

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 potentio-

metrisch indizierten Titration, zeigen bemerkenswerte Vorteile. 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 potentiellen 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 beigesteuert 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 ge- trost vorausgesetzt werden.

Im folgenden Kapitel zur Thermodynamik elektrochemischer Reaktionen stellt F. Scholz in übersichtlicher Form Beziehungen 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 Stofftransports 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-

denfamilien. Nachdem sich der Leser damit abgefunden hat, dass dieses Buch kein Handbuch der elektrochemischen Analyse ist, wird es ihn kaum überraschen, dass die cyclische Voltammetrie (F. Marken, A. Neudeck, A. M. Bond) einen ersten Platz und breiten Raum einnimmt. Einem kurzen historischen Abriss folgt ein beeindruckendes Beispiel von Verknüpfung chemischer und elektrochemischer Prozesse, zu dessen Aufhellung die cyclische Voltammetrie entscheidende Beiträge geliefert hat. Im Bemühen der Systematisierung von Stoff, Bildern und Gleichungen sind die Autoren aber etwas zu weit gegangen: Auf Seite 52 wird auf nicht vorhandene Reaktionsgleichungen verwiesen. Der neugierige Leser kann diesen Fehler leicht aufklären. Das Lesen eines Buches, in dem Bilder, Text und Gleichungen einem Schema mit so vielen Ordnungsebenen unterworfen sind, wird dadurch leider nicht leichter. Auf Seite 92 holt das Schicksal die Autoren erneut ein: Plötzlich sind die Achsen vertauscht, und die Abbildungsunterschrift verspricht ein Vielfaches von dem, was das Bild zeigt. Die Erläuterung des Bildes ist weniger als fragmentarisch. Dieser Abschnitt zeigt in bunter Mischung praktische Aspekte, methodische Varianten und zahlreiche simulierte Voltammogramme. Leider wird an keiner Stelle auf die numerische Simulation – die heute einen wesentlichen Platz bei dieser Untersuchungsmethode einnimmt – eingegangen. Ebenfalls sucht der Leser Hinweise auf erhältliche Programme, ihre Urheber und Bezugsquellen sowie ihre Vor- und Nachteile vergeblich. Im Literaturverzeichnis hat man den Eindruck, dass der Redaktionsschluss deutlich vor der Jahrhundertwende lag.

Zwei methodische Varianten der Voltammetrie, die Pulsvoltammetrie und die Rechteckvoltammetrie werden von Z. Stojek bzw. M. Lovric in kurzen Abschnitten vorgestellt. Ihr wesentlicher Vorteil, die verbesserte Nachweisgrenze, wird gebührend herausgestellt. Neben Hinweisen auf weitere methodische Varianten wird dem Verhalten adsorbiert Reaktanten besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Anschließend stellt G. Inzelt die Chronocoulometrie kurz vor und

gibt einige praktische Hinweise zu diesem Verfahren. Der elektrochemischen Impedanzmessung, die aus unerfindlichen Gründen als Spektroskopie bezeichnet wird, ist ein bemerkenswert knapper Aufsatz gewidmet. U. Retter und H. Lohse geben einen kurzen Überblick über die Methode und die mit ihrer Hilfe zugänglichen elektrochemischen Daten und beschreiben Wege zur Datenauswertung. Leider ist die Darstellung auf den populären Weg über Ersatzschaltbilder beschränkt; wieder fehlen Hinweise auf erhältliche Programme und ihre Vor- und Nachteile.

Die Spektroelektrochemie im UV/Vis-NIR-Bereich ist Gegenstand des folgenden Beitrags von A. Neudeck, F. Marken und R. G. Compton. Nach einer kurzen Einführung, in der die Notwendigkeit nichtelektrochemischer Daten begründet wird, geben die Autoren eine kurze Methodenübersicht. Die Auswahl der hier besprochenen Methodenfamilie wird nicht begründet, man ahnt sie allenfalls. Nach Überlegungen zu spektroelektrochemischen Messungen in ruhenden und fließenden Lösungen endet die Betrachtung zunächst bei einfachen Messzellen, die seit Jahrzehnten etabliert und beschrieben sind. Die Autoren sind von ihnen so überzeugt, dass sie eine einfache Schnitzzeichnung gleich zweimal (Bild II.6.3 und II.6.4.a) zeigen. Informativ sind einige Beispiele zu Sonderbauformen und zu Flusszellen. Alternative einfache Zellbauformen und Messungen in Reflexion wurden ausführlich und sehr sorgfältig auch andernorts z.B. von Salbeck beschrieben. Zitate hierzu fehlen erstaunlicherweise. Im siebten, von M. Lovric verfassten Abschnitt wird die „Stripping Voltammetry“ behandelt, wobei besonders auf die Voranreicherung durch elektrochemische Abscheidung eingegangen wird.

Mit elektrochemischen Untersuchungen an Feststoffen befassen sich D. A. Fiedler und F. Scholz in ihrem Beitrag, der an Systematik und Übersichtlichkeit ebenso wie an theoretischem wie praktischem Gehalt positiv hervorsticht. Zahlreiche Beispiele und Hinweise auf Kombinationen mit nichtelektrochemischen Methoden runden diesen Abschnitt ab. Die Potentiometrie als sicher exemplarische elektrochemische Analy-

senmethode steht im Aufsatz von H. Kahlert im Mittelpunkt des Interesses, der systematisch wesentliche Aspekte einschließlich heikler Themen erörtert.

Im dritten Teil des Buches werden praktische Aspekte zusammenfassend in den Abschnitten über Arbeitselektroden (S. Komorsky-Lovric), Referenzelektroden (H. Kahlert), Elektrolyte (S. Komorsky-Lovric) und Experimentalaufbauten (Z. Stojek) vorgestellt. Die bunte Mischung aus praktischen Hinweisen, einleuchtenden Zeichnungen und mathematischen Betrachtungen zu Transporteigenschaften wird für viele Praktiker eine willkommene Fundgrube sein. Ein kurzes abschließendes Kapitel gibt einen kurzen historischen Abriss der Beziehung Elektrochemie-Elektroanalytik und listet zahlreiche relevante Bücher, Zeitschriften und Internetadresen auf.

Insgesamt bleibt der Eindruck eines vom Verlag mit großer Sorgfalt hergestellten Buches, in dem vieles, das bereits anderenorts mitunter übersichtlicher, zusammenhängender und besser erklärt worden ist, zusammengetragen und mit nützlichen Hinweisen und Anregungen gemischt wurde. Für den Einsteiger, den angehenden Elektrochemiker oder den praktizierenden Analytiker ist das Buch kaum eine Hilfe, und der Eingeweihte wird überwiegend Bekanntes und wenig aufregend Neues vorfinden. Lediglich in Bezug auf einige in der Literatur bisher eher stiefmütterlich behandelte Methoden und die vielen praxisnahen Hinweise schließt das Buch eine Lücke. Die Bemühung um sorgfältige Stoffgliederung, die sich in einem überaus detaillierten numerischen Gliederungssystem niederschlägt, führt zu einer extremen Stückelung des Stoffs, die den Zugang erschwert. Das ausführliche Sachregister bringt hier allerdings Abhilfe. Meines Erachtens kommt dieses Buch eher als Ergänzung in Betracht, denn der Leser wird vermutlich lieber auf eingeführte Werke wie *Electrochemical Methods* von A. J. Bard und L. R. Faulkner (John Wiley, New York 2001) zugreifen.

Rudolf Holze
Institut für Chemie
der Technischen Universität Chemnitz