

Jenkins und Snyder ist ein sehr guter Band gelungen, der weltweit in Büchereien zu den Standardwerken über Pulverbeugungsgeräte gehören wird. Das Buch liefert nahezu alle wesentlichen Informationen, um mit Bragg-Brentano- und Debye-Scherrer-Diffraktometern bestmögliche experimentelle Ergebnisse zu erzielen. Für die Industrie ist es ebenfalls sehr nützlich, da es speziell die Probleme anspricht, die für Qualitätskontrolle, Verarbeitung und Identifizierung von Produkten relevant sind. Die Weiterentwicklung der Pulverdiffraktometrie, die es dem Verfahren ermöglicht, in einigen Fällen mit der Einkristallbeugung zu konkurrieren, bleibt leider unerwähnt ebenso wie spezielle Probleme bei dynamischen Versuchen, die sich mit Systemen auf Laborbasis durchführen lassen. Das Hauptanliegen, die praktischen Aspekte der Pulverdiffraktometrie auf Laborbasis klar und knapp zu beschreiben, ist jedoch sehr gut gelungen. Ich bin davon überzeugt, daß das Buch ein Standardwerk werden wird und erheblich dazu beitragen kann, die Laborpraxis zu verbessern.

Robert J. Cernik  
Daresbury Laboratory,  
Warrington (Großbritannien)

**Photochemistry.** (Serie: Oxford Chemistry Primers.) Von C. E. Wayne und R. P. Wayne. Oxford University Press, Oxford, 1996. 92 S., Broschur 5.99 £.—ISBN 0-19-855886-4

Die Bücher aus der „Oxford Chemistry Primers“ Serie sollen Chemiestudenten im Grund- und Hauptstudium eine Einführung in verschiedene Zweige der Chemie bieten. Vom hier vorliegenden Band „Photochemistry“ sollte man daher, nicht zuletzt wegen des sehr allgemein gehaltenen Titels, einen interessanten Überblick über „klassische“ und „modernere“ Photoreaktionen erwarten. Schon beim Durchblättern des Werkes erkennt man jedoch, daß die Photochemie aus Sicht eines synthetisch orientierten Chemikers nur einen Bruchteil des Inhaltes ausmacht, und eigentlich die Photophysik mit all ihren Grundlagen im Vordergrund steht.

So beginnt der Band mit einer ausführlichen Einführung in photochemische Prinzipien, wobei sowohl physikalisch-chemische Grundlagen als auch mögliche prinzipielle Reaktionspfade und experimentelle Methoden, die zum Verständnis photochemischer Reaktionen notwendig sind, vorgestellt werden. Im zweiten Kapitel werden photochemische Reaktionstypen genauer betrachtet, wobei der syn-

thetisch interessierte Leser vom Inhalt des zwanzigseitigen Kapitels eher enttäuscht sein dürfte. Die Unterteilung in dreizehn Unterkapitel nach Reaktionstypen bzw. allgemeinen Faktoren erscheint nicht immer sinnvoll, zumal sich dadurch Wiederholungen nicht vermeiden ließen. Hier hätte eine Einteilung nach Stoffklassen mehr zur Übersichtlichkeit beigetragen. Das optische Erscheinungsbild der dargestellten Reaktionen wird durch die uneinheitliche Formatierung und kleinere Fehler beeinträchtigt. Eine stärkere Gewichtung mechanistischer Aspekte bei der Behandlung der einzelnen Reaktionen wäre wünschenswert gewesen, was zudem zu mehr Verständnis bei den Beispielreaktionen geführt hätte. Die Beschreibung der Carbonyl-Photochemie in den einzelnen Unterkapiteln fällt etwas bescheiden aus. Die wichtigsten Reaktionen wie Norrish-I- und Norrish-II-Spaltung, Yang- oder Paternò-Büchi-Reaktion werden zwar vorgestellt, aber nicht immer namentlich genannt. Photoadditions- und Photocyclisierungsreaktionen, sowie Reaktionen mit Sauerstoff finden in eigenen Unterkapiteln Platz. Eine Unterscheidung zwischen „Photooxygenierung“ und „Photooxidation“ sucht man jedoch vergeblich.

Das dritte Kapitel widmet sich ganz der Photophysik, wobei Wiederholungen und Verweise auf das erste Kapitel thematisch nicht zu vermeiden gewesen sind. Hier werden Desaktivierungsprozesse zunächst anhand des Jablonski-Diagramms vorgestellt und anschließend in eigenen Unterkapiteln, unterstützt durch Darstellungen und separaten Anmerkungen am Rand, detaillierter behandelt. Prozesse wie die bimolekulare physikalische Desaktivierung (*Quenching*) oder die Emissionsvorgänge Fluoreszenz oder Phosphoreszenz werden ebenso erläutert wie die wichtigen monomolekularen strahlungslosen Desaktivierungsprozesse *Intersystem Crossing* (ISC) und *Internal Conversion* (IC). Ferner werden Phänomene wie intermolekularer Energietransfer oder Chemilumineszenz (als formale Umkehr einer photochemischen Reaktion) erklärt.

Kapitel vier behandelt die Kinetik photochemischer Reaktionen, wobei die Bestimmung von Quantenausbeuten und die Anwendung der Stern-Volmer Beziehung im Vordergrund stehen. Der umfangreiche Text fällt dabei leider wenig verständlich aus. Die mathematische Behandlung der beispielhaften Systeme bedarf zum Verständnis der Hilfe eines weiterführenden Lehrbuches der Physikalischen Chemie. Gelungen und spannend sind hingegen die letzten beiden Kapitel, in denen

die Photochemie in der Natur und die angewandte Photochemie behandelt werden.

Insgesamt ist die Qualität des Buches und damit sein Wert zur Aufarbeitung und Vertiefung des Vorlesungsstoffes trotz einiger Schwächen befriedigend. Die Übersichtlichkeit des Buches leidet teilweise unter dem geballten Text, und die verhältnismäßig wenigen Darstellungen bieten nur bedingt eine zusätzliche Verständnishilfe. Der breite Rand und die hervorgehobenen Anmerkungen lockern den Stil des Buches ein wenig auf. Literaturhinweise zu den einzelnen Kapiteln findet man nicht und auch die abschließende Literaturliste fällt zu knapp aus. Auch das Inhaltsverzeichnis und das eher durchschnittliche Sachregister hätten ausführlicher gestaltet werden können. Ferner wären Übungsaufgaben zum Selbststudium hilfreich gewesen, um die erlernten Kenntnisse anhand von Beispielen anwenden zu können.

Der scheinbar attraktive Preis der einzelnen Bücher der „Oxford Chemistry Primers“-Reihe sollte nicht darüber hinweg täuschen, daß man schon eine Vielzahl der einzelnen Bände erwerben muß, um ein komplettes Lehrbuch zu ersetzen. Problematisch erscheint hierbei, daß sich die einzelnen Bände in ihrer Qualität und Themenaufarbeitung zum Teil stark unterscheiden. Bedenkt man zudem, daß die Photochemie in den meisten guten Lehrbüchern der Organischen oder Physikalischen Chemie bereits ein eigenständiges Kapitel umfaßt, so erscheint das hier vorliegende Werk nur als Ergänzungs- und Vertiefungswerk für Chemiestudenten im Hauptstudium geeignet.

Michael Oelgemöller  
Organisch-Chemisches Institut  
der Universität Köln

**Electrochemical Phase Formation and Growth.** Von E. Budevski, G. Staikov und W. J. Lorenz. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996. 450 S., geb. 198.00 DM.—ISBN 3-527-29422-8.

Das Buch behandelt die physikalisch-chemischen Grundlagen der elektrochemischen Abscheidung von Metallen auf Metallunterlagen. Im Vordergrund stehen die strukturellen Aspekte, die bei der Behandlung der Oberflächenthermodynamik kristalliner Oberflächen und der Abscheidungskinetik zu berücksichtigen sind. Nach einer kurzen allgemeinen Einführung werden die Strukturelemente, wie Adatome, Stufen und Halbkristallagen, die Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens

anhand thermodynamischer Modelle, so wie ihr Einfluß auf die Durchtrittsreaktion der Metallionen aus dem Elektrolyten beschrieben. Alle wesentlichen Mechanismen, die sich auf den Zusammenhang zwischen Oberflächenstruktur und Abscheidungskinetik beziehen, werden ausführlich dargestellt.

Einen breiten Raum nimmt die Darstellung der Unterpotentialabscheidung ein, also der Adsorption von Metallen auf Fremdmetalunterlagen. Auf diesem Gebiet gibt es in jüngster Zeit eine Fülle neuer experimenteller Ergebnisse, vor allem wegen der Verwendung der Rastertunnelmikroskopie. Thermodynamische Modelle zur Beschreibung der Adsorptionsisothermen unter Berücksichtigung der Struktur werden vorgestellt. Dabei wird allerdings der Einfluß des Adsorbats auf die thermodynamischen Eigenschaften der Unterlage vernachlässigt. Die Adsorptionskinetik und die Reaktionsmechanismen einschließlich zweidimensionaler Phasenübergänge und zweier- oder dreidimensionaler Legierungsbildung werden ausführlich behandelt.

Das Kapitel über die Anfangsstadien der Abscheidung dreidimensionaler Kristalle befaßt sich mit Gleichgewichtsformen, klassischen und atomistischen Theorien der Keimbildung nach verschiedenen Mechanismen mit und ohne Unterpotentialabscheidung sowie mit den entsprechenden experimentellen Ergebnissen. Ein bemerkenswertes Resultat ist die gute Übereinstimmung der Keimgrößen, die aus beiden Theorien berechnet werden, obwohl die Keime viel zu klein für die Anwendung der klassischen Theorie sind.

In dem Abschnitt „Wachstumskinetik kristalliner Oberflächen“ werden zunächst die Ergebnisse der Budevski'schen Schule über Keimbildung und Wachstum zweidimensionaler Silberschichten auf praktisch versetzungsfreien Silberoberflächen dargestellt. Hier wird nicht nur die mittlere Geschwindigkeit der Keimbildung betrachtet, sondern auch ihre zeitliche und räumliche Statistik. Es zeigt sich, daß sich das Silber ohne Umweg über Adatome überwiegend direkt an den atomaren Stufen abscheidet, so wie dies auch von höher schmelzenden Metallen bekannt ist. Aus der Wachstumskinetik von Pyramiden an Schraubenversetzungen ergeben sich die gleichen spezifischen Randenergien wie aus der Keimbildungskinetik.

Zum Schluß werden praktische Aspekte der Elektrokristallisation betrachtet. Hier finden sich auch kurze Hinweise auf die Metallabscheidung auf Halbleitern und Polymeren und auf die Abscheidung von Legierungen, Halbleitern und Oxiden. Verschiedene moderne Techniken,

wie Impuls- und laserinduzierte Abscheidung, sowie zur Nanostrukturierung von Oberflächen werden neben konventionellen Verfahren beschrieben.

Der Anhang enthält ein Verzeichnis der Systeme, an denen die Unterpotentialabscheidung studiert wurde, und theoretische Betrachtungen unter anderem zur ideal polarisierbaren Elektrode (allerdings ohne Rücksicht auf deren Festkörpereigenschaften) und zur Berechnung von Adsorptionsisothermen. Das Literaturverzeichnis enthält über 800 Zitate, abgesehen von den gut 250 Zitaten im Verzeichnis der Unterpotential-Systeme. Einige Zitate kommen allerdings mehrfach vor. Angesichts der im Text reichlich verwendeten Abkürzungen und der zahlreichen Symbole ist das Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole hilfreich. Leider gibt es bedeutende Abweichungen von der IUPAC-Symbolik. Danach müßten z. B. die Stromdichte mit  $j$  und die spezifische Oberflächenenergie mit  $\gamma$  bezeichnet werden, nicht mit  $i$  und  $\sigma$ , die für Strom und spezifische Oberflächenladung reserviert sind. Neben Druckfehlern, leider auch bei Gleichungen und im Literaturverzeichnis, gibt es gelegentliche Nachlässigkeiten in der Wortwahl, z. B. „energy“ statt „Gibbs energy“, oder: „The exchange current density is a thermodynamically well defined quantity“.

Das Buch gibt eine exzellente Einführung in die Theorie und die experimentellen Untersuchungen zur Elektrokristallisation reiner Metalle. Die Abscheidung von Legierungen, Element- und Verbindungshalbleitern, Oxiden, Sulfiden, etc., die praktisch nicht behandelt wird, läßt sich ausgehend von den für Metalle etablierten Theorien verstehen. Auf diesen Gebieten gibt es allerdings noch einen großen Forschungsbedarf. „Electrochemical Phase Formation and Growth“ sollte jeder lesen, der sich über die neuesten Fortschritte auf dem Gebiet der Elektrokristallisation informieren möchte.

Konrad E. Heusler

Institut für Metallkunde und  
Metallphysik der Technischen Universität  
Clausthal

**Directory of Solvents.** Herausgegeben von B. P. Whim und P. G. Johnson. Blackie Academic & Professional – An Imprint of Chapman & Hall, London, 1996. 612 S., geb. 149.00 £.— ISBN 0-7514-0245-1

Steht man vor der Aufgabe, für eine bestimmte chemische Reaktion oder einen bestimmten technologischen Prozess ein

geeignetes Lösungsmittel aus dem mittlerweile recht großen Angebot von Solventen nach objektiven Kriterien auszuwählen, ist es oft sehr mühsam, aus der Literatur die hierzu nötigen vergleichenden Angaben über die chemischen, physikalischen, toxikologischen und sonstigen Eigenschaften der in Frage kommenden Lösungsmittel herauszusuchen. Hierbei ist das 1996 erschienene Handbuch eine große Hilfe – insbesondere für die technische Anwendung organischer Lösungsmittel.

Im ersten Teil (*Part One – Solvents*) werden in acht allgemein gefaßten Kapiteln von insgesamt neun Autoren die Kriterien für die richtige Auswahl und den besten Einsatz von Lösungsmitteln erörtert. In einem kurzen einführenden Kapitel (*Introduction to solvents*) beschreibt P. Davison die Klassifizierung, die Produktion, den Verbrauch, die Umweltverträglichkeit und die Humantoxizität von Lösungsmitteln. Es folgt ein Kapitel von W. C. Aten über *Solvent action and measurement*, das im wesentlichen von den intermolekularen Lösungsmittel/Lösungsmittel-Wechselwirkungen, den Löslichkeitsparametern von Hildebrand und Hansen und dem Lösungsvermögen, der Verdampfbarkeit und der Viskosität von Lösungsmitteln handelt. Aten gibt im nachfolgenden Kapitel mit dem Titel *Choosing a solvent – practical advice* wertvolle Hinweise für die gezielte Auswahl von Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen zur Herstellung von lösungsmittel- und wasserhaltigen Anstrichfarben. Im vierten Kapitel (*Solvent flammability and reactivity hazards*) beschreibt R. L. Rogers die vor allem beim Umgang mit größeren Mengen an Lösungsmitteln zu beachtenden Maßzahlen für ihre Entflammbarkeit (z.B. Flammpunkte und Explosionsgrenzen) und die dabei einzuhaltenden gesetzlichen Vorschriften. Im nachfolgenden Kapitel *Protection of health* werden von A. M. Moses mögliche Gesundheitsrisiken beim Umgang mit Lösungsmitteln zusammengestellt, und aufgezeigt, wie man diese Gefahren minimieren kann. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Humantoxizität einzelner Lösungsmittel und Lösungsmittelgruppen, auf die korrekte Abfassung von Sicherheitsdatenblättern, auf die Richtwerte der Inhalationstoxizität (z.B. MAK- und TRK-Werte) sowie auf die damit verbundenen gesetzlichen Regelungen in der Europäischen Union, im Vereinigten Königreich und in den Vereinigten Staaten gerichtet. Im Kapitel *Solvents in the environment* von I. D. Dobson, A. S. McCormick, und D. A. King werden vor allem die Auswirkungen von Lösungsmitteln