

der Chemie von phosphororganischen Kampfstoffen (R. M. Black, J. M. Harrison) sind Themen, die in einem Werk wie dem vorliegenden nicht fehlen dürfen.

Die in den Besprechungen der vorhergehenden drei Bände der Serie gemachten Bemerkungen treffen auch für den letzten Band zu: Auch hier werden Themen der Organophosphor-Chemie von zentraler Bedeutung von kompetenten Autoren behandelt. Durchweg sehr ausführliche Literaturlisten eröffnen den Zugang zur Originalliteratur ebenso wie Hinweise auf Übersichtsartikel und Monographien. Die Literaturzitate reichen, zum Teil mehr als in den vorhergehenden Bänden, nicht selten bis in die jüngste Vergangenheit; durch „Notes added in proof“ wird die Darstellung noch aktueller. Eine encyclopädische Literatur-Zitierung scheint indessen nicht beabsichtigt gewesen zu sein.

Leider muß gerade bei diesem so wichtigen Thema wie zuvor vermerkt werden, daß in bezug auf die Angabe von Autorennamen oft geringe Sorgfalt verwendet wurde. Die Vielzahl der Namensverstümmelungen verstört; noch mehr die Wiedergabe von Namen ein- und desselben Autors in zwei oder gar drei Versionen, die dann im Autorenindex gegebenenfalls an verschiedenen Stellen auftreten. Mit besonders geringer Sorgfalt werden die Namen nicht-angloamerikanischer Autoren angegeben. Umlaute werden praktisch grundsätzlich als nicht existierend behandelt. Bei einer Veröffentlichung wie der vorliegenden sollte als bekannt vorausgesetzt werden, daß es eine Zeitschrift unter der Bezeichnung *Chemische Berichte* vor 1945 nicht gegeben hat und daß z.B. die Angabe *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* unvollständig ist. Einige Referenzangaben erwiesen sich bei der Überprüfung gar als falsch.

Wie schon für die vorhergehenden Bände bemerkt wurde, muß erneut und zusammenfassend festgestellt werden: Gesamtkonzept bzw. Gliederung des Werkes sind schwierig erkennbar. Vor allem für den Nichtfachmann ist es nicht einfach, sich über ein bestimmtes Thema zu informieren, sofern er darüber nicht sehr genaue Vorstellungen hat. Ein Gesamtplan des vierbändigen Werkes, zum Beispiel als Beigabe zum vierten Band, wäre wünschenswert gewesen und hätte die Übersichtlichkeit und Benutzerfreundlichkeit des (überdies in kleiner Schrift eng gedruckten) Werkes verbessert.

Die jetzt vorliegenden Bände stellen, trotz der vorstehenden einschränkenden Bemerkungen, fraglos die zur Zeit aktuellste Darstellung des Gesamtgebietes der Chemie der Organophosphor-Verbindungen dar und sind eine erfreuliche Ergän-

zung der Pataischen Gesamtserie. Daran kann kein an irgendwelchen Aspekten der Organophosphor-Chemie interessierter Chemiker vorbeigehen. Abschließend ist die leider unvermeidliche Feststellung zu erheben, daß bei einem Preis von 320.00 £ allein für den jetzt vorliegenden vierten Band nicht damit zu rechnen ist, daß das Werk seinen Weg in die persönliche Bibliothek des praktizierenden Organophosphor-Chemikers finden wird, so wünschenswert dies wäre.

Reinhard Schmutzler  
Institut für Anorganische und  
Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Braunschweig

**Chemische Gleichgewichte.** Von M. Binnewies. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996. 237 S., Broschur 48.00 DM.—ISBN 3-527-29371-X

Die Verwendung von programmierbaren Taschenrechnern ist in den Klausuren zum chemischen Anfängerunterricht an den meisten Universitäten verboten – aus gutem Grund, denn die Lösungswege für die althergebrachten Fragen zu pH-Wert-Rechnungen, Löslichkeiten und idealem Gas sollten im Kopf und nicht extern gespeichert sein. Für die von Michael Binnewies erläuterte Methode zur Berechnung von Gleichgewichtskonzentrationen dagegen ist die Nutzung eines programmierbaren Taschenrechners oder Personalcomputers unverzichtbar, werden hier doch ausschließlich numerische Iterationsverfahren anstelle der klassischen algebraischen Lösungsansätze verwendet. Die Gleichgewichtskonzentrationen  $[A_1]$  und  $[A_2]$  für das einfachste homogene Dissoziationsgleichgewicht  $A_2 = 2 A_1$  zum Beispiel erhält man, indem man wie gewohnt das Massenwirkungsgesetz und eine Stoffmengenbilanz als Bestimmungsgleichungen aufstellt. Dann jedoch wird nicht umgeformt und eingesetzt, sondern ein beliebiger Startwert für – zum Beispiel –  $[A_2]$  gewählt,  $[A_1]$  mit Hilfe der vorgegebenen Gleichgewichtskonstante berechnet und die sich aus diesen beiden Werten ergebende Stoffmenge mit der bekannten Soll-Stoffmenge (etwa einer Anfangskonzentration) verglichen. Natürlich ist es höchst unwahrscheinlich, daß sich bei ei-

nem beliebig gewählten Startwert sofort eine Übereinstimmung ergibt; der Quotient aus Soll-Stoffmenge und berechneter Stoffmenge jedoch kann, eventuell mit einem Exponenten versehen, als Faktor für die Veränderung des Startwertes dienen, womit ein neuer Cyclus beginnt. Die Rechnungen werden iterativ solange wiederholt, bis die Stoffmengenbilanz im Rahmen einer vorgegebenen Genauigkeit erfüllt ist. Eine solche Iteration kann mit Hilfe eines kleinen BASIC-Programms auf einem Personalcomputer leicht durchgeführt werden, die heute verfügbaren Rechengeschwindigkeiten liefern die richtigen Gleichgewichtskonzentrationen  $[A_1]$  und  $[A_2]$  praktisch momentan. Nun ist für ein so einfaches Beispiel keinerlei Vorteil dieses Verfahrens gegenüber der klassischen algebraischen Methode zu erkennen; das ändert sich jedoch rasch, wenn man zu nur mäßig komplizierteren Systemen übergeht.

Bei der Dissoziation einer einprotonigen Säure in Wasser beispielsweise werden den Studenten üblicherweise Nährungsformeln für schwache und starke Säuren hergeleitet, und auf die Berücksichtigung der Eigendissoziation des Wassers wird fast immer verzichtet, obwohl das bei sehr schwachen oder sehr verdünnten Säuren zu Fehlern führen kann. Mit Hilfe des Iterationsverfahrens dagegen kann man das Problem allgemein und unter Einbeziehung der Eigendissoziation behandeln, ohne daß wesentlich mehr Aufwand als beim ersten Beispiel nötig wäre. Schon für zweiprotonige Säuren schließlich ist die algebraische Lösung alles andere als trivial und wird in den meisten einführenden Lehrbüchern nicht mehr behandelt. Die Berechnung des pH-Wertes durch Iteration dagegen ist einfach und demonstriert zum Beispiel für eine  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  Schwefelsäure-Lösung sehr schön, daß die zweite Dissoziationsstufe bei dieser Verdünnung eben nicht vernachlässigt werden darf. Ebenso korrekt lassen sich noch kompliziertere Fälle wie die komplekommetrische Titration von  $\text{Zn}^{2+}$  mit EDTA behandeln; dieses für die Analytik wichtige Problem kann auf klassischem Wege nur mit Hilfe mehrerer grober Nährungen gelöst werden.

Der Leser wird in diesem Buch geschickt durch stetig komplizierter werdende Beispiele in die iterative Berechnung von Gleichgewichtskonzentrationen eingeführt, wobei jedes Kapitel konsequent dem gleichen klaren, didaktisch gelungenen Aufbau folgt. Zunächst werden die ablaufenden chemischen Reaktionen formuliert, die Zahl der zu berechnenden Konzentrationen ermittelt und die dafür nötigen Bestimmungsgleichungen

(MWG-Ausdrücke und Stoffmengenbilanzen) aufgestellt. Mit Hilfe eines übersichtlichen Flußdiagramms wird dann das Programm in BASIC geschrieben, die zugehörigen Erläuterungen sollten dabei selbst absoluten Programmier-Laien das Verständnis wie auch die Erstellung eigener kleiner Programme zu analogen Problemen ermöglichen. Die vorgestellten Beispiele entstammen sämtlich dem Basiswissen der Allgemeinen und Anorganischen Chemie, wobei der Schwerpunkt, ganz dem üblichen Stoff der ersten Semester entsprechend, auf analytisch relevanten Fragestellungen liegt. Acidimetrische Titrationen und eine Redoxtitration werden ebenso behandelt wie die Fällungstitrationen der Silberhalogenide und deren Trennung durch Komplexbildung, aber auch das Wassergasgleichgewicht, der thermische Zerfall von gasförmigem HI und die Zusammensetzung von Phosphor- bzw. Schwefeldampf werden temperaturabhängig berechnet.

Die zugrundeliegende Thermodynamik ist nur äußerst kurz zusammengefaßt (insofern ist der Untertitel „Grundlagen · Berechnungen · Tabellen“ etwas irreführend), und auch der für die Aufstellung der Reaktionsgleichungen nötige chemische Sachverstand wird vorausgesetzt. Das Buch versteht sich demnach nicht als ein Ersatz für die entsprechenden Lehrbuchtexte der Allgemeinen Chemie, sondern als eine Ergänzung, die sich auf die Vermittlung der iterativen Berechnung von Gleichgewichtskonzentrationen konzentriert. Ein weiterer Schwerpunkt ist der ausführliche Tabellenanhang mit thermodynamischen Daten, Löslichkeitsprodukten und Komplexbildungskonstanten, welcher beinahe die Hälfte des Seitenumfangs ausmacht.

Diesem ausgezeichnet aufgemachten Buch, zu dem es keine mir bekannte Entsprechung gibt, sind viele Leser zu wünschen. Beispiele, Niveau und didaktische Aufbereitung sind auf Studenten der ersten Semester ausgerichtet, allerdings gehört die vorgestellte Methodik nicht zum üblichen Themenkanon der Allgemeinen Chemie, so daß der Anreiz zum Durcharbeiten eines solchen Buches gering sein dürfte. Eigentlich ruft dieses lehrreiche Verfahren, welches auch kompliziertere Gleichgewichtssysteme durch leicht zu berechnende Graphiken veranschaulichen kann, nach einer entsprechenden Ergänzung des Lehrstoffs im Grundstudium, aber die allerorts engen zeitlichen Vorgaben im Zuge der Verkürzung des Chemiestudiums werden dies wohl verhindern. Dabei wäre dem chemischen Verständnis durch eine solche Neuerung durchaus ein Dienst erwiesen, denn der chemische

Sachverstand steckt schließlich im Aufstellen der Reaktionsgleichungen und nicht im anschließenden, mit Fehlerquellen gespickten Auffinden der algebraischen Lösung. Gleichzeitig müßten wohl auch die Unterrichtsformen angepaßt werden, da ein Frontalunterricht mit Tafel und Kreide diese Methode ganz offensichtlich nicht angemessen vermitteln kann; für entsprechende Seminare dürfen jedoch an den meisten Hochschulen Computer-Pools und Lehrpersonal knapp sein. Auf eine Klausurfrage wie „Erstellen und testen Sie ein Programm zur pH-Wert-Berechnung für eine dreiprotonige Säure“ werden die meisten Studenten also wohl noch lange warten müssen. Eigentlich schade.

Nikolaus Korber

Institut für Anorganische Chemie  
der Universität Bonn

**Introduction to Molecular Dynamics and Chemical Kinetics.** Von G. D. Billing und V. Mikkelsen. John Wiley & Sons, 1996. 104 S., geb. 40.00 £.— ISBN 0-471-12739-6

Das Buch erhebt auf der Rückseite des Einbandes den Anspruch, es sei „the most complete introduction available to molecular dynamics and the calculation of rate of reaction“. Im Vorwort werden Ausgangspunkt und Ziel erläutert: Die meisten Standardwerke der Physikalischen Chemie skizzieren bloß die Grundideen der reaktiven Streuung und der Theorie des Übergangszustandes. Hier sollten zunächst diese Gebiete genauer dargestellt werden. Die Besonderheit dieses Buches sei, daß zusätzlich die Konzepte der Moleküldynamik und Theorien für Reaktionen in Lösung entwickelt würden. Damit sollten schließlich Reaktionen in der Gasphase, auf Oberflächen und in Lösung im Zusammenhang gesehen werden können.

In der Tat fehlt bislang eine orientierende Übersicht über die wesentlichen Konzepte zur Dynamik elastischer, inelastischer und reaktiver Stoße, zur Praxis der klassischen Moleküldynamik, zur Theorie des Übergangszustandes und zum stochastischen Einfluß der Lösung. Es gibt exzellente einführende Monographien zu den einzelnen Gebieten. Bevor man sich aber bei der Ausbildung in einzelne Gebiete vertieft, ist es sicherlich sinnvoll, die weite und vielfältige Landschaft der Reaktionsdynamik klar ins Auge zu fassen. Dies ist freilich ein großes Programm für nur ein Semester (diese Einführung entstand anhand von Vorlesungen der Auto-

ren für Studenten der Physikalischen Chemie im dritten Studienjahr), so daß die Durchführung auf die folgenden Punkte wohl nicht verzichten kann: Für jedes Gebiet müssen die Grundideen und das Ziel prägnant dargestellt werden; die wesentlichen Bausteine sollten sauber (und ohne zuviel formalen Ballast) beschrieben und anschaulich vergegenwärtigt werden. Der besondere Reiz und eigentliche Sinn einer Übersicht besteht schließlich darin, daß die Staffelung der Gebiete, ihre Verbindungen und Gemeinsamkeiten sichtbar gemacht werden können.

Mit diesen Erwartungen öffnen wir das Buch und finden 16 Kapitel. Zunächst werden Elemente der reaktiven Streuung behandelt: interaction potentials, relative motion, collisional approach. Es folgen einige Kapitel zur Theorie des aktivierten Komplexes: partition functions, transition-state theory, generalized-transition-state theory, unimolecular reactions. Nun geht es wieder zurück zur Zeitabhängigkeit: classical dynamics, nonadiabatic transitions. Diese Themen werden auf 59 Textseiten behandelt. Danach folgt ein etwas größerer Teil (auf 63 Textseiten) über Oberflächen und besonders zu Reaktionen in Lösung: surface kinetics, chemical reactions in solution, solvent effects, models for reactions in solution, Kramers' theory, electron-transfer. Zusätzlich enthält jedes Kapitel eine kurze, aber ausreichende und meistens treffende Literaturliste, sowie eine Reihe von Aufgaben. In einem Appendix folgen einige Integrale und Funktionen, Erläuterungen zur Laplace-Transformation, Grundzüge der statistischen Mechanik im Gleichgewicht sowie Notizen zur dielektrischen Polarisation und Solvatation. Abschließend werden Hinweise zur Lösung der Aufgaben gegeben. Insgesamt handelt es sich offenbar um knappe Vorlesungsnotizen; um Stützpunkte zu einer Folge von Schritten durch die Gebiete, wobei einzelne Schritte sogar als Aufgabe vergeben werden.

Leider wird die innere Ordnung selten sichtbar, was bei der äußerst knappen Darstellung zu Verwirrung führen kann. Als erstes Beispiel betrachten wir das Kapitel zur relativen Bewegung zweier Stoßpartner: Hier werden einleitend der Gesamtimpuls und die Relativgeschwindigkeit definiert. Damit werden die Geschwindigkeitsvektoren der Partner dargestellt. Einführung in die kinetische Energie erzeugt einen Term, der sich später als kinetische Energie des Massenzentrums herausstellt. Erst dann wird der relative Ortsvektor und der Ortsvektor für das Massenzentrum definiert. Aus der einleitenden Darstellung des Transla-