

und der Leser ist beispielsweise gut beraten, Informationen zur asymmetrischen Synthese nicht nur in Kapitel 21 zu suchen. Wichtige Oxygenierungen sind nicht nur in Kapitel 17, sondern ebenso unter Reaktionen mit Elektrophilen (Kapitel 12) zu finden.

Die Autoren haben sich durchweg bemüht, die Literatur bis Anfang 1988 zu berücksichtigen, das Schwergewicht der Zitate liegt jedoch in den Jahren davor. Stichproben ergaben, daß beispielsweise moderne Entwicklungen zur enantioselektiven *cis*-Hydroxylierung mit Osmiumtetraoxid, zur Umpolung der Reaktivität von Enonen und Enalen, zur radikalischen Addition an Enone (z. B. zur Synthese von C-Glycosiden) und zu modernen Varianten der Khand-Pauson-, Sakurai- oder Nazarov-Reaktionen abgehandelt werden. Die Entwicklung ist in einigen der letztgenannten Bereiche zwar seit Erscheinen des Bandes weiter stürmisch vorangeschritten, aber einen guten Einstieg in diese Themen findet der Leser dennoch. Vermißt hat der Rezensent wichtige Beiträge zur Enonchemie aus dem Bereich der Kohlenhydrate. Im Lichte der Nutzbarmachung nachwachsender Rohstoffe zur Synthese enantiomerenerreiner Naturstoffe hätte diese Chemie nicht ignoriert werden dürfen.

Der Sicherheit und Toxizität von Stoffen und Reagentien wird zunehmend Aufmerksamkeit geschenkt. Hier werden sich Herausgeber umfassender Handbücher wahrscheinlich in Zukunft mehr Gedanken machen müssen. Der Hinweis auf die mögliche Explosivität einiger Molybdänoxidperoxy-Komplexe (S. 548) war im vorliegenden Band eher die seltene Ausnahme.

Einige Anmerkungen zum Formalen. Das handliche kleine Format des „Patai“ hat für den Benutzer Vorteile, zwingt gelegentlich aber aus umbruchtechnischen Gründen zur Verschiebung von Schemata auf nachfolgende Seiten. Die Formeldarstellungen sind in der Regel klar und übersichtlich (Ausnahme: generell zu fette Stereopeile, besonders in der Darstellung des Cyclopentens auf S. 255).

Die Konzeption des Handbuchs als Sammlung in sich geschlossener Monographien macht ein umfassendes Autoren- und Sachregister besonders wichtig. Das Sachregister hätte unter Inkaufnahme einer gewissen Redundanz vielleicht noch etwas umfangreicher ausfallen können. Nur ein Beispiel: Die Sakurai-Reaktion sucht man vergeblich, sie ist (sehr korrekt) nur unter Hosomi-Sakurai-Reaktion zu finden. Der vorliegende Band wird in keiner Bibliothek, die bereits Teile der Serie enthält, fehlen dürfen. Wegen der Bedeutung der behandelten funktionellen Gruppe wird er aber auch für die Privatbibliothek des präparativ arbeitenden Organikers eine nützliche Ergänzung sein.

*Karsten Krohn* [NB 1059]

Institut für Organische Chemie  
der Technischen Universität Braunschweig

**Elektrochemische Kinetik.** Von *W. Forker*. Akademie Verlag, Berlin 1989. 254 S., Broschur DM 38.00. – ISBN 3-05-500486-8

Die Elektrochemie hat in den letzten Jahren eine rasante Entwicklung gemacht. Viele neue spektroskopische Methoden, teils von den Oberflächenwissenschaften geborgt, teils speziell in der Elektrochemie entwickelt, liefern detaillierte Informationen über mikroskopische Strukturen und Prozesse an der Phasengrenze Elektronenleiter/Ionenleiter. Zudem wurden Konzepte und Theorien aus der Physik der Festkörper und der Flüssigkeiten auf elektrochemische Systeme angewandt und führten zu einem vertieften Verständnis der experimentellen Beobachtungen.

In den Lehrbüchern der Elektrochemie ist von all dem nichts zu finden. Sie sind mindestens zehn Jahre alt und um fünfzehn Jahre veraltet. In diese Kategorie gehört auch die erste Auflage des Bändchens von *Forker*, bei ihrem Erscheinen im wesentlichen eine gut lesbare, für Studenten durchaus empfehlenswerte Zusammenfassung der ausführlichen Monographie gleichen Titels von *K. G. Vetter*. So ist das Erscheinen einer zweiten, überarbeiteten Auflage sehr zu begrüßen, schließlich kann dadurch die mißliche Lage nur besser werden. Allzu hohe Erwartungen werden aber schon im Vorwort gedämpft: einige klassische Meßmethoden – Dreieckspannungsmethode, Impedanzmessungen, Ring-Scheiben-Elektrode – wurden neu aufgenommen, ein Kapitel über Halbleiter eingefügt, die Literaturhinweise ergänzt; kurz gesagt, man erhält hier den durchaus richtigen Eindruck, daß der Autor sein Werk nun auf den Stand von vor zehn Jahren gebracht hat.

Wie aus guten Gründen üblich, wird zunächst die elektrochemische Doppelschicht behandelt, muß man doch die Struktur der Phasengrenze kennen, um Prozesse an ihr deuten zu können. Inhaltlich wird hier die früher übliche Einteilung in innere und äußere Helmholtz-Schicht und diffuse Doppelschicht referiert und als Höhepunkt das Modell von *Bockris, Devanathan und Müller* von 1963 dargestellt. Zwar finden sich einige Zitate zu neueren Arbeiten, doch ist ansonsten die Entwicklung, welche dieses Gebiet in den letzten Jahren gemacht hat, nicht berücksichtigt. Nun muß ein Lehrbuch nicht immer die letzten Forschungsergebnisse präsentieren, doch ist es wenig sinnvoll, wenn die Studenten halbrichtige oder überholte Vorstellungen und Denkweisen lernen, die sie hinterher erst wieder mühsam vergessen müssen, wenn sie selber auf diesem Gebiet forschen wollen.

Gegen die folgenden, grundlegenden Kapitel: 2) „Grundbegriffe und Definitionen“, 3) „Experimentelle Untersuchungsmethoden“ – beschränkt auf Varianten der klassischen Strom-Spannungsmessungen –, 4) „Die verschiedenen Überspannungsarten“, 5) „Die Kinetik elektrochemischer Reaktionen bei Überlagerung mehrerer Überspannungsarten“ ist inhaltlich wenig einzuwenden; sie folgen der klassischen kinetischen Sicht der Elektrochemie, bei der es vor allem um die Aufklärung komplexer Reaktionsmechanismen geht. Angewandt und erläutert werden diese Konzepte an den Beispielen: Wasserstoffelektrode, Sauerstoffelektrode, kathodische Metallabscheidung und, lobenswerterweise, Metallauflösung und Passivität der Metalle. Abgeschlossen wird der Band durch ein Kapitel über Halbleiter-Elektroden, welches allerdings etwas aufgesetzt wirkt, werden hier doch Begriffe wie „Fermi-Niveau eines Redoxsystems“ eingeführt, die man auch schon bei Metallelektroden hätte verwenden können.

Ein recht ausführliches Literaturverzeichnis, nach Sachgebieten unterteilt, verweist auf Übersichtsartikel und wichtige Originalarbeiten zu speziellen Themen. Zwar hätte ich mir eine gründlichere Überarbeitung gewünscht, bei der eine Reihe von älteren Arbeiten fortfallen und durch neue hätten ersetzt werden können, doch ist dieser Anhang für den Leser, der sich neu in dieses Gebiet einarbeiten möchte, mit über einhundert Zitaten sehr nützlich.

Trotz der angeführten Mängel bietet der Band eine gut lesbare, auf das Wesentliche beschränkte Darstellung der klassischen, auf die Deutung von Strom-Spannungskurven spezialisierten elektrochemischen Kinetik und ist als solche durchaus dem fortgeschrittenen Studenten zu empfehlen. Er ist aber keine Einführung in die moderne Elektrochemie und deshalb als Grundlage einer Vorlesung für Fortgeschrittene weniger geeignet: eine Vorlesung für angehende Diplomanden und Doktoranden muß vermitteln, wie das Gebiet heute betrieben wird, welche Fragen jetzt gestellt werden und wel-

che Untersuchungsmethoden zur Verfügung stehen. Natürlich darf man das alte, gesicherte Wissen darüber nicht vergessen, doch reicht es alleine nicht aus.

Fazit: ein in begrenztem Rahmen nützliches Buch – aber an der Lehrbuch-Misere der Elektrochemie ändert es wenig.

Wolfgang Schmickler [NB 1057]  
Institut für Physikalische Chemie  
der Universität Bonn  
und  
Chemistry Department  
State University of New York  
Stony Brook, NY (USA)

#### Thermochemical Data of Pure Substances. Part I + II. Von I.

Barin. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York 1989. Part I: I-1–I 87, S. 1–816; Part II: VI, S. 817–1739; geb. DM 680.00. – ISBN 3-527-27812-5/0-89573-866-X

Wer den Nutzen eines thermochemischen Sammelwerkes wie des „Barin-Knacke-Kubaschewski“ (1973, 1977) im täglichen Bedarf erfahren hat, sei es zur Berechnung von Reaktionsgleichgewichten, zur Abschätzung von Existenzbereichen oder zur Bestimmung der Zellspannung elektrochemischer Ketten, wird dieses auf den neuesten Stand gebrachte Werk, für das *I. Barin* allein verantwortlich zeichnet, begrüßen.

Behandelt werden fast 2400 Substanzen, darunter 100 organische Materialien und Exoten unter den Anorganika wie  $C_3$ ,  $PuC_{0.88}$  und  $Th_2N_2O$ . Die Fülle der aufgeführten Verbindungen macht das Tabellenwerk zur gegenwärtig sicherlich vollständigsten Datensammlung dieser Art, was – auch in Anbetracht der attraktiven Aufmachung – den stolzen Preis von 680 DM rechtfertigt. Interessant für den Benutzer ist insbesondere, daß die thermodynamische Information als Software ebenfalls erhältlich ist (leider nicht im Preis inbegriffen). Im Vergleich zum „Barin-Knacke-Kubaschewski“ wurden nicht nur Daten revidiert und Verbindungen neu aufgenommen (was die Notwendigkeit dieser Arbeit belegt), sondern auch eine Reihe von Substanzen herausgenommen. Eine Begründung dafür wäre hilfreich gewesen, denn auch eine Revision birgt Informationen.

Eine typische Tabelle vermittelt dem Leser in 100-Grad-Schritten für Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur die Palette der thermochemischen Daten für die jeweils bei 1 bar stabile Phase. (Bei  $B_2O_3$  reicht der Temperaturbereich bis 5000 K.) Aufgeführt werden spezifische Wärmen, Enthalpien und Entropien sowie die Hilfsfunktionen  $(G - H_{298})/T$  und  $(H - H_{298})$ . Lobenswert ist die zusätzliche Aufnahme der Bildungsenthalpien und Freien Bildungsenthalpien sowie der zugeordneten Gleichgewichtskonstanten, beruhte doch eine Hauptfehlerquelle bei der Benutzung des Vorläuferwerkes auf der Definition der Funktionen. Während etwa die Janaf-Tables konsequent Bildungsgrößen verwenden (d. h. die entsprechenden Werte sind für die Elemente bei allen Temperaturen Null), sind im Werk von *Barin, Knacke und Kubaschewski* die Enthalpien der Elemente lediglich für Raumtemperatur auf Null normiert, unterscheiden sich also bei anderen Temperaturen um Beträge, die von der spezifischen Wärme herrühren. Ebenfalls angegeben sind nun im Kopf jeder Tabelle (umständlich, aber benutzerfreundlich) die verwendeten Einheiten. Der Leser findet am Fuß die Angabe zur Herkunft (bevorzugt sorgfältig bearbeitete Quellen wie die Janaf-Tables).

Ein leidiges Thema ist die Genauigkeit und Verlässlichkeit der angegebenen Daten. Dem eingefleischten Thermodyna-

miker ist sicherlich bewußt, daß er bei wichtigen Rechnungen stets die Originalliteratur zu konsultieren hat; die Zahl der angegebenen Stellen täuscht jedoch dem Gelegenheitsanwender eine relative Genauigkeit von bis zu  $10^{-6}$  vor. So werden etwa  $H$ -Werte bis auf ein Tausendstel  $kJ\ mol^{-1}$  angegeben, während in der Literatur durchaus Diskrepanzen im  $10\ kJ\ mol^{-1}$ -Bereich zu verzeichnen sind.

Sicherlich kann man nicht verlangen, daß Fehlerangaben, Verläßlichkeiten und Widersprüchlichkeiten der thermodynamischen Literatur in allen Fällen aufgearbeitet werden, warnende Hinweise im Buch wären jedoch unbedingt erforderlich gewesen. Schließlich findet sich im ersten Band auf 87 Seiten Platz für einführende und begleitende Betrachtungen mit durchaus wichtigen Informationen und ausgearbeiteten Beispielen. Das Eingangskapitel „Basic Principles“ hat mir im Vorläuferwerk besser gefallen, weil knapper und der Aufgabe des Buches angemessener formuliert. Hier ist im wesentlichen eine Formelsammlung entstanden. Nicht streiten sollte man sich über die Schreibweise von Zahlen-Größen-Gleichungen, jedoch ist es schade, daß gerade in einem Buch dieser Art sich nicht die logische Notation der physikalisch-chemischen Literatur durchgesetzt hat: Ausdrücke der Form „ $t_c [^{\circ}C] = T[K] - 273.15$ “ sollten eigentlich der Vergangenheit angehören. Mißverständlich ist die logische Zuordnung im Kapitel „entropy“, so impliziert  $\Delta S = 0$  nicht notwendigerweise einen reversiblen adiabatischen Prozeß, sondern ist auch für einen (irreversiblen) stationären Zustand gültig. Irrföhrend und in der dargestellten Strenge unrichtig sind die Kapitel über die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten und der Normalpotentiale.

Joachim Maier [NB 1068]  
Max-Planck-Institut  
für Metallforschung, Stuttgart

#### Carbon-13 NMR of Flavonoids. (Reihe: Studies in Organic Chemistry, Vol. 39). Herausgegeben von P. K. Agrawal. Elsevier, Amsterdam 1989. 564 S., geb. Hfl. 350.00. – ISBN 0-444-87449-6

Flavonoide sind weit verbreitete Farb- und Inhaltsstoffe von Pflanzen, die nicht nur in der Lebensmitteltechnologie, Pharmakologie und Chemotherapie, sondern auch für die Chemotaxonomie der Pflanzen von großer Bedeutung sind. Die große Vielfalt der Strukturen erfordert eindeutige spektroskopische Methoden zu ihrer Identifizierung und Aufklärung. Die 1975 von *J. B. Harborne* und *T. J. Mabry* herausgegebene Monographie und Datensammlung *The Flavonoids* wird jetzt durch das Werk von *P. K. Agrawal* und Coautoren über die  $^{13}C$ -NMR-Daten ergänzt und aktualisiert.

Die Einführung skizziert vergleichend die wichtigsten spektroskopischen Methoden der Strukturaufklärung bei Flavonoiden (IR, UV, MS,  $^1H$ -NMR) und leitet dann mit einer Revision der Strukturen einiger bekannter Flavonoide aufgrund ihrer  $^{13}C$ -NMR-Spektren zum Thema über. Tabellen mit typischen  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Verschiebungsbereichen sowie charakteristischen Kopplungskonstanten geben eine nützliche Orientierungshilfe. Abschnitt 2 behandelt sehr kurz die wichtigsten ein- und zweidimensionalen NMR-Methoden (Entkopplungsverfahren, Korrelationsspektroskopie) sowie chemische Methoden (Verschiebungssreagentien, Markierungen, Derivatisierungen) der Zuordnung von  $^{13}C$ -NMR-Signalen. Selbst die durch eindeutigere und empfindlichere Methoden zur Bestimmung von CH-Multiplizitäten (DEPT) völlig verdrängte „Off-Resonance-Entkopplung“ wird noch einmal ausgegraben.