

stitutsbibliothek, sondern auch für individuelle Forschungslabore an zu schaffen.

*Oliver Reiser*

Institut für Organische Chemie  
der Universität Göttingen

**Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Material Scientists.** Von E. Gileadi. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1993. 597 S., geb. 189.00 DM. – ISBN 3-527-89561-2/1-56081-561-2

Nachdem zwanzig Jahre lang ein Mangel an guten Lehrbüchern der Elektrochemie zu beklagen war, erscheinen jetzt in kurzer Folge mehrere Werke zu allgemeinen und speziellen Themen der Elektrochemie mit unterschiedlichen Ansprüchen und Zielgruppen. Das vorliegende Buch von Gileadi, übrigens sein zweites zu diesem Thema, ist als Einführung in die elektrochemische Kinetik gedacht und will gerade auch Studenten und Wissenschaftler aus benachbarten Disziplinen mit ihren klassischen Methoden vertraut machen. Vorausgesetzt werden lediglich Grundkenntnisse der Thermodynamik und der chemischen Kinetik; die Mathematik ist auf ein Minimum beschränkt.

Das Werk gliedert sich in zwei Teile, einen grundlegenden, in dem laut Autor das Minimum präsentiert wird, das zum Verständnis von Elektrodenprozessen erforderlich ist, und einen weiterführenden Teil, in dem spezielle Themen vertieft werden. In zwei einleitenden Kapiteln werden zunächst einige Grundbegriffe der elektrochemischen Kinetik phänomenologisch eingeführt: Strom-Spannungs-Kurven, Stofftransport und Doppelschichtkapazität. Danach werden die verschiedenen Potentiale einer Phase definiert: elektrochemisches und chemisches Potential, inneres und äußeres Potential, ferner die konventionelle Wasserstoffskala. Es folgen Kapitel über Meßprinzipien und Zellkonstruktionen, Beziehung zwischen chemischer und elektrochemischer Kinetik sowie einige einfache Meßverfahren. Das Kernstück des ersten Teils bilden die Kapitel über die Kinetik von Elektrodenprozessen, in denen die üblichen Themen wie Überspannung, Butler-Volmer-Gleichung, Durchtrittsfaktor, einfache und komplizierte Reaktionen abgehandelt und an Hand der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung erläutert werden. Der Autor lässt sich dabei viel Zeit, führt konkrete Beispiele an, stellt und beantwortet naheliegende Fragen und bereitet den Stoff didaktisch

geschickt auf. Allerdings mag man sich nicht immer seinen Ansichten anschließen – so muß man die Frage, ob der Durchtrittsfaktor potentialabhängig sei, zumindest für einfache Elektronentransferprozesse mit Ja beantworten. Abgeschlossen wird der erste Teil mit einfachen Theorien zur Doppelschicht und zur Elektrokapillarität.

Der weiterführende Teil beginnt mit dem Kapitel „Zwischenprodukte bei Elektrodenreaktionen“, in dem merkwürdigerweise auch die Unterpotentialabscheidung und die Absorption von Halogeniden behandelt werden. Letztere firmiert ebenfalls unter dem Begriff „Unterpotentialabscheidung“, obwohl der inflationäre Gebrauch dieses häßlichen Wortes hier wohl Verwirrung stiften dürfte. Es folgen zwei Kapitel über die Elektrosorption neutraler Moleküle – daß sie in der mittlerweile überholt „Gileadi combined adsorption isotherm“ gipfeln, mag man dem Autor als lästige Eitelkeit verzeihen. Den größten Raum nehmen dann die Meßmethoden ein: Strom- und Spannungstransienten, Cyclicle Voltammetrie, elektrochemische Impedanzspektroskopie und Mikroelektroden. Wiederum gefällt die klare und an der Praxis orientierte Darstellung. Lediglich das Kapitel über die Impedanzspektroskopie leidet unter der selbstaufgerlegten Beschränkung auf einfache Mathematik; ohne Herleitung sind die dargestellten Spektren unverständlich. Abgeschlossen wird der Band durch einige Beispiele aus der Praxis: Batterien und Brennstoffzellen, Korrosion und Galvanotechnik. Das Literaturverzeichnis verweist, von wenigen Ausnahmen abgesehen, auf Übersichtsartikel aus den Jahren 1970 bis 1983; dies entspricht auch dem wissenschaftlichen Stand dieses Buches, was für ein solches einführendes Werk aber kaum als Nachteil zu werten ist.

Das Buch ist offenbar copy-ready hergestellt worden, wobei der Autor die Methoden des modernen desktop publishing gut genutzt hat. Mißfallen haben mir lediglich die zu kleine Schrift im Register sowie Schwierigkeiten mit der Tiefstellung in der Beschriftung einiger Diagramme.

Wie aus der Inhaltsangabe ersichtlich, ist der Stoff auf die klassische Elektrochemie beschränkt, also auf die Information, die man durch die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven erhalten kann. Für ein einführendes Werk ist diese Begrenzung sinnvoll, und so wird man dem Autor nicht anlasten, daß die modernen spektroskopischen Methoden nicht erwähnt werden. Vermißt habe ich allerdings die Halbleiter-elektrochemie, die unbedingt zu den klassischen Themen zu rechnen ist. Insgesamt aber eine klare, didaktisch gut aufbereitete

Einführung in die elektrochemische Kinetik, der man einige kleine Mängel und Auslassungen gerne verzeiht.

*Wolfgang Schmickler*

Abteilung Elektrochemie  
der Universität Ulm

**Multiple Bonds between Metal Atoms.** 2. Auflage. Von F. A. Cotton und R. A. Walton. Oxford University Press, Oxford, 1993. 787 S., geb. 70.00 £. – ISBN 0-19-855649-7

Dreißig Jahre ist es nun schon her, seit die Struktur von  $K_2[Re_2Cl_8] \cdot 2H_2O$  im Kristall bestimmt wurde und die Bezeichnung „Vierfachbindung“ Einzug in die chemische Literatur hielt. Von nun an war klar, daß auch andere Verbindungen mit dem Strukturelement Metall-Metall-Mehrfachbindung experimentell zugänglich sein sollten. Rückblickend war es kein Zufall, daß gerade zu diesem Zeitpunkt diese Entdeckung gemacht wurde. Ihr vorausgegangen war ein Jahrzehnt, in dem das Verständnis der elektronischen Struktur von Übergangsmetallverbindungen gewaltig gewachsen war und weitgehend ausgereifte physikalische Methoden zur Charakterisierung und Untersuchung anorganischer Materialien zur Verfügung standen. Zweifelsfrei nachgewiesen wurde die Vierfachbindung schließlich in den Laboratorien von F. A. Cotton, einer der dynamischsten Forscherpersönlichkeiten aus der Anorganischen Chemie. Das Bindungsmodell aus der allerersten Publikation diente als Richtschnur für weitere Synthesen, und mit der Röntgenstrukturanalyse, die immer mehr zum Routineinstrument wurde, ließen sich die neuen Verbindungen rasch und eindeutig charakterisieren. Der Grundgedanke „Metall-Metall-Mehrfachbindung“ hat sich rasch weiterentwickelt, ohne daß dabei der innere Zusammenhang auf der Strecke blieb, und er ist schließlich zu einem Paradigma der modernen beschreibenden Chemie geworden. Viele ergiebige Synthesen für diese Verbindungen sind mittlerweile verfügbar, und was vor 25 Jahren als Exot galt, ist heute leicht zugängliches Ausgangsmaterial. Natürlich blieben bei dieser Entwicklung Überraschungen nicht aus, und es sind nicht zuletzt die Zahl der Verbindungen mit Metall-Metall-Mehrfachbindung und die Vielfalt der möglichen Übergangsmetalle, die Staunen hervorrufen. Nicht vorausagbar war auch die außergewöhnliche Reaktivität der Metall-Metall-Mehrfachbindung, wie sie zum Beispiel bei der Spaltung der C-C-Dreifachbindung bei der

Umsetzung von Alkinen mit  $[W_2(OR)_6]$  zum Ausdruck kommt oder beim Aufbrechen der Chrom-Chrom-Vierfachbindung von  $[Cr_2(O_2CCH_3)_4]$  in wässriger Lösung.

Das anhaltende Interesse an dieser ungewöhnlichen Chemie hat die Autoren nun zu einer Zweitausgabe ihres 1982 erstmals erschienenen Buches veranlaßt. Aufgrund der regen Forschungstätigkeit in den zehn Jahren nach Erscheinen dieses Werkes ist die nun vorliegende zweite Ausgabe rund 70% umfangreicher als die erste. Dabei wurde die Literatur bis 1990 vollständig erfaßt, die von 1991 zum großen Teil, und auch einige Arbeiten von Anfang 1992 wurden berücksichtigt.

Zum Inhalt: Nach einer kurzen historischen Einführung folgt der Hauptteil des Buches, in dem Verbindungen geordnet nach den beteiligten Metallen diskutiert werden: Dirhenium- und Ditechnetiumverbindungen (111 Seiten), Dimolybdän- und Diwolframverbindungen (119 Seiten), Verbindungen des Typs  $L_3M \equiv ML_3$  werden in einem eigenen Kapitel behandelt (96 Seiten), Dichromverbindungen (45 Seiten), Diruthenium- und Diosmiumverbindungen (32 Seiten), Dirhodiumverbindungen (71 Seiten), weitere Dimetallverbindungen (31 Seiten) und Metall-Metall-Mehrfachbindungen in einem weiteren Zusammenhang (97 Seiten). Jedes Kapitel

ist logisch unterteilt nach Art des Metalls, dessen Oxidationsstufe und nach Ligan dentyp. Der Text ist hervorragend aufbereitet und üppig mit Tabellen, Abbildungen und Strukturformeln versehen. Im Gegensatz zu dieser Einteilung Element für Element werden in Kapitel 10 Ergebnisse physikalischer, spektroskopischer und theoretischer Untersuchungen all dieser Verbindungen vorgestellt, was eine umfassendere Sicht ermöglicht. Dieses Kapitel zeigt nicht nur einseitig, wie kraftvoll diese Methoden sind, sondern setzt sich auch mit ihren Einschränkungen und Schwierigkeiten auseinander, seien sie nun experimentell oder theoretisch begründet. Pikanterweise ist es einfacher, die Frequenzen der Metall-Metall-Schwingungen im ersten angeregten Zustand zu bestimmen als hinreichend genau ( $\pm 10\%$ ) die Energie der Metall-Metall-Bindung zu ermitteln. Kapitel 11 schließlich gibt einen kurzen Überblick über Arbeiten von Ende 1991 und Anfang 1992. Wie anhand der Längen der einzelnen Kapitel ersichtlich, dominieren in diesem Bereich Metalle der Gruppen 6 und 7, was nur logisch ist, da diese sehr leicht die für Metall-Metall-Mehrfachbindungen so geeignete  $d^3$ - oder  $d^4$ -Elektronenkonfiguration erreichen können. Mit Erstaunen nahm der Rezensent zur Kenntnis, daß es Reaktivitätsstudien an Verbindungen des Typs  $L_3M \equiv ML_3$  in Hülle und Fülle gibt,

jedoch nur relativ wenige an den klassischen Systemen  $L_4MML_4$ . Den Autoren gebührt Dank für die Mühe, Daten aus über 2000 Originalarbeiten zu einem kritischen, umfassenden Buch verarbeitet zu haben, und man kann ihnen zu ihrer gelungenen Arbeit nur gratulieren. Dieses Buch wird wie schon seine Erstausgabe zum Standardnachschlagewerk und zum unverzichtbaren Handwerkszeug eines jeden auf diesem Gebiet tätigen Forschers werden. Dieses Buch ist jedoch viel zu gut, um es nur den Spezialisten zu überlassen. Das einführende Kapitel wird jeder fortgeschrittene Student mit Vergnügen und Gewinn lesen, und das Kapitel über die Ergebnisse physikalischer, spektroskopischer und theoretischer Untersuchungen kommt zwar nicht ganz ohne Querverweise auf frühere Kapitel aus, ist aber ein Musterbeispiel für die klare Darstellung und kritische Bewertung von Resultaten, die für alle Anorganiker von Interesse sein dürften. Dieses Buch ist eine meisterhafte Übersicht über eines der am intensivsten bearbeiteten Gebiete der modernen Anorganischen Chemie und wird nicht nur als Nachschlagewerk gute Dienste leisten, sondern auch zu weiteren Forschungsaktivitäten anregen.

Alan F. Williams

Department für Anorganische,  
Angewandte und Analytische Chemie  
Universität Genf (Schweiz)