

und zusammenfassenden Darstellungen (z. B. ein Artikel über Thermodynamik und Elektrodenkinetik) bis zu weitgehend unkommentierten, tabellarischen Aufstellungen von Berechnungsgleichungen (z. B. der Artikel über Wärme- und Stoffübertragung). Auch wird das SI-System nicht überall verwendet.

Die grundlegenden Artikel können zur Einarbeitung in das umfangreiche Gebiet elektrochemischer Vorgänge empfohlen werden, während der Fachmann die zahlreichen Literaturzitate schätzen wird. Der weiteren Verbreitung dieses Buches steht neben den angesprochenen Schwächen vor allem der hohe Preis entgegen, der auch durch das äußere Erscheinungsbild (teilweise schwer lesbare Schriften und Abbildungen) in keiner Weise gerechtfertigt wird.

Thomas Hahn [NB 1044]

Institut für chemische Verfahrenstechnik  
der Universität Karlsruhe

**Methoden der Thermischen Analyse.** Von *W. F. Hemminger* und *H. K. Cammenga*. Springer, Berlin 1989. XVI, 299 S., geb. DM 198.00. – ISBN 3-540-15049-8

Dieses Buch wurde von den Autoren als Einführung, Überblick und Nachschlagewerk konzipiert; es ist an Wissenschaftler, Ingenieure und wissenschaftlich-technische Mitarbeiter gerichtet. Wenn auch mit der Monographie von *K. Heide*, Jena, schon eine deutschsprachige Zusammenfassung „Dynamische Thermische Analysenmethoden“ existiert, so liegt doch dessen 2. Auflage bereits zehn Jahre zurück. Die Autoren des vorliegenden Buches mit ihrer speziellen Qualifikation (tätig an der PTB bzw. an der Universität Braunschweig) erweisen sich als prädestiniert, das Gebiet der Thermischen Analyse (TA) in aktualisierter Form, aber mit stärkerer Betonung der kalorimetrischen Methoden, zusammenfassend darzustellen.

Im 1. Kapitel werden der Begriff der TA erklärt und die Methoden klassifiziert. Die Vorbehalte der Autoren bezüglich der gemeinsamen Merkmale aller TA-Methoden kann der Rezensent allerdings nicht ganz teilen; gemeinsam sollte eigentlich die dynamische Art der Messung sein, d. h. bei ansteigender (oder fallender) Temperatur, obwohl einzelne Methoden auch isotherm angewendet werden. Kapitel 2 behandelt die klassische Thermodynamik, soweit sie für die TA relevant ist, so in Hinblick auf Phasengleichgewichte und chemische Gleichgewichte. Nach Kapitel 3 über apparative Gemeinsamkeiten und Versuchstechnik werden die wichtigsten Methoden, d. h. Thermogravimetrie (Kapitel 4), Differenzthermoanalyse, Dynamische Differenz-Kalorimetrie (Kapitel 5) und Dilatometrie/Thermomechanische Analyse (Kapitel 6) geschildert. Es folgen Thermomikroskopie (Kapitel 7, mit besonders informativen Bildern!) und Simultane und Ergänzende Methoden (Kapitel 8). Das naturgemäß undurchsichtige und experimentell recht schwierige Gebiet der kalorimetrisch fundierten Methoden (Kapitel 5) wird mit großer Sorgfalt und Klarheit erläutert. In Hinblick auf die vielfache Kritik, der die quantitative Anwendung der TA-Methoden wegen der meist inhomogenen Temperaturverteilung in Probe und Referenzprobe immer ausgesetzt war und noch ist, hätte allerdings dem Theorie teil die allgemeine räumliche Wärmeleitungs-Gleichung vorangestellt werden sollen, um dann von hier aus die Vereinfachungen, gerechtfertigt durch entsprechende Varianten der Gerätekonstruktion, einzuführen. Dabei setzen sich die Autoren durchaus mit diesem zentralen Problem auseinander, insbesondere in Kapitel 9 über Reaktionskinetik, wo sie homogene und heterogene Systeme getrennt diskutieren. Beson-

ders instruktiv ist die Abbildung 9.4, die das mikroskopische Geschehen für die verschiedenartigen Zeitgesetze darlegt. Bei der Interpretation nichtisotherm gewonnener Meßergebnisse halten sich die Autoren stark zurück, weil dies ein heikles und fehlerträchtiges Unternehmen ist; sie beschränken sich deshalb auf die Schilderung von direkten, integralen und differentiellen Methoden zur Bestimmung kinetischer Daten. Die Bestimmung des Reaktionsmechanismus jedoch (für eine komplexe Reaktion das primäre Problem!) verschieben sie in den Schlußteil des Kapitels 9 (Zusätzliche Experimente und Methoden). Als Nachteile der nichtisothermen Reaktionsanalyse führen sie mathematische Probleme an, aber auch, daß „eine Änderung eines Reaktionsmechanismus innerhalb des überstrichenen Temperaturbereichs nur schwer, manchmal gar nicht erkannt“ wird. Nun: Die mathematischen Probleme sind dank der explosiven Entwicklung der Computer heute leichter zu lösen als die apparativen. Für temperaturhomogene Proben können mit modernen Integrationsprogrammen isotherme oder nichtisotherme Signalkurven für alle denkbaren Mechanismen und jede angemessene „thermokinetische“ Apparatur vorausberechnet werden. Für einen Einstufen-Referenzprozeß ist daher selbst für mittlere Inhomogenitäten die physikalische Theorie für jede optimierte Apparateform zu kontrollieren. Würden die käuflichen Geräte mit ihren Datenerfassungs- und -verarbeitungseinrichtungen heute schon die Ermittlung kinetisch standardisierter Peakbreiten und Formfaktoren ermöglichen, so könnte man auch für Heterogenreaktionen die über Versuchsserien erhältlichen kinetischen Grundmuster mit denen aus Datenbanken vergleichen, die alle Mechanismen bis zu einer gewissen Komplexität enthalten. – Dem Kinetik-Kapitel schließen sich noch zwei Kapitel über die Reinheitsbestimmung und über ein ausführliches Beispiel (Coffein) an.

Im Ganzen werden die physikalischen Grundlagen der einzelnen Meßsysteme und -verfahren klar und anschaulich dargelegt, wozu die guten Illustrationen wesentlich beitragen. Literaturverzeichnisse mit den wichtigsten relevanten Zitaten folgen jedem Kapitel. Die Zahl der Druckfehler ist sehr gering. Angesichts der immer noch steigenden allgemeinen Bedeutung der Thermischen Analyse, z. B. für die Mineralogie, Metallurgie, Chip-Herstellung, Supraleiter-Forschung, Weltraumtechnologie und Automobilindustrie, ist dem – leider etwas teuren – Buch eine weite Verbreitung zu wünschen.

Erhard Koch [NB 1040]  
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
Mülheim a. d. Ruhr

**Chemiluminescence and Photochemical Reaction Detection in Chromatography.** Herausgegeben von *J. W. Birks*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York 1989. X, 291 S., geb. DM 138.00. – ISBN 3-527-26782-0/89573-281-5

Chemilumineszenz- und photochemische Detektoren sowohl für Gas-(GC) als auch für Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie(HPLC) sind Gegenstand dieses schmalen Bandes.

Im Vorwort äußert der Herausgeber, daß sich das Buch „an jene abenteuerlustigen analytischen Chemiker richtet, die, um ihre analytischen Probleme zu lösen, bereit sind, Ungewöhnliches auszuprobieren, und an jene Wissenschaftler, die einen Beitrag auf diesem sehr fruchtbaren Gebiet leisten möchten“. Diese Ziele werden durch das Buch offensichtlich erreicht.

Das kurzgefaßte Kapitel 1 bietet dem Neuling die wichtigen Aspekte der Photochemie und eine für das weitere Verständnis des Buches hinreichende Einführung in die Terminologie.

Kapitel 2 beschreibt die auf Chemilumineszenz-Reaktionen basierende GC-Detektion. Hierzu gehören aktiver Stickstoff (ein angeregter Zustand, der bei einer Entladung entsteht), Reaktionen des Ozons, einschließlich der mit NO, ein schwefelspezifischer Detektor, der auf Reaktion mit Fluor basiert, ein ähnlicher Detektor, der atomares Fluor verwendet (beide nutzen die Zersetzung von SF<sub>6</sub> durch Mikrowellenentladung), ein Halogenkohlenwasserstoffdetektor, der mit Natriumdampf arbeitet, sowie weitere Schwefeldetektoren, die die Reaktion mit ClO<sub>2</sub> oder eine Kombination aus Verbrennung und Ozonaddition benutzen. All diese Methoden erfordern, daß das GC-Eluat in einem Nachsäulenmischer, in dem die Lumineszenz beobachtet wird, mit dem Reagens zusammengebracht wird. Keine scheint die FID (= Flammenionisationsdetektor)-Methode an Empfindlichkeit zu übertreffen; der Reiz liegt daher in der Spezifität, vor allem, wenn die zu analysierenden Stoffe in einer komplexen Matrix vorliegen.

Kapitel 3 behandelt Detektoren, die auf der Reaktion von NO mit Ozon beruhen. In einem nach der Trennsäule geschalteten Reaktor wird durch Reaktion mit den Probenkomponenten NO erzeugt, dem Trägergasstrom wird dann Ozon zugesetzt und die Chemilumineszenz gemessen. Das erste derartige System ist spezifisch für *N*-Nitroso-Verbindungen, die sich am Katalysator thermisch unter Bildung von NO zersetzen. Durch katalytische Oxidation des Eluats mit O<sub>2</sub> erreicht man Spezifität für Stickstoffverbindungen, da nur sie NO bilden können. Einen allgemein verwendbaren Detektor erhält man mit NO<sub>2</sub>, das mit den meisten Probenkomponenten auf einer heißen Goldoberfläche unter Bildung von NO reagiert.

HPLC-Detektion, die auf Chemilumineszenz in Lösung basiert, wird in Kapitel 4 behandelt. Dazu gehören Luminol-, Luciferin-, Peroxyoxalat-, Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-Systeme, Elektrochemilumineszenz und Biolumineszenz (Luciferin). Eine oder manchmal auch zwei Einlaßvorrichtungen sind für diese Reagentien nach der Säule angebracht. Die zu analysierenden Stoffe können als „Katalysatoren“ entweder die Emission anregen oder sie vermindern. Auch die Markierung der Analysensubstanzen, z. B. mit Luminol, wird besprochen.

Das gesamte Kapitel 5 ist der Chemilumineszenz-Reaktion von Peroxyoxalat gewidmet; Mechanismus und Kinetik des Prozesses werden im Überblick vorgestellt: Wasserstoffperoxid wird mit einem (von mehreren möglichen) Aryloxalatestern umgesetzt, wobei ein energiereiches Intermediat entsteht; dieses reagiert mit einem Acceptor (Fluorophor), von dem die eigentliche Lichtemission stammt. Hierdurch wird die Detektion von Wasserstoffperoxid und bestimmten Klassen organischer Fluorophore möglich.

Eine klare Übersicht über HPLC-Detektion durch photochemische Reaktionen wird in Kapitel 6 gegeben. Die einleitenden Abschnitte dieses Kapitels zeigen die Grenzen der gegenwärtig verwendeten HPLC-Detektoren auf, geben eine vernünftige Begründung für die Verwendung photochemischer Detektoren, die allgemein von höherer Komplexität sind, und erklären den Einfluß nachgeschalteter Reaktoren auf die Chromatographie. Für Wissenschaftler, die mit diesem Gebiet nicht vertraut sind, ist dies vielleicht das beste Kapitel des Buches, da es verdeutlicht, warum sich überhaupt jemand mit diesen relativ komplexen Systemen abgeben sollte, und einen guten Überblick sowohl über ihre Grenzen als auch ihre Vorteile gibt.

Kapitel 7 diskutiert die Verwendung der Singulett-Sauerstoff-Sensibilisierung, unter der die Autoren die probeninduzierte Photooxidation eines Singulett-Sauerstoff-Acceptors, der in die mobile HPLC-Phase eingespritzt wurde, verstehen. Die durch die Photooxidation verursachte Veränderung der UV-Absorption wird verfolgt. In günstigen Fällen werden die Grenzen der Detektion gegenüber der üblichen UV-Detektion um den Faktor 10–100 verbessert.

Das Buch ist gut aufgemacht, gründlich mit Literaturhinweisen versehen und scheint fehlerfrei zu sein. Es ist jedem, der sich für das Thema interessiert, zu empfehlen.

Wilson M. Gulick, Jr. [NB 1050]  
College of Engineering  
Michigan Technological University  
Houghton, MI (USA)

**Chemistry of Tin.** Herausgegeben von P. G. Harrison. Blakie, Glasgow 1989. XI, 461 S., geb. £ 75.00. – ISBN 0-216-92496-0

**Organotin Chemistry.** (Reihe: Journal of Organometallic Chemistry Library, Vol. 21). Von I. Omae. Elsevier, Amsterdam 1989. VIII, 356 S., geb. Hfl. 270.00. – ISBN 0-444-87456-9

**Organotin Compounds in Organic Synthesis.** Herausgegeben von Y. Yamamoto. (Tetrahedron Symposia-in-Print 36, Vol. 45, No. 4, S. 909–1230). Pergamon Press, Oxford 1989. – ISSN 0040-4020

„Tin for Organic Synthesis“ – so kann man die rasante Entwicklung der Organozinn-Chemie am besten kennzeichnen. Sie wurde eingeleitet von Großmeistern im Umgang mit dem komplizierten organischen Molekül und seiner anspruchsvollen Stereochemie wie zum Beispiel *E. J. Corey*, *D. H. R. Barton*, *G. Stork* und *J. K. Stille*. Ironie dieser Entwicklung ist, daß die meisten der jetzt verwendeten zinnorganischen Grundreaktionen seit 20 Jahren und mehr literaturbekannt waren, ohne jedoch so recht zu fruchten. Es bedurfte erst des mächtigen Trends „Back to Synthesis“, um die fast schon traditionell gewordene Kluft zwischen der „reinen“ Organischen und der Metallorganischen Chemie wieder zu schließen – zu Zeiten von *Victor Grignard*, *Karl Ziegler* und *Georg Wittig* bestand sie noch nicht!

So haben wir jetzt gleich vier Bücher zum Thema. Das erste, von *Pereyre*, *Quintard* und *Rahm*, noch vom unvergessenen *J. K. Stille* rezensiert (*Angew. Chem. 100* (1988) 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 445), hat die Tragik, gerade am Anfang der rasanten Entwicklung zu stehen (Literatur bis Anfang 1985). Wichtige Fortschritte wurden erst danach erzielt, eine stark überarbeitete Neuauflage wäre willkommen.

Das von *Phil Harrison* herausgegebene Buch, das die Literatur bis 1987 umfaßt, entspricht ganz der enzyklopädischen Anlage einer klassischen Monographie. Man findet gute, umfangreiche Sammlungen der relevanten Materialien zu Spektroskopie, Struktur, Bildung und Spaltung von Bindungen, der Grundreaktionen von und mit Zinn, seiner Biochemie, industriellen Anwendungen etc. Sehr viel Material ist sorgfältig zusammengetragen und in übersichtlichen Abbildungen und Tabellen kritisch ausgewertet worden. Druckfehler sind selten, außer vielleicht bei Autorennamen, z. B. im Vorwort (*Poller*), auf Seite 17 sind unter (i) zwei Zitate zusammengeworfen, und es fehlt ausgerechnet der Name des Rezessenten. Die Formeln sind flüssig lesbar, die Ausstattung ansprechend. Den Schwerpunkt bilden – der Richtung