

Elektrochemie – elektronische Strukturen Gläser – Polymere – Pulver

Elektrochemische Stripping-Analyse.
Von H.-J. Haase. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996. 188 S., geb. 128.00 DM.—ISBN 3-527-28763-9

Aus der großen Zahl der polarographischen Untersuchungsverfahren sind für die Anwendung in der Spurenanalytik wegen ihrer außerordentlich niedrigen Nachweisgrenzen vor allem Methoden mit einer Anreicherung und anschließender „Stripping-Analyse“ wichtig. Nachdem ursprünglich nur Metalle, die mit Quecksilber Amalgame bilden, dieser Methode zuverlässig zugänglich waren, ist mit der Adsorptionsvoltammetrie die Palette der untersuchbaren Metalle auf nahezu alle in der Umwelt bedeutsamen Elemente erweitert worden. Es ist daher auch angesichts der weder in deutscher noch in englischer Sprache nicht eben großen Auswahl guter Bücher zu elektrochemisch-analytischen Verfahren eine dankenswerte Aufgabe, wenn ein kundiger Autor diese Methodenfamilie umfassend vorstellt.

Der Autor hat diese Aufgabe in beispielhafter Weise bewältigt. Nachdem er den Wunsch, eine nachvollziehbare Einführung für den Praktiker zu geben, kurz vorgestellt hat, folgt er der damit vorgelegten Richtung. Nur wenige Seiten werden den notwendigen Grundlagen und den allgemeinen Gesichtspunkten der elektrochemischen Untersuchungsmethoden gewidmet. Einem guten Lehrbuch vermag dieser Abschnitt allerdings keine Konkurrenz zu machen. Die elektrochemischen Grundlagen sind so knapp und so sehr auf die speziellen Umstände zugeschnitten dargestellt, daß einem Laien einiges Grübeln nicht erspart bleiben wird. Der hartnäckige Gebrauch des Krite-

rums der „Reversibilität“ bei der Diskussion cyclischer Voltammogramme spricht leider auch nicht für didaktisches Geschick und präzise Darstellung. Mit „Glascarbonelektrode“ meint der Autor sicher die üblicherweise als „Glaskohlenstoffelektrode“ bezeichnete Elektrode.

Breiten Raum nehmen die ausführlichen, anschaulichen und für den Praktiker – hier können sich auch Praktikumsveranstalter angesprochen fühlen und Anregungen entnehmen – gut nachvollziehbaren Beschreibungen aller Aspekte der experimentellen Durchführung ein. Zellen, Elektroden, Schaltungen, Meßanordnungen – nichts ist der Aufmerksamkeit entgangen. Verblüffend allerdings ist das Potential der Kalomelektrode, das der Autor bei 0.244 V gegen die Normalwasserstoffelektrode setzt. Der Unterschied zum allgemein anerkannten Wert 0.241 V ist zwar nur klein, aber für übermäßige Sorgfalt bei Zahlenangaben spricht dies leider nicht. Elektronische Schaltungen für zahlreiche Bestandteile eines elektrochemischen Meßplatzes bis hin zu kompletten Potentiostaten sind zu finden. Bei dem letztgenannten Gerät ist dem Autor allerdings in einem Beispiel ein offenkundiger Fehler unterlaufen, der ein Funktionieren des Gerätes zuverlässig verhindern dürfte. Dieser Fehler wird sicher in einer Neuauflage korrigiert werden. Eine genaue Beschreibung der Durchführung praktischer Messungen folgt zunächst in allgemeiner, noch nicht auf ein ausgewähltes Element bezogener Weise. Mögliche Fallstricke werden aufgezeigt, der Einfluß apparativer Parameter wird erläutert.

In den beiden folgenden großen Kapiteln wird der voltammetrischen und der potentiometrischen Stripping-Analyse mit zahlreichen ausführlich erläuterten Beispielen breiter Raum gewährt. Kurze Hinweise zu Aufschlußverfahren und einige beispielhafte Untersuchungsergebnisse „realer“ Proben runden das Buch ab. Ein kurzer Index erlaubt einen raschen Zugriff auf die wichtigsten Begriffe, für den Praktiker ist er zu kurz. Die erwähnte Glascarbonelektrode sucht er jedenfalls vergeblich.

Etwas befremdlich wirkt der wiederholte Gebrauch des Begriffs „SWEEP“. Dem

mit Akronymen vertrauten Leser schwant Wichtiges, und da er dieses Akronym nicht kennt, Rätselhaftes. Es ist schließlich wohl nichts anderes als der Versuch, durch Großbuchstaben einen englischen Begriff statt des etwas längeren deutschen Begriffs „Spannungsvorschub“ auszuzeichnen und nicht klammheimlich einzudeutschen. Leider ist das keine sehr gelungene Idee. Auch stören einige ins Auge springende Tippfehler und der ungenaue Gebrauch der IUPAC-Konvention in der Abbildungsbeschriftung. Den guten Gesamteindruck des sorgfältig geschriebenen, mit vielen erhellenden Zeichnungen und Diagrammen ausgestatteten Buches vermag das nicht wesentlich zu trüben. Für den Analytiker ist das Buch ein „Muß“, für jede Institutsbibliothek ein „Soll“.

Rudolf Holze
Institut für Chemie
der Technischen Universität
Chemnitz-Zwickau

Grundlagen der Elektrochemie. Von W. Schmickler. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig-Wiesbaden, 1996. 214 S., Broschur, 58.00 DM. – ISBN 3-528-06755-1

Die „Elektrochemie“ erlangt zunehmende Bedeutung in weiten Bereichen der grundlagenorientierten sowie der angewandten Naturwissenschaften. Energieerzeugung und -umwandlung, Sensorik, Materialwissenschaften und viele weitere Disziplinen nutzen elektrochemische Vorgänge und Untersuchungsmethoden. Wie in anderen Fällen auch war das „Hineinwirken“ der Elektrochemie in diese Gebiete mit einer Diversifizierung der Disziplin selbst verbunden. In mechanistischer Hinsicht liegt der Schwerpunkt heute auf der Untersuchung von Elektronenübergängen an einer Elektrode und den damit verknüpften vielfältigen chemischen Reaktionen bis hin zur Synthese, ein anderer Teilbereich sind die elektrochemischen Vorgänge an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt.

Der Autor der hier vorgestellten „Grundlagen der Elektrochemie“ spricht im wesentlichen den letzteren, den

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensionen sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an die 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.

Oberflächenaspekt, der auch die mikroskopische Charakterisierung der Phasengrenze beinhaltet. Bei den Arbeiten zur Kinetik hat es für ihn seit den siebziger Jahren offenbar keine entscheidenden Wandlungen mehr gegeben (Vorwort). Dies kann man durchaus anders sehen, dennoch wird ein deutschsprachiges Elektrochemie-Lehrbuch, das moderne Entwicklungen dieser Querschnittswissenschaft berücksichtigt, auf großes Interesse stoßen.

W. Schmickler geht vom zentralen Begriff des thermodynamischen Potentials und von der Struktur der Elektrolytlösungen aus, um dann die Phasengrenze zwischen einem Metall und dem Elektrolyten, die Adsorption (spezifische Wechselwirkung von Elektrolytbestandteilen mit der Elektrode) und den Elektronentransfer (phänomenologisch: Butler-Volmer-Kinetik und Varianten; theoretisch: Marcus-Hush-Kinetik) zu besprechen. Die Überlegungen werden dann auf Halbleiterelektroden ausgedehnt und an einer Reihe von Experimenten überprüft. Drei Kapitel beschäftigen sich anschließend mit zunehmend komplexer werdenden Reaktionen an der Elektrodenoberfläche: Gasentwicklung, Metallabscheidung und -auflösung, Mehrschrittreaktionen, Korrosion. Über die Phasengrenze flüssig-flüssig geht der „didaktische Weg“ dann zu flüssigen Elektroden, deren am weitesten verbreitetes Beispiel – die Quecksilbertropselektrode – bekanntlich zum einzigen Nobelpreis für einen Elektrochemiker (Heyrovský, 1959) führte. Die Besprechung des Stofftransports zu einer Elektrode und der darauf beruhenden Meßverfahren und Methoden schließt das Buch ab.

Rein äußerlich stellt man erfreut eine ausführliche Bebildung mit klaren, aussagekräftigen und nicht überladenen Graphiken fest. Leider findet man aber neben (wenigen, hauptsächlich in den Schlusskapiteln vorkommenden) Druckfehlern im Text doch einige sprachliche Ungenauigkeiten [z. B. „...die Reaktion ist sehr unsymmetrisch.“ (S. 67), „...so daß der Strom durch ein Maximum fließt.“ (S. 193), Bezeichnung des Stroms als „langsam“ (S. 188)]. Schlimmer sind teilweise sinnentstellende Fehler in Symbolen, Formeln und Gleichungen. Letzteres ist gerade in einem grundlegenden Lehrbuch unschön. Bisweilen werden unterschiedliche Symbole für die gleiche Größe verwendet, z. B. c^0 oder c^b für die Konzentration im Innern der Lösung.

W. Schmicklers begrüßenswertes didaktisches Konzept ist es ganz offensichtlich, auch komplexe Zusammenhänge aus einfachen Überlegungen und Modellvorstel-

lungen abzuleiten und dadurch den unabdingbaren, in älteren Lehrbüchern oft abschreckenden mathematischen „Apparat“ der Elektrochemie anschaulich zu machen. Meist gelingt dies gut (z. B. Kapitel 11, „Metallabscheidung und -auflösung“), bisweilen schießt der Autor dabei aber über das Ziel hinaus. So hätte er die instationäre Methode der cyclischen Voltammetrie besser nicht am stationären Grenzfall erklärt (wobei zudem zu beachten ist, daß die Ausbildung des Peaks *nicht* auf ein Verschwinden der Oberflächenkonzentration zurückzuführen ist, sondern auf eine Verarmung in der Diffusionsschicht und deren Ausbreitung).

Natürlich wird man in einem grundlegenden Lehrbuch nur wenige Schlüsselpublikationen zitieren können, die dann den Zugang zur umfangreichen Originalliteratur öffnen. Wenn aber die modernen Aspekte der Elektrochemie mehrfach herausgehoben werden, überrascht es, für manche gerade in den letzten Jahren intensiv bearbeiteten Gebiete nur sehr alte Literatur zu finden. So werden für die Kapitel 7 (Theorie der Elektronentransferreaktionen) und 12 (komplexe Reaktionen) mit Ausnahme einer Übersicht zur Normalkoordinatenanalyse (1974) nur Arbeiten aus den 50er und 60er Jahren angegeben.

Der vorliegende Band ist die laut Vorwort erheblich überarbeitete Übersetzung eines vom selben Autor in englischer Sprache verfaßten Lehrbuchs mit dem Titel „*Interfacial Electrochemistry*“. Dabei wurden offenbar u. a. Kapitel über Oberflächenmethoden weggelassen und dafür Abschnitte über den Stofftransport aufgenommen. Da der Autor den Oberflächenaspekt der Elektrochemie immer wieder betont, und m. E. gerade hier die Stärken des Buches liegen, wird diese Auswahl nicht ganz einsichtig. Man hätte den Begriff der „Grenzfläche“ besser auch im deutschen Titel belassen, um den Bereich der tatsächlich dargestellten „Grundlagen der Elektrochemie“ klarer von der nicht diskutierten, aber ebenfalls wichtigen Charakterisierung homogener elektrochemisch ausgelöster Reaktionen abzugrenzen. So erwartet man ausgehend vom Titel vielleicht zu viel von diesem Buch.

Wenn man von den erwähnten Mängeln absieht (die von Autor und Verlag unbedingt korrigiert werden sollten), erhält man für den moderaten Preis einen Überblick über den wichtigen Bereich der Elektrochemie an Grenzflächen, der auch für den fortgeschrittenen Studenten geeignet ist.

Bernd Speiser
Institut für Organische Chemie
der Universität Tübingen

Elektronische Struktur in Materialien.
Von A. P. Sutton. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996. 282 S., Broschur 58.00 DM.—ISBN 3-527-29395-7

Als eine „moderne Einführung in die elektronische Struktur“ wendet sich das vorliegende Lehrbuch sowohl an Studierende der (Festkörper-)Physik als auch der Chemie. Daher wird versucht, die physikalische Beschreibung der elektronischen Struktur von Festkörpern im Impulsraum (die Theorie freier Elektronen und Elektronenbänder) mit chemischen Konzepten und Begriffen wie lokale Zustandsdichte, Bindungsenergie und Bindungsgrad zu verknüpfen. Trotz dieses interdisziplinären Programms ist die Darstellung von der physikalischen Herkunft des Autors (und der Übersetzer) geprägt. Während die physikalischen Modelle streng formal behandelt werden, wirkt die Einführung der chemischen Begriffe etwas gekünstelt und an manchen Stellen fast schon naiv.

Zum Inhalt: Nach einer Einführung in die „universelle“ Zustandsgleichung der Metalle und in empirische Strukturtarten folgt eine kurze Wiederholung der quantenmechanischen Beschreibung des Wassertatoms. In den folgenden drei Kapiteln werden zweiatomige Moleküle, ein-, zwei- und schließlich dreidimensional unendliche „Riesenmoleküle“ behandelt. Die LCAO-Methode wird ausführlich vorgestellt, wobei bei der Behandlung heteronuclearer zweiatomiger Moleküle leider ein Fehler unterlaufen ist (in Abbildung 2.4 entspricht der Graph der Funktion für den bindenden Zustand nicht der in Gleichung 2.3.4 angegebenen Formel). Danach werden die zentralen Begriffe Elektronegativität, Bindungsenergie, Bindungsgrad und – am Beispiel eindimensional unendlicher Ketten – die totale und lokale Zustandsdichte eingeführt. In diesem Zusammenhang wird auch eine Einführung in das Momententheorem gegeben, die trotz der anschaulichen Darstellung den meisten Chemikern wohl etwas Schwierigkeiten bereiten dürfte. Den Ursachen und Konsequenzen von Bandlücken ist ein eigenes Kapitel gewidmet, in dem neben einer Definition von Isolatoren und Metallen auch ein chemisches Bild der metallischen Bindung, als „nicht abgesättigte kovalente Bindung“, diskutiert wird.

Kapitel 6 behandelt als Fallstudie die s-p-Bindung am Beispiel von Silicium. Dabei werden die Bildung von s-p-Hybridien und deren Folgen untersucht. Die beiden nächsten Kapitel wenden sich der Theorie freier Elektronen sowie Metallen