

„Three Rhetorical Constructions of the Chemistry of Water“ (Mercè Izquierdo); „From Teaching to Writing: Lecture Notes and Textbooks at the French École Polytechnique“ (Bernadette Bensaude-Vincent); „Dimitrii I. Mendeleev's 'Principles of Chemistry' and the Periodic Law of the Elements“ (Nathan M. Brooks); „Chemistry for Women in Nineteenth-Century France“ (Natalie Pigéard); „The Chemistry of Everyday Life: Popular Chemical Writing in Germany, 1780–1939 (Barbara Orland); „Roles and Goals of Chemical Textbooks on the Periphery: The Hungarian Case,“ (Gábor Palló); „From Student to Teacher: Linus Pauling and the Reformulation of the Principles of Chemistry in the 1930s,“ (Mary Jo Nye); „One Face or Many? The Role of Textbooks in Building the New Discipline of Quantum Chemistry,“ (Kostas Gavroglu und Ana Simões).

Im Gegensatz zu vielen anderen Sammlungen von Beiträgen verschiedener Autoren enthält das vorliegende Buch eng miteinander verbundene Kapitel, denn während der Konferenzen wurden Rohfassungen der Beiträge in Umlauf gebracht und aufeinander abgestimmt. Während ein 9-seitiges, doppelspaltiges Namenregister vorhanden ist, fehlt ein Sachwortverzeichnis. Die Literaturquellen sind peinlich genau erfasst. Das Werk kann ich Geschichtsforschern der Chemie bzw. der Wissenschaften und Chemikern, die sich für die historische Entwicklung ihrer Wissenschaft interessieren, wärmstens empfehlen.

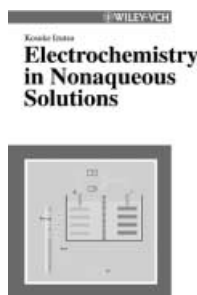
George B. Kauffman
California State University
Fresno, CA (USA)

Electrochemistry in Nonaqueous Solutions. Von Kosuke Izutsu. Wiley-VCH, Weinheim 2002. 346 S., geb. 129.00 €.—ISBN 3-527-30516-5

Seit Mitte der sechziger Jahre und solchen bahnbrechenden Entwicklungen wie der des Potentiostaten auf der Basis von elektronischen Verstärkern, der Verfeinerung der elektroanalytischen Methoden ausgehend von der Polarographie und der Nutzung rechnergesteuerter Instrumente fand die elektroche-

mische Charakterisierung der Redox-eigenschaften von Molekülen zunehmend auch in nichtwässrigen, überwiegend organischen Medien statt. Neben häufig vorteilhaften Löslichkeitseigenschaften, insbesondere für unpolare Substrate, nutzte man die Tatsache, dass in solchen Solventien auch die Zwischenstufen von Elektronentransfer-induzierten Reaktionen oft so stabil sind, dass sie in vertretbaren Zeitskalen beobachtet werden können. So ist die „molekulare Elektrochemie“ heute fast synonym zur „nichtwässrigen Elektrochemie“. Dies wird nicht einmal durch die in vielen organischen Solventien niedrige Leitfähigkeit, die bisweilen erhebliche Toxizität oder die manchmal hohe Flüchtigkeit aufgewogen. In vielen Lehrbüchern und Monographien der modernen Elektrochemie werden auch die nichtwässrigen Elektrolyte behandelt, meist jedoch nur als Mittel zum Zweck.

Kosuke Izutsu nimmt mit *Electrochemistry in Nonaqueous Solvents* einen anderen Weg, der das Thema gleichgewichtig von beiden Seiten her angeht. Er strukturiert seine Monographie sehr klar. Die ersten vier Kapitel klassifizieren die nichtwässrigen Solventien unter anderem über ihre physikalischen, chemischen, toxikologischen Eigenschaften, diskutieren die Solvation von Ionen und das Verhalten von Elektrolyten inklusive der Bildung von Komplexen sowohl im Gleichgewicht als auch unter dynamischen Gesichtspunkten und behandeln ausführlich Säure-Base- und Redox-Reaktionen in nichtwässriger Umgebung. Damit gelingt zwanglos der Übergang zum zweiten Teil, in dem der experimentelle Zugang zur nichtwässrigen Elektrochemie geschildert wird. Nach einer ausführlichen Darstellung der wichtigsten elektroanalytischen Untersuchungstechniken – die es sicherlich in anderen Büchern auch schon gibt, auf die man wegen der Geschlossenheit der Darstellung dennoch hier nicht verzichten kann – werden potentiometrische (Messungen von Potentialen, meist im Gleichgewicht), konduktometrische (Messung der Leitfähigkeit) und polaro-



graphische bzw. voltammetrische (Messung des Stroms) Methoden im Einzelnen behandelt. Nicht vergessen werden ältere und neue Experimente, die außerhalb dieser klassischen Einteilung liegen, beispielsweise die Spektroelektrochemie, Messungen mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage oder die elektrochemische Rastermikroskopie („scanning electrochemical microscopy“, SECM). Die Lösungsmittelvorbereitung und -reinigung inklusive Testmethoden auf Reinheit sowie ausführliche Angaben zur Auswahl und Herstellung von Elektrolyten (Leitsalzen) für Messungen in nichtwässrigen Medien runden die Diskussion ab. Im letzten Kapitel werden technologische Anwendungen der Elektrochemie in organischen Lösungsmitteln, wie Lithiumionen-Akkumulatoren (z. B. mit Propylencarbonat), moderne Elektrolytkondensatoren (γ -Butyrolacton), leitfähige Polymere (Acetonitril), reduktive elektrochemische CO_2 -Fixierung (Dimethylformamid), Elektroraffinierung von Kupfer (Acetonitril) oder Metallabscheidung (z. B. Dimethylformamid oder Tetrahydrofuran) behandelt. Auch die Nutzung superkritischer Flüssigkeiten und von Ionenverbindungen, die bei Raumtemperatur flüssig sind, werden in diesem Rahmen besprochen. Mit solchen potentiell umweltfreundlichen Verfahren schließt der Autor den Kreis zur Einleitung des Buches, in der er die Hauptaspekte bereits mit dem Schlagwort „green chemistry“ verknüpft.

Obwohl es inzwischen eine ganze Reihe von (ebenfalls sehr aktuellen) Monographien zu elektrochemischen Methoden gibt, gelingt es Kosuke Izutsu mit diesem Buch dem Thema neue Aspekte abzugewinnen. Immer wieder wird die enge Verwandtschaft der beiden im Titel angesprochenen Themenkreise betont. Probleme werden nicht ausgespart, sondern unter praktischen wie theoretischen Gesichtspunkten erläutert. Ich erwähne hierzu nur einige wenige Stichworte: (1) das Auftreten von Diffusionspotentialen („liquid junction potentials“) und deren Auswirkungen, (2) die Problematik der Referenzelektroden und der Angabe von Potentialnullpunkten mit einer Diskussion der entsprechenden (leider in der einschlägigen Literatur immer noch zu wenig benutzten) IUPAC-Empfehlungen, (3)

Doppelschichteffekte, (4) Solvensdynamik sowie (5) der schädliche ohmsche Spannungsabfall (IR-drop) und seine Vermeidung oder Kompensation.

Der Text ist ausführlich aufbereitet und gut lesbar. Die Literatur ist bis in die jüngste Zeit berücksichtigt, die Abbildungen haben durchweg eine ansprechende Qualität. Die einzelnen Kapitel enthalten in einer Vielzahl von Tabellen numerische Werte über viele Solvens- und Elektrolyteigenschaften. Das Stichwortverzeichnis liefert einen detaillierten Zugang zum Inhalt der 330 Textseiten.

Kosuke Izutsu hat ein wertvolles Informations- und Nachschlagewerk geschaffen, das dem praktisch arbeitenden Elektrochemiker, der sich mit nichtwässrigen Lösungsmitteln beschäftigt, als Referenz bei der täglichen Arbeit dienen wird. Auch die in der Einleitung angesprochene Erwartung, dass das Buch solchen Anwendern von elektrochemischen Methoden, die sich nicht speziell mit Elektrochemie befassen, von Nutzen sein wird, sollte in Erfüllung gehen. Selbst wenn für diese Käufer vielleicht die Interpretationsaspekte etwas zu kurz kommen, liefert es doch ein solides Hintergrundwissen, das für die Analyse elektrochemischer Experimente in nichtwässrigen Systemen unabdingbar ist.

Bernd Speiser

Institut für Organische Chemie
der Universität Tübingen

Electroanalytical Methods – Guide to Experiments and Applications.

Herausgegeben von Fritz Scholz. Springer Verlag, Heidelberg 2002. 331 S., geb. 49.95 €.—ISBN 3-540-42229-3

Elektrochemische Verfahren der qualitativen, vor allem aber der quantitativen Analyse sind in zahlreichen Anwendungen hinsichtlich Nachweisgrenze und Empfindlichkeit kaum zu schlagen. Sie zeichnen sich zudem durch vergleichsweise preiswerte Geräte und bescheidene Betriebskosten aus. Selbst Verfahren, bei denen die Elektrochemie nur eine Hilfestellung leistet, z.B. bei der konduktometrisch oder potentiometrisch

indizierten Titration, zeigen bemerkenswerte Vorzüge. Dennoch scheint die Wertschätzung dieser Methoden über die Kreise der überzeugten Elektrochemiker hinaus dieser Leistungsfähigkeit oft nicht zu entsprechen. Der Versuch, die Vorbehalte zumindest bezüglich der korrekten Verwendung und der optimalen Nutzung auszuräumen und dem potenziellen Nutzer hilfreiche Anleitungen jenseits der Betriebsanweisungen und Benutzerhandbücher anzubieten, verdient daher Beachtung. Das breite und viele Methoden und Prinzipien umfassende Feld von nur einem Autor bearbeiten zu lassen ist sicher ein gewagtes Unterfangen. In diesem Zusammenhang verdient das Buch *Analytical Electrochemistry* von J. Wang (VCH, New York 1994) Erwähnung. Das vorliegende Werk ist von einem Fachmann herausgegeben, der selbst einige Kapitel beigezeichnet hat. Die übrigen Kapitel sind von Wissenschaftlern verfasst, die ebenfalls mit den behandelten Methoden bestens vertraut sind. Unverständlich ist, warum der Begriff „analytisch“ im Buchtitel erscheint. Erwartet der Leser ein Buch, das sich im ursprünglichen Wortsinn analytischen Verfahren widmet, so dürfte er etwas überrascht sein. Auch wird der Begriff wohl etwas überstrapaziert, wenn man damit auch Methoden beschreibt, die zur Lokalisierung oder zum Mechanismus komplizierter Elektrodenreaktionen Aufklärung versprechen. Da der Begriff „analytisch“ in einer Vielzahl von Zeitschriftennamen auftaucht und dort ähnlich begrenzt genau zutrifft, dürfte ein Namensstreit erfolglos bleiben. Den Wunsch nach einem aussagestarken und treffenden Titel macht dies nicht überflüssig.

Das Buch beginnt mit einem Kapitel von Z. Stojek über die elektrische Doppelschicht und ihre Struktur. Der weit gefasste Titel lässt eine lehrbuchartige Einführung erwarten. Diese Erwartung wird allerdings durch die Seitenzahl (6 Seiten) wieder gedämpft. Bei genauer Betrachtung beeindruckt zunächst das elektrische Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Zelle. Ihm folgt eine etwas eklektische Sammlung von Bezügen zwischen Doppelschichtphänomenen (spezifische Adsorption, Ladestrom) und elektrochemischen Themen wie Katalyse, voltammetrische Peaks

oder Nullladungspotential. Dem Überblick über Modelle der Doppelschicht schließt sich ein kurzer Abschnitt über die Dicke der Doppelschicht an, mit dem der Leser wohl kaum etwas anfangen kann. Abschließende Hinweise auf moderne Trends und Entwicklungen konnten beim Rezensenten die Frage nach dem Zweck dieses Kapitels nicht verdrängen. Damit eng verknüpft ist die grundsätzliche Problematik eines Mehrautorenwerkes, das sich zudem praktischen Aspekten zuwendet. Es dürfte für jeden Herausgeber extrem schwierig sein, in einer Gruppe von Autoren ein in Gliederung, Stoffauswahl und Darstellung einheitliches Konzept durchzusetzen. Besonders schwierig wird diese Aufgabe bei einführenden Kapiteln, die oft nicht von der besonderen Expertise des Autors getragen werden. Da das vorliegende Buch offenbar nicht für den mit Elektrochemie noch völlig unvertrauten Neuling geschrieben wurde (sonst hätte man sicher mit einer wohlstrukturierten Übersicht der Methoden beginnen sollen) kann die Kenntnis der elektrochemischen Doppelschicht getrost vorausgesetzt werden.

Im folgenden Kapitel zur Thermodynamik elektrochemischer Reaktionen stellt F. Scholz in übersichtlicher Form Bezüge zwischen elektrochemischen Daten, vor allem Elektrodenpotentialen und Zellspannungen, und thermodynamischen Größen her. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei charakteristischen Werten (z.B. Halbstufenpotentialen) aus elektrochemischen Verfahren gewidmet. Hier werden Fragen beantwortet, die sich mancher Anwender sicher schon oft gestellt hat. Etwas erstaunlich wirkt die Einführung des Themas mit einem cyclischen Voltammogramm: nicht unbedingt typisch für thermodynamische Betrachtungen, der Absicht des Autors aber überzeugend dienlich. Die Kinetik von Elektrodenreaktionen wird im nächsten Beitrag vom G. Inzelt abgehandelt. Neben den Ableitungen der Butler-Volmer-Gleichung wird dem Einfluss des Stofftransportes und, mit erfrischender Klarheit, dem Begriff der Reversibilität bei der elektrochemischen Kinetik Aufmerksamkeit geschenkt.

Der folgende Hauptteil des Buches widmet sich in neun Abschnitten elektrochemischen Methoden oder Metho-