

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

über die räumliche Gestalt von Molekülen lag 1884 schon zehn Jahre zurück. Vielleicht hat er sich dazu nicht geäußert, weil es schlüssige Experimente dafür erst seit recht kurzer Zeit gibt?

Seit 1884 konnten viele Erkenntnisse über den Ablauf chemischer Reaktionen gewonnen und viele Modellvorstellungen erarbeitet werden – die oft auch wieder verworfen werden mußten. Das im Pimentel-Report fast etwas ungeduldig geäußerte Bestreben nach „Understanding Chemical Reactivity“ zeigt aber, daß *van't Hoff's* Meinung, daß „das Verständnis chemischer Reaktionen noch nicht auf eine ebenso sichere Grundlage festgelegt (ist) wie es bei der Thermodynamik der Fall ist“, auch heute, 100 Jahre später, noch aktuell ist. Dennoch: die Aussichten, dieses Ziel zu erreichen, waren noch nie so gut wie heute.

Der Übersetzer, Herr L. Dunsch, verdient Lob auch für seine Erläuterungen in der deutschen Ausgabe.

Heinz-Georg Wagner [NB 818]
Institut für Physikalische Chemie
der Universität Göttingen

Plasma Polymerization. Von H. Yasuda. Academic Press, New York 1985. X, 432 S., geb. \$ 62.00. – ISBN 0-12-768760-2

Unter Plasmapolymerisation versteht man die Bildung polymerer Substanzen aus organischen Dämpfen in Niedertemperaturplasmen (Gasentladungen). Die Polymere sind in der Regel dünne Filme, die auf Glas-, Metall- oder Polymerträgern bei Drücken zwischen 10^{-2} und 10 mbar und Temperaturen um Raumtemperatur entstehen. Obwohl der Effekt an sich seit vielen Jahren bekannt ist (die älteste zitierte Arbeit von P. de Wilde erschien 1874 in Ber. Dtsch. Chem. Ges.), fand er bis etwa 1960 keine besondere Beachtung. Erst in einer Publikation von J. Goodman wurde auf die besondere Art der Synthese und die möglichen technischen Konsequenzen hingewiesen. Seit 1970 hält die American Chemical Society regelmäßig Symposien über das Thema ab, was zur Verbreitung der Methode beiträgt.

Die Plasmapolymerisation ist ein interdisziplinäres Gebiet, zu dem der Zugang zweckmäßigerweise von seiten der Dünnschichttechnologie (im Sinne der Vakuum-Präparationsmethoden) erfolgt. In mehreren einführenden Kapiteln vermittelt der Autor zunächst die Grundlagen der Plasmapolymerisation, die kinetische Gastheorie und die Plasmatheorie, wobei die Ionisation von Molekülen durch Elektronen, Reaktionen von Ionen mit Molekülen sowie Reaktionen angeregter Moleküle, außerdem die Wirkung

der begleitenden UV-Strahlung behandelt werden. Es folgt ein Abriß der Polymerisationskinetik, wobei der Polymerisation über freie Radikale, der ionischen Polymerisation und der Strahlungspolymerisation besondere Beachtung geschenkt werden. Während die Plasmapolymerisation nichts mit der Additionspolymerisation gemeinsam hat, besteht zur Strahlungspolymerisation eine enge Verwandtschaft; sie ist aber auch eine besondere Art der Vakuumpolymerisation.

Erst im 6. und 8. Kapitel, den zentralen und umfangreichsten Teilen des Buches, behandelt der Autor Kinetik und Mechanismen der Plasmapolymerisation. Es ist eine schwierige Aufgabe, die ungeheure Vielfalt an Reaktionen, die durch die Multifunktionalität, die Verschiedenartigkeit und oft geringe Größe der Bausteine bedingt ist, zu schematisieren. Die Produkte sind in der Regel stark verzweigt sowie vernetzt und unterscheiden sich oft von konventionellen Polymeren. Auch auf die analytischen Methoden wird eingegangen.

In einem Zwischenkapitel werden der zur Plasmapolymerisation komplementäre Prozeß, der Materialabtrag im Plasma (Ätzprozeß), sowie der mit der Plasmapolymerisation simultan erfolgende Sputterauftrag behandelt. Schließlich folgt ein ausführliches Kapitel über die Versuchsanordnungen sowie den Einfluß der vielen Prozeßparameter, von deren Wahl das Ergebnis entscheidend abhängt.

Bedingt durch ihre Struktur weisen die polymeren Niederschläge oftmals ungewöhnliche Eigenschaften auf, die zur technischen Bedeutung beitragen. Herausragend sind die ausgezeichnete Haftung auf dem Träger und die chemische Beständigkeit. Diesen und anderen Charakteristika sowie den elektrischen Eigenschaften, insbesondere der Leitfähigkeit und dem Dielektrizitätskoeffizient, sind die letzten beiden Kapitel des Buches gewidmet.

Seit dem Erscheinen der letzten sich mit diesem Thema beschäftigenden Monographie (Hollahan-Bell: *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*) sind elf Jahre verstrichen, Werke wie die von Baddour und Timmins sowie von McTaggart sind sogar schon 18 Jahre alt. Schon aus diesem Grunde ist das Erscheinen des vorliegenden Buches zu begrüßen. Es enthält soviel neue Ergebnisse, dazu in gedrängter und leicht lesbarer Form, daß die Lektüre dem Fachmann empfohlen werden kann. Der Autor hat bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse andere Erklärungsversuche außer acht gelassen, was bei der Kompetenz des Autors hingenommen werden kann.

Ernst-Günther Schlosser [NB 778]
Hoechst Aktiengesellschaft,
Frankfurt/Main

Angewandte Chemie, Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: Pappelallee 3, D-6940 Weinheim,
Telefon (06201) 602315, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1987

Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dr. Peter Göltz, Weinheim.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grunewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-0, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328. – Anzeigenleitung: Rainer J. Roth, Weinheim.

Satz, Druck und Bindung: Zehnische Buchdruckerei, Speyer/Rhein.



Die Auflage und die Verbreitung wird von der IVW kontrolliert.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form –

durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated per-copy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as a copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective works, or for resale. For copying from back volumes of this journal see 'Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List' of the CCC.