

In-X-Verbindungen: kein anorganisches, sondern ein organisches Thema

Structure of Electrified Interfaces. Herausgegeben von J. Lipkowski und P. N. Ross. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1993. 406 S., geb. 196.00 DM/125.00 \$. – ISBN 3-527-28787-6/0-89573-787-6

Das von zwei ausgewiesenen Elektrochemikern herausgegebene Buch ist der zweite Band einer neuen Reihe in der elektrochemischen Fachliteratur. Neben den zahlreichen anderen, teilweise seit vielen Jahren geführten Serien will diese Neuerscheinung durch ein anders definiertes Ziel den Leser überzeugen. Statt einer mehr zufälligen Sammlung von Übersichtsartikeln zu in einem Band meist kaum zusammenhängenden Themen der Elektrochemie werden hier Beiträge von Experten zu einem Generalthema von übergeordneter Bedeutung präsentiert. Methoden- oder autorenspezifische Aspekte eigener Arbeit sollen dabei in den Hintergrund treten. Im ersten Band dieser neuen Reihe, der die Adsorption von Molekülen auf Metallektroden behandelte, ist dies noch nicht vollständig gelungen. Dagegen deuten im vorliegenden zweiten Band die Kapitelüberschriften nachdrücklich auf eine methodenunabhängige Darstellung hin. Die schon aus dem Titel des Bandes folgende allgemeine Betrachtung aller Phasengrenzen unter der Einwirkung elektrischer Felder schließt dabei natürlich neben der Phasengrenze fest/flüssig auch die Phasengrenze fest/gasförmig ein. Wenn dabei die feste Phase praktisch stets ein Metall ist, obwohl Halbleiterlektroden zunehmendes Interesse für sich beanspruchen können, spricht dies für den noch recht unterschiedlichen Stand der Kenntnisse und allgemeinen Modelle. Da-

gegen werden zahlreiche Arbeiten aus der Vakuumphysik berücksichtigt.

Im ersten Kapitel stellt M. van Hove sehr systematisch die Oberflächenkristallographie der Phasengrenze Metall/Gas dar. Neben einer kleinen Einführung der üblichen Nomenklatur und einer kurzen Beschreibung wichtiger Untersuchungsverfahren werden typische Beispiele der Oberflächenrekonstruktion und der Adsorption behandelt. Das zweite Kapitel (P. N. Ross) ergänzt diese Darstellung adäquat für die Phasengrenze fest/flüssig. Hier wird experimentellen Aspekten etwas mehr Aufmerksamkeit geschenkt, da die Untersuchung der Oberflächenkristallographie vielfach mit ex-situ-Methoden vorgenommen wird. Der kritische Transfer der Probe wird eingehend beleuchtet. Die Beispiele beschränken sich auf gut und umfassend verstandene Systeme: metallische und anionische Adsorbate sowie elektrodenpotential-abhängige Veränderungen der Oberflächenstruktur. Die Oberflächenrekonstruktion wird für zahlreiche elektrochemische Systeme sehr methodisch von D. M. Kolb im dritten Kapitel diskutiert. Umfang und Vielfalt des vorgelegten experimentellen Materials drohen allerdings manchmal den Blick auf das Wesentliche zu verstellen: Eine im Vakuum gegebene Oberflächenkristallographie ist im Kontakt mit einer kondensierten Phasen von einer Vielzahl weiterer Parameter abhängig und alles andere als stets stabil. Die naheliegende Vermutung, daß dies für die Elektrokatalyse verheißungsvolle neue Wege eröffnen könnte, wird allerdings nüchtern gedämpft. Die Wechselwirkung mit den meist stark adsorbierten Reaktanden hebt die Rekonstruktion auf und damit auch die möglicherweise entstandene katalytisch so aktive Oberfläche. M. P. Soriaga behandelt im vierten Kapitel die molekulare Adsorption an Einkristalloberflächen. Flüchtig betrachtet gehört dieser Beitrag eher in den ersten Band der Reihe. Die Betonung struktureller Aspekte der Adsorbate neben einer nur kurzen Beschreibung des experimentellen Zugangs und der Beziehung zu Resultaten der Phasengrenze Gas/Metall rechtfertigen diesen Beitrag aber voll auf. Ein deutlicher Hinweis auf die bislang unbefriedigende und in keinem ange-

messenen Verhältnis zur praktischen Bedeutung stehende theoretische Behandlung und Modellierung von Wechselwirkungen zwischen Elektroden und Adsorbatenmolekülen schließt diesen Beitrag treffend ab. G. Pirug und H. P. Bonzel diskutieren den Einfluß koadsorbiertes Alkalimetalle auf die Wechselwirkung Metall/Wasser auf der Grundlage intensiver Untersuchungen der Phasengrenze Metall/Gas. Während die starke Adsorption zahlreicher Anionen von Elektrochemikern immer wieder in ihre Interpretationen einbezogen wird, macht dieser Beitrag die besondere Rolle der Kationen in der Doppelschicht deutlich. Die an dieser Stelle noch dünne Verbindung zwischen Vakuumphysik und Elektrochemie wird dabei von den Autoren zu Recht beklagt.

Aus theoretisch-physikalischer Sicht beleuchtet W. Schmickler im sechsten Kapitel Modelle der Phasengrenze Metall/Elektrolytlösung. Systematisch werden alle wichtigen Aspekte der Modellbildung dargestellt und an ausgewählten Beispielen der spezifischen Adsorption einfacher Ionen verdeutlicht. Dies wird im folgenden Kapitel von K. Heinziger über die Untersuchung von Wassermolekülen an Phasengrenzen mit den Methoden der Molekulardynamik treffend ergänzt. Die ermutigende Bestätigung dieser Berechnungen durch Experimente an der Phasengrenze fest/gasförmig läßt den Autor (hoffentlich zu Recht) annehmen, daß auch elektrochemisch wichtige Phasengrenzen mit dieser Methode in naher Zukunft behandelt werden können. Die strukturbildende Wirkung von Anionen in der elektrochemischen Doppelschicht wird im achten Kapitel von Z. Borkowska und U. Stimming auf der Grundlage von Untersuchungen elektrochemischer Phasengrenzen in einem Perchlorsäurehydrat über einen weiten Temperaturbereich behandelt. Leider bleibt unklar, was diese Untersuchungen zum besseren Verständnis der strukturierten elektrochemischen Doppelschicht beigetragen haben. Im letzten, sehr umfangreichen Kapitel diskutiert F. T. Wagner Möglichkeiten und Ergebnisse der Simulation elektrochemischer Doppelschichten im Ultrahochvakuum (UHV), die von J. K. Sass eingeführt wurden. Dieser Beitrag geht weit

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezessenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an Dr. Ralf Baumann, Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-69451 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland, senden. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

über das fünfte Kapitel (Pirug und Bonzel) hinaus; der kritische Leser wird sich fragen, ob man in diesem Buch nicht auf den enger gefaßten Beitrag hätte verzichten oder ihn in einen besseren Bezug hätte stellen können. Nach einer kurzen Einführung wichtiger physikalischer Konzepte für die Behandlung der Phasengrenze werden einige gängige Vorurteile zur Übertragbarkeit der Ergebnisse vom UHV in die Elektrochemie kritisch überprüft und zurückgewiesen. Wenn auch eine komplette Modellierung der Doppelschicht im UHV ein Traum bleibt – die zahlreichen Befunde aus Untersuchungen im UHV haben sich als große Hilfe bei der Interpretation spektroelektrochemischer Resultate erwiesen. Die wachsende Bedeutung spektroskopischer Methoden in der Elektrochemie wird der Modellierung der Doppelschicht im UHV auch in Zukunft eine wichtige Rolle sichern.

Die graphische Aufbereitung von Text und Abbildungen befriedigt höchste Ansprüche. Allen Beiträgen folgen Literaturzitate in unterschiedlichem Umfang. Auch neue, kurz vor Redaktionsschluß erschienene Arbeiten sind enthalten, während Hinweise auf unveröffentlichte Arbeiten erfreulich selten sind. Dies erleichtert dem interessierten Leser die weitere Arbeit. Das kurze Register des Buches erleichtert den Zugang zu den Einzelbeiträgen. Das Buch ist für den von den Herausgebern ins Auge gefaßten Leserkreis – fortgeschrittene Studenten und Wissenschaftler mit einem Interesse für die Chemie und Physik von Phasen mit elektrischen Feldern – von großem Wert. Sein bei der sorgfältigen Herstellung und der kleinen Auflage verständlich hoher Preis macht es allerdings mehr zu einer notwendigen Ergänzung der Institutsbibliothek als des persönlichen Bücherschranks.

Rudolf Holze

Fachbereich Chemie
der Technischen Universität
Chemnitz-Zwickau

Reactivity in Molecular Crystals. Herausgegeben von Y. Ohashi. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York/Kodansha, Tokio, 1993. 348 S., geb. 198.00 DM/130.00 \$. – ISBN 3-527-29098-2/1-56081-857-3/4-06-206228-3

Das obengenannte Buch berichtet über Ergebnisse eines von 1988–1990 vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur geförderten Vorrangprojekts, an dem 34 Forscher aus Physik, Theoretischer Chemie, Kristallographie

und Organischer Chemie teilnahmen. Im weiten, fruchtbaren Gebiet chemisch-physikalischer Grundlagenforschung wurde Beachtliches geleistet und von 38 japanischen Autoren, deren Namen im Inhaltsverzeichnis stehen, zu einem Gemeinschaftswerk verdichtet. Dadurch erhält der Leser einen Überblick über den hohen Stand der organischen Festkörperchemie in Japan. Andererseits wird auch deutlich, welche Zweige dort noch nicht Fuß gefaßt hatten wie etwa Lochbrennen, Rastertunnelmikroskopie, Kraftmikroskopie, Röntgenkleinwinkelstreuung und Gas-Festkörper-Reaktionen. Die Gliederung in sechs Kapitel erleichtert das Zurechtfinden trotz knappem Index, in dem leider nur wenige der Akronyme erklärt sind. Die häufigen Druckfehler sind auffällig, aber nicht sinnentstellend.

Kapitel 1 gibt eine nützliche Übersicht zur Energieberechnung von Kristallen. Auch ein neues molekulärdynamisches Verfahren zur Vorhersage von Kristallpakungen wird vorgestellt und an Benzol getestet. Kapitel 2 bringt beachtliche Neuentwicklungen zur zeitauf lösenden schnellen Röntgenanalyse. Hochauflösende Elektronenspektroskopie an zerstörungssarmen Systemen ermöglicht molekulare Auflösung und das Studium der Zerstörung durch den Elektronenbeschluß. Penning-Ionisations-Elektronenspektroskopie analysiert organische Filme auf Graphit, zeitauf lösende IR-Spektroskopie CO-Adsorbate, Festkörper-NMR-Spektroskopie Gastmolekülorientierungen in Einschlußverbindungen. Die polarisierte Röntgenabsorptionsfeinstruktur dient der Analyse lokaler asymmetrischer Strukturen, Lumineszenz dem Nachweis von Energieübertragungen. „Crystalline-State Reaction“ (Kap. 3) meint sehr seltene chemische Reaktionen, bei denen die Kristalle in gering veränderter Form erhalten bleiben. Racemisierungen von Cobaloximen und reversible Intercalationen in Cholsäurekristalle werden ausführlich röntgenographisch beschrieben. Bei der Photolyse kristalliner Diazoalkane und Arylazide sind die Kriterien wohl nur für sehr geringe Umsätze erfüllt. Carbene und Nitrene werden bei tiefer Temperatur im Hinblick auf denkbare organische Ferromagnete erzeugt. Es gibt aber längst Polycarbene und Polynitrene.

Sehr wertvoll ist die Zusammenstellung von Festkörper-Festkörper-Reaktionen in Kapitel 4, die seit 1987 untersucht werden. Dabei reagieren in Kontakt gebrachte Pulver direkt miteinander – ohne Lösungsmittel und (meist) ohne Schmelzen. Dies gelingt bei Pinacol-, Benzilsäure- und Propargylalkohol-Umlagerungen, Baeyer-Villiger-Oxidationen, Natriumborhydrid-

Reduktionen, Grignard- und Wittig-Reaktionen, oxidativen Kupplungen, Dehydratisierungen, Veretherungen und (auch enantioselektiven) Wirt-Gast-Komplexiereungen. Nebenbei erläutert dieses Kapitel auch einige Kristallreaktionen mit Flüssigkeiten und Gasen außerhalb des Themas. Immer werden jedoch Lösungsmittel vermieden.

Der Titel „Stereoselective Solid-State Photoreaction“ von Kapitel 5 ist verwirrend, weil Stereoselektivität allgemein als Charakteristikum unzähliger Kristallreaktionen erkannt ist. Dazu gehören die Vierzentrentyp-Polymerisationen von Distyrylverbindungen, die noch einmal neu zusammengestellt sind. Clathratkristalle chiraler Wirkstoffe ermöglichen enantioselektive Synthesen. Auffällig sind Dimerisierungen trotz 7–10 Å voneinander entfernter Zentren. Bei Ylidbildung aus photochromen Heterocyclen vom Dihydropyridintyp stellt sich die Frage nach der Stereoselektivität nicht, und auch Photoracemisierungen sind alles andere als stereoselektive Reaktionen.

Das letzte Kapitel ist noch einmal der Beziehung zwischen Kristallstruktur und Reaktivität gewidmet. Mit rein statischen Kristallbetrachtungen wird die Polymerisationseffizienz von Diethinylbenzolen deutet. Tunnelreaktionen von H/D-Atomen mit festem HD (4.2 K und 1.9 K) oder (offenbar) glasigen Alkenen (77 K) zeigen besonders große Isotopeneffekte und Radikalbildungsselktivitäten. Bimolekulare Langmuir-Blodgett-Filme sind andernorts ausführlicher beschrieben. Die Kristallstrukturen komplizierter Schwefelheterocyclen und die absoluten Konfigurationen chiraler Sulfoxide sind Ausgangspunkte neuer Materialforschung. Doppelt makrocyclische Einschlußkomplexe (Cyclodextrin/Kronenether/Metall-Ion oder Cyclodextrin/Ferrocen) erweitern die Möglichkeiten molekularer Erkennung mit interessanten Kristallstrukturen.

Nicht alle Ergebnisse des Projekts waren sofort praktisch nutzbar, aber vieles wird in Kürze praktischen Nutzen bekommen. Das Buch zeigt eindringlich, auf welchen Gebieten die japanische Festkörperforschung der amerikanischen und europäischen voraus ist und daß sie insbesondere der deutschen (auf den dort noch führenden Teilgebieten) bald den Rang ablaufen wird, wenn die Wissenschaftsministerien/Landesparlamente nicht bald wieder in allen Bundesländern die gesetzlichen Hemmnisse der gezielten Förderung engagierter Spaltenforschung an Universitäten beseitigen. Anfang 1994 kommt das Buch zwei Jahre zu spät. Es ist schon jetzt in mancher Hinsicht veraltet. Trotzdem werden es Materialwissenschaftler ungeachtet des ho-