Ionenchromatographen“. Dieses Gerät ist durch drei Bausteine gekennzeichnet: 1. Eine Trennsäule mit Ionenaustauscher, dessen mechanische und physikalisch-chemische Eigenschaften (Permeabilität, Kapazität, Oberfläche) dem chromatographischen Prozeß optimal angepaßt sind; 2. die Suppressorsäule, in der ionische Bestandteile des Elutionsmittels so weit entfernt werden, daß die zu bestimmenden Ionen, z. B. Acetat, Sulfat, Nitrat, aufgrund ihrer Eigenleitfähigkeit erfaßt werden können; 3. die Leitfähigkeitsmeßzelle als Detektor.

Es ist schwierig, die Primär-Prozesse bei der Ionenchromatographie sauber voneinander abzugrenzen. Der Autor teilt sie in drei Gruppen ein: 1. Ionenaustausch-Chromatographie an quartären Ammonium- oder an Sulfonatgruppen; 2. Ionenausschluß-Chromatographie mit einer Kombination von Donnan-Ausschluß, sterischem Ausschluß und Adsorption als Trennmechanismus; 3. Ionenpaar-Chromatographie („Mobile Phase Ion Chromatography“), d. h. Trennung durch Adsorption in Gegenwart lipophiler Gegenionen.

Die theoretische Behandlung der sich zum Teil überlagernden Effekte fällt manchmal etwas knapp aus. So hätte ich mir z. B. eine genauere Erklärung des als Donnan-Ausschluß interpretierten Phänomens gewünscht; denn eigentlich stellt man sich unter den Begriffen des Donnan-Gleichgewichts und der Donnan-Membran etwas sehr

Reales vor: Ausschluß großer Ionen und dadurch erzwungene Konzentrationsänderungen der permeierenden Ionen unter Gleichgewichtsbedingungen. Auf S. 119 jedoch wird die Donnan-Membran als „partiell negative geladene, gedachte Membran“ interpretiert, vor der Chlorid-Ionen zurückweichen. Diese Dinge sind so interessant, daß sie eine vertiefte Behandlung, insbesondere des Grundsätzlichen, verdient hätten. Lieber hätte man auf Kapitel II (Formale Theorie des chromatographischen Prozesses) verzichten sollen; denn das steht heute fast in jedem Buch über Chromatographie. Diejenigen Kapitel, die sich an den Praktiker wenden und Labor-Know-how vermitteln, sind gelungen und demonstrieren den Stand der Technik, so gut man es sich nur wünschen kann. An einige eigenwillige Formulierungen gewöhnt man sich schnell, ob sie gefallen oder nicht: Während man im allgemeinen „eluieren“ in der Passivform verwendet (das Gelöste wird eluiert), heißt es hier „die Solute eluieren“ oder sie „koeluieren“ ungetrennt.

Erfreulich ist, daß Konzentrationsangaben fast immer norm- und SI-gerecht gemacht werden, z. B. „ HCO_3^- -Ionen der Konzentration $c = 0.7$ bis $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ “. Weniger schön, weil inkonsequent und leicht mit einer Kapazitätsgröße zu verwechseln, ist dagegen die Angabe „ 0.2 mol/dm^3 Natriumacetat“. Warum nicht Na Acetat, $c = 0.2 \text{ mol/dm}^3$? Gehaltsangaben in ppm sind problematisch, weil die Massen (oder Stoffmengen) meist auf ein Volumen bezogen werden und es dann natürlich eine „Todsünde“ ist, das ein Verhältnis angehende, „dimensionslose“ Symbol ppm zu verwenden. – Es ließe sich noch manches anführen, was sich nicht unbedingt mit dem anspruchsvollen Titel „Handbuch“ vereinbaren läßt. Man hat eher den Eindruck, daß es sich um eine Firmenschrift handelt, die mit großem Engagement und überlegener Sachkenntnis gestaltet worden ist. Dennoch gibt es nichts Besseres, das man dem Praktiker empfehlen könnte, und man empfindet es mit gutem Gewissen, denn die beschriebenen Methoden repräsentieren einen ganz wichtigen Schritt vorwärts in der Entwicklung neuer Trennverfahren.

Hans Kelker [NB 780]
Hoechst Aktiengesellschaft,
Frankfurt/Main

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften 265. Jacobus Henricus van't Hoff: Studien zur chemischen Dynamik (Études de dynamique chimique) 1884. Übersetzt von L. Dunsch. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1985. 236 S., Paperback, DM 31.00

In dem kürzlich in den USA erschienenen Bericht „Opportunities in Chemistry“ (Pimentel-Report, Fortschreibung des Westheimer-Reports) steht unter den wichtigsten und zur intensiven Bearbeitung empfohlenen Aufgaben der chemischen Forschung für den Rest dieses Jahrhunderts an erster Stelle: „Understanding Chemical Reactivity (... clarification of factors that control the rates of reaction ... to sustain international leadership for the US at the major fundamental frontier of chemistry.)“ Die Verleihung des Nobel-Preises für Chemie an D. Herschbach, Y. Lee und J. Polanyi im vergangenen Jahr für deren Arbeiten zur Dynamik des Ablaufs chemischer Reaktionen unterstreicht diese Meinung über die Bedeutung der Reaktionskinetik.

Im Jahre 1884 erschienen J. H. van't Hoff's „Études de dynamique chimique“. Diese Studien zur chemischen Dynamik sind die wohl erste zusammenfassende Darstellung der Reaktionskinetik. Es ist ein glücklicher Umstand, daß dieses klassische Werk jetzt (erstmalig in deutscher Übersetzung) wieder erschienen ist und eine gute Gelegenheit, Rückschau zu halten, Rückschau auf 100 Jahre Entwick-

lung des quantitativen Verständnisses chemischer Reaktionen, welches nach dem oben Gesagten noch recht stark verbesserungsbedürftig ist.

van't Hoff's Etudes entstanden in einer Zeit, in der die Atomvorstellung unter Chemikern (fast) Allgemeingut geworden war, in der die Thermodynamik begann, langsam Eingang in die Chemie zu finden. Die Messung des zeitlichen Ablaufes der Rohrzuckerinversion durch Wilhelmy, die erste reaktionskinetische Untersuchung im heutigen Sinne, lag ca. 30 Jahre zurück.

Die Darstellung beginnt mit der quantitativen Beschreibung des zeitlichen Ablaufes chemischer Reaktionen unterteilt in:

Normale Reaktionen: unimolekular, bimolekular, multimolekular. In allen Fällen mit aus der damals bekannten Chemie gezielt ausgesuchten Reaktionen, deren zeitlicher Verlauf vom Autor und seinen Mitarbeitern sorgfältig gemessen wurde und dem Leser so geschildert wird, daß er die Auswertung nachvollziehen kann.

Reaktionsstörungen: Ein Abschnitt, der nach wie vor aktuell ist, und bei dem die Arbeits- und die Experimentierweise van't Hoff's besonders klar hervortritt.

Anwendung: Hier geht es um „multimolekulare“ Reaktionen und um die Anwendung von Geschwindigkeitsmessungen zur Ermittlung von Eigenschaften von Reaktanten. Beim Studium von Reaktionen des Typs $4\text{AsH}_3 \rightarrow \text{As}_4 + 6\text{H}_2$ fiel van't Hoff auf, „daß die überwiegende Zahl dieser (chemischen) Gleichungen nur sehr verfälschte Vorstellungen vom Mechanismus der Reaktion liefert ... und daß der Mechanismus fast immer uni- oder bimolekular ist“. Leider hat sich das damals offenbar nicht weiter herumgesprochen.

Einfluß der Temperatur auf chemische Reaktionen: In diesem Abschnitt werden unter Rückgriff auf die Thermodynamik (richtige) Ausdrücke für die Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten angegeben und in Wort und Bild die wesentlichen Punkte der Theorie der Wärmeexplosion vorgestellt. Auch dies drang erst sehr viel später ins allgemeine Bewußtsein.

Die zweite Hälfte des Buches befaßt sich unter anderem mit chemischen Gleichgewichten und Verdampfungsgleichgewichten, dem Einfluß von Störungen auf solche Gleichgewichte und der Affinität – Gebiete, mit denen der Name van't Hoff heute noch verbunden ist. Für das chemische Gleichgewicht führte er die Schreibweise mit dem Doppelpfeil ein, der ausdrücken soll, „daß die chemische Reaktion gleichzeitig in zwei gegensätzliche Richtungen abläuft“.

Viele der van't Hoff'schen in den Etudes niedergeschriebenen Gedanken waren wegweisend und sind heute Allgemeingut, manche könnten von heute sein, nur wenige sollen noch wörtlich oder sinngemäß angeführt werden: Die Zeit spielt(e) im Denken der Chemiker eine besondere Rolle; man nimmt sie eigentlich nicht wahr. So konzentrierte van't Hoff sich auf das Studium solcher Reaktionen, die sich in ihrem zeitlichen Ablauf gut verfolgen lassen. „Aufeinanderfolgende oder simultan ablaufende Reaktionen komplizieren das Reaktionsgeschehen und müssen zur Aufklärung des Verständnisses von Reaktionen vermieden werden.“ Damit charakterisierte er ein Problem, das Reaktionskinetiker bis heute beschäftigt. Für einfache Reaktionen stellt er den wichtigen Grundsatz auf: „Der Ablauf einer chemischen Reaktion ist ausschließlich gekennzeichnet durch die Zahl der Moleküle, deren Wechselwirkung zur Reaktion führt.“

Es geht nicht aus dem Text hervor, inwieweit er sich Gedanken über den mikroskopischen Ablauf von Reaktionen gemacht hat, die Veröffentlichung seiner Vorstellungen