



Encyclopedia of Electrochemistry. Vol. 1: Thermodynamics and Electrified Interfaces



Herausgegeben
von Allen J. Bard,
Martin Strat-
mann, Eliezer
Gileadi und
Michael Urbakh.
Wiley-VCH, Wein-
heim 2002. 610 S.,
geb. 349.00 €.–
ISBN 3-527-30393-6

Zusammenhänge zwischen Thermodynamik und Elektrochemie werden den Chemiestudierenden bereits im Grundstudium näher gebracht, wenn die Freie Reaktionsenthalpie als Sonderfall der Freien Enthalpie (Gibbs-Energie) einer Reaktion, die auch in einer elektrochemischen Zelle ablaufen kann, betrachtet wird. Der direkte Zusammenhang zwischen der Zellspannung als in der Regel leicht beobachtbarer experimenteller Größe und ΔG_R wird gerne als Illustration der Vorteile und der Leistungsfähigkeit elektrochemischer Konzepte und Methoden herausgestellt. Naheliegender wird der Zusammenhang zwischen Reaktionsentropie und Temperaturkoeffizient der Zellspannung zur Bekräftigung dieses Anspruches erörtert, vergleichbar einfache andere Methoden zur Bestimmung dieser thermodynamischen Größe sind rar. Etwas später, bei der Behandlung von Mischphasen und der Einführung von Aktivität und Aktivitätskoeffizient wird erneut auf den direkten Bezug zur Elektrochemie verwiesen, wenn unter Erwähnung der Debye-Hückel-Theorie auf die experimentelle Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten durch Messung von Elek-

trodenpotentialen eingegangen wird. Die Messung von Freien Adsorptionsenthalpien für molekulare wie ionische Adsorbate auf Elektroden unter Verwendung meist nur wenig aufwändiger Verfahren der experimentellen Elektrochemie bleibt dagegen eher dem fortgeschrittenen Studenten oder der Wissenschaftlerin im Forschungslabor vorbehalten. Allen genannten Beispielen ist leider gemeinsam, dass ihre zusammenhängende Erörterung in einem (erwünschten) Lehrbuch oder einer Monographie bislang fehlt. Entsprechende Informationen sind meist – wenn überhaupt ausführlich dargestellt – über mehrere Bücher verstreut. Der Titel des nun vorliegenden ersten Bandes der auf insgesamt zehn Bände (mit einem zusätzlichen (11.) Registerband) angelegten Enzyklopädie der Elektrochemie verspricht hier Abhilfe. Die mit der Herausgabe dieses Bandes beauftragten Wissenschaftler E. Gileadi und M. Urbakh (Universität Tel Aviv) sind durch eigene Veröffentlichungen einschließlich zweier Lehrbücher (E. Gileadi et al., *Interfacial Electrochemistry*, Addison-Wesley, Reading, 1975; E. Gileadi, *Electrode Kinetics*, VCH, Weinheim, 1994) bekannt.

Angesichts des Umfangs der gesamten Enzyklopädie ist es sicherlich sinnvoll, zunächst das Konzept der Enzyklopädie durch die Gesamtherausgeber erläutern zu lassen. Leider beschränken sie sich in unnötiger Bescheidenheit auf ein recht knappes Vorwort. Statt eines inhaltlichen Konzeptes, das hier angezeigt gewesen wäre, werden zahlreiche beruhigende Allgemeinplätze zur großen Bedeutung der Elektrochemie aufgezählt und die Feststellung getroffen, dass jeder der zehn Bände ca. zwanzig von Experten verfasste Artikel enthalten wird. Beim skeptischen Betrachter löst diese Ankündigung möglicherweise bereits Sorgen aus. Sicher wird kein Leser ernsthaft erwarten, dass die gesamte Breite der Elektrochemie mit umfassender Tiefe (die weit über gängige Lehrbücher und einfache Nachschlagewerke hinausgeht) von einem Autor bewältigt werden kann, dies hatten bereits vor langer Zeit aus anderem Anlass Diderot und d'Alembert als die ersten Herausgeber der „Encyclopédie“ erkannt. Immerhin liegt aber mit der *Encyclopedia of the*

Electrochemistry of the Elements ein ebenso wichtiges wie erfolgreiches und nach wie vor intensiv genutztes Werk vor, das die Messlatte hoch legt.

Angesichts des Umfangs dieses ersten Bands ist es ausgeschlossen, jeden der vierzehn Beiträge eingehend zu würdigen und zu werten. Trotzdem soll der Versuch unternommen werden, das vorliegende Ergebnis mit dem zugegebenermaßen recht knapp beschriebenen Konzept zu vergleichen und eine wertende Empfehlung zu äußern.

Die einleitenden Beispiele haben bereits wichtige Zusammenhänge, die vor allem aktiv forschenden Elektrochemikern vertraut sein werden, angesprochen. Ein rascher Blick in das mit zehn Seiten erstaunlich knappe Register dämpft die hoch fliegenden Erwartungen – in der wenig übersichtlichen Mischung von Sachwort- und Namensregister sind die oben angesprochenen Begriffe nicht zu finden. Weder Entropie noch Enthalpie oder davon abgeleitete Begriffe tauchen auf, dafür werden zahlreiche Namen aufgelistet, die den meisten Lesern bislang wohl kaum aufgefallen sein dürften. Stichproben ergeben, dass es sich um die Autoren von im Text zitierten Übersichtsartikeln handelt. Dies mag zwar für den so geehrten Autor erfreulich sein, dürfte den Umgang mit der Enzyklopädie aber nicht erleichtern. Selbst in einem reinen Namensregister wäre dies wohl etwas zu viel des Guten. Möglicherweise hätten die Herausgeber ihren Autoren einheitliche Richtlinien für die Herstellung des Registers mit auf den Weg geben sollen. Nachdem das vorliegende Werk nun offenbar nicht die eingangs formulierte Hoffnung erfüllt, soll versucht werden, den inhaltlichen Rahmen zu beschreiben.

Nach einem kurzen, aber gründlichen (und damit dem Anspruch einer Enzyklopädie gerecht werdenden) ersten Kapitel über Elektrodenpotentiale (Petrii und Tsirlina) folgen drei Hauptkapitel, in denen die elektrochemische Doppelschicht (296 Seiten), die spezifische Adsorption (146 Seiten) sowie die Unterpotentialabscheidung (132 Seiten) in zahlreichen Abschnitten von einer Vielzahl von Autoren abgehandelt werden. Thermodynamische Aspekte werden dabei immer wieder gestreift oder in unterschiedlicher Tiefe

behandelt, aber in manchen Abschnitten ist ein Bezug zu diesem Teil des Buchtitels nicht erkennbar: z.B. im an sich gelungenen Beitrag von R. Adzic über Elektrokatalyse an durch Unterpotentialabscheidung von Fremdmetalatomen modifizierten Metallelektroden. Sicher wird man diese drei Hauptkapitel vorzugsweise dem zweiten Teil des Buchtitels zurechnen müssen. Das erste Hauptkapitel (A. A. Kornyshev, E. Spohr und M. A. Vorotyntsev) beginnt mit einer allgemeinen, stark theoriebetonten Darstellung elektrochemischer Phasengrenzen. Ausgehend von der Thermodynamik von Phasengrenzen unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes werden die bekannten Modelle der Doppelschicht vorgestellt und im Licht experimenteller Daten bewertet. Dabei werden auch Begriffe wie Zeta-Potential oder Strömungspotential (die der Leser wiederum vergeblich im Register sucht) behandelt. Detailprobleme wie der Einfluss von Oberflächeninhomogenitäten oder der molekularen Struktur jeglicher Elektrolytlösung auf das tatsächliche Verhalten einer zunächst als schlichter Kondensator modellierten Doppelschicht werden betrachtet. Hier werden naturgemäß zahlreiche Modellrechnungen mit berücksichtigt, die im folgenden Abschnitt (W. Schmickler) mit den zugrunde liegenden Theorien und den darauf beruhenden Modellierungsverfahren umfassender vorgestellt werden. Nach einem kurzen Abschnitt über die elektrochemische Doppelschicht zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten (Volkov und Markin) geht Lust in einem längeren Abschnitt auf die elektrochemische Doppelschicht zwischen Elektrolytlösungen und poly- wie einkristallinen Elektroden ein. Im Unterschied zum einleitenden Abschnitt von Kornyshev et al. liegt der Schwerpunkt mehr auf experimentellen Befunden mit anderen Metallen als Quecksilber. Entsprechend dem Arbeitsschwerpunkt des Autors stehen zunächst Cadmium, Zink und Bismut im Mittelpunkt; im folgenden Datenüberblick werden einige gut untersuchte Metalle (wie Silber, Kupfer, Gold, Blei, Zinn) hinzugenommen. Abschließend werden allgemeine Zusammenhänge zwischen dem Nullladungspotential und anderen Materialeigenschaften erörtert. Die Adsorption

organischer Moleküle wird mit wenigen Zeilen berücksichtigt. Am Beispiel homologer aliphatischer primärer Alkohole und von Cyclohexanol wird anhand der Veränderung der Freien Adsorptionseenthalpie, der Kettenlänge und typischer Doppelschichtparameter die Hydrophilie der Metalle betrachtet. In einem Abschnitt über die Untersuchung der „Electric Double Layer“ mit dem Rasterkraftmikroskop (Butt) werden eingehend experimentelle Details dieser Methode zur Messung von Oberflächenkräften dargestellt. Der Zusammenhang mit den übrigen Abschnitten hat sich dem Rezensenten leider nicht erschlossen; dies gilt noch mehr für den folgenden Abschnitt (Riess), in dem, laut der lakonisch knappen Zusammenfassung, Ähnlichkeiten und Unterschiede der Flüssigphasen- und Festphasenelektrochemie erörtert werden. Aus Zellgeometrie, Ladungstransport und Strom-Spannungs-Kurven wird eine bunte Mischung verfertigt, von deren Notwendigkeit an dieser Stelle der Leser nicht sofort überzeugt sein dürfte. Polyelektrolyte (Netz und Andelman) sind das Thema des letzten Abschnitts in diesem Kapitel. Der allgemeinen Bedeutung entsprechend fällt er etwas länger aus. Die einleitenden Darstellungen zu Polymerketten in Lösungen und zu Polyelektrolytlösungen sind vor allem für Nichtexperten eine gelungene Einführung, die zum Verständnis der folgenden Beispiele (Adsorption einer Polyelektrolytkette, Adsorption aus verdünnter Lösung, Polyelektrolytbürsten) viel beiträgt.

Da die Gesamtherausgeber ein Konzept dieser Enzyklopädie – über einen vor allem quantitativen Anspruch hinaus – nicht vorstellen, bleibt weiterhin die Frage nach den Randbedingungen offen, in denen sich die Autoren der Teilbeiträge bewegen durften. Es entsteht der Eindruck, dass namhafte Fachleute gebeten wurden, weitgehend nach eigenem Gusto Übersichtsbeiträge zu Teilaspekten vor allem des Themas „Elektrochemische Doppelschicht“ beizusteuern. Der Abschnitt „Specific Adsorption“ verdeutlicht dies: Damaskin und Petrii beschäftigen sich vor allem mit der Adsorption von Anionen, die auf die Lage des Nullladungspotentials Einfluss hat. Horányi beschreibt in „State of Art: Present Knowledge and

Understanding“, beginnend mit einem historischen Rückblick und nach Betrachtungen zur Unterpotentialabscheidung und einigen Bemerkungen zum Streit über Elektrosorptionswertigkeit und partiellen Ladungstransfer, experimentelle Methoden zur Untersuchung der spezifischen Adsorption in recht selektiver Auswahl und unter offenbar persönlichen Wertungsgesichtspunkten. Einleitende Bemerkungen zu damit untersuch- und messbaren Aspekten der Adsorption (Art und Stärke der Adsorbat-Elektroden-Wechselwirkung, Adsorbatstruktur, thermodynamische Daten, Potentialabhängigkeit dieser Angaben) fehlen. Es überrascht daher kaum, wenn die folgende Methodenaufzählung über große Teile sich in Allgemeinplätzen erschöpft. Die „illustrierenden Beispiele“ sind knapp, dafür häufen sich Verweise auf das unten zitierte Sammelwerk *Interfacial Electrochemistry*. Diesem Abschnitt folgt ein an Umfang mehrfach längerer Beitrag zu Phasenübergängen in Adsorbatschichten (Wandlowski). Bei allem Respekt vor dem wissenschaftlichen Reiz, den dieses Phänomen und seine Untersuchung beanspruchen, ist dies schlicht unproportional.

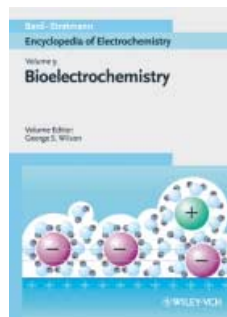
Unabhängig von der grundsätzlichen Frage, ob das Thema Unterpotentialabscheidung in einem separaten Kapitel und im gegebenen Umfang behandelt werden sollte, erfüllt der erste Abschnitt des letzten Kapitels (Ye und Uosaki) die Erwartungen an eine Enzyklopädie am besten; der Messlatte *Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements* kommt man hier am nächsten. Alle Edelmetalle werden in zahlreichen Substrat/Belegungskombinationen abgehandelt, eine Übersicht in Tabellenform hätte eine weitere Hilfe bedeutet. In ihrem Eifer sind den Autoren hier leider vermeidbare Schreibfehler unterlaufen (Seite 472: Vomer-Weber). Die Übersicht zum Einsatz von Edelmetallen in der Schmuckherstellung, der Glas- und der Elektronikindustrie ist sicher ebenso entbehrlich, wie der Hinweis „platinum is widely used as catalyst for automobiles“ unfreiwillig erheiternd wirkt. Der nun gewiss von vielen Lesern erwartete Abschnitt über weitere Metalle fehlt leider. Stattdessen folgt ein sehr gelungener Abschnitt

über die Herstellung von Verbindungshalbleitern durch elektrochemische Abscheidung (Stickney et al.). Er stellt in eindrucksvoller Breite Methoden, Ergebnisse und Anwendungspotentiale vor. In einer etwas längeren Fassung ist dieser Beitrag unter dem Namen des Seniorautors allein, dafür aber mit erstaunlichen Identitäten bei Bild- und Textmaterial als Kapitel in Band 7 von *Advances in Electrochemical Science and Engineering* erschienen. Den Abschluss bildet der bereits genannte Beitrag von Adzic zur Elektrokatalyse von upd-Schichten. Es wäre bestimmt vorteilhafter gewesen, dieses Kapitel in einem Band über Metallabscheidung (geplanter Band 5) oder Elektrokatalyse (derzeit aus dem Veröffentlichungsplan nicht ersichtlich, hoffentlich aber dennoch berücksichtigt) aufzunehmen.

Die Antwort auf die Frage nach dem Leserkreis fällt schwer. Der Umfang des Stoffs schließt die Empfehlung für einen Studierenden aus, auch ein mitten in der Forschung stehender Leser wird sich kaum zum Kauf entschließen, zumal der Gedanke an das Gesamtwerk die Kaufentscheidung für nur einen Band bremst. Auch Bibliotheken werden sich angesichts des umfangreichen Gesamtwerkes bei der derzeitigen finanziellen Lage an vielen Hochschulen schwer tun. Leichter wird die Entscheidung für ein einbändiges Werk wie *Interfacial Electrochemistry* (Hrsg.: A. Wieckowski, Marcel Dekker, New York, 1999) fallen, das bei natürlich enger begrenztem Umfang eine vergleichbare thematische Breite des Überblicks zur aktuellen Elektrochemie bietet. Als Ausgangspunkt einer neu einzurichtenden Bibliothek einer elektrochemischen Arbeitsgruppe, die nicht auf den in den letzten Jahren angesammelten Fundus von Büchern und Sammelwerken vergleichbarer Ausrichtung zurückgreifen kann, wird allerdings an dieser Enzyklopädie kein Weg vorbeiführen. Es wäre schön, wenn das enzyklopädische Konzept bei den noch nicht fertig gestellten Teilbänden erfolgreicher umgesetzt würde.

Rudolf Holze
Institut für Chemie
Technische Universität Chemnitz

Encyclopedia of Electrochemistry. Vol. 9: Bioelectrochemistry



Herausgegeben
von Allen J. Bard,
Martin Stratmann
und George S.
Wilson. Wiley-
VCH, Weinheim
2002. 662 S., geb.
349.00 €.—ISBN
3-527-30401-0

Eine elfbändige Enzyklopädie über Elektrochemie nimmt für sich in Anspruch, den aktuellen Stand der Technik und Forschung kompetent und auch für fachfremde Wissenschaftler verständlich darzustellen, wobei man sicher auch eine Dauerhaftigkeit für zumindest die nahe Zukunft erwarten darf. Wohl aufgrund der Breite des Gebietes und des geplanten Volumens der Serie haben sich die Reihenherausgeber Bard und Stratmann zu einer weitgehenden Arbeitsteilung entschlossen. Sie konnten als Herausgeber der einzelnen Bände anerkannte Experten, die das in dem Band betrachtete Teilgebiet der Elektrochemie mit hoher Kompetenz überschauen, und insbesondere auch Wissenschaftler verpflichten, die in den Kapiteln über spezielle Themen aktuelles Wissen vermitteln können.

Diese Aufteilung hat allerdings zur Folge, dass die einzelnen Kapitel der Bände heterogen und sowohl hinsichtlich der Qualität als auch der Wahl der Schwerpunkte nur schwer vergleichbar sind. Dennoch scheint mir dieser Ansatz der einzig mögliche zu sein, um komplexe Themenbereiche mit hoher Kompetenz und Aktualität zu behandeln.

George Wilson ist es gelungen, ausgezeichnete Autoren für die Kapitel seines Bandes zu gewinnen, allerdings wurde nicht versucht, die einzelnen Beiträge zu gruppieren. Nach einem einleitenden, sehr kurzen Kapitel über den historischen Hintergrund der „Bioelektrochemie“ behandelt F. A. Armstrong äußerst kompetent die Voltammetrie an Redoxproteinen, wobei er ausgehend von einfachen Systemen gelöster Redoxproteine und den damit verbundenen Problemen des Elektronentransfers an unterschiedlichen Elektroden-

oberflächen über Protein-modifizierte Elektroden zu speziellen Eigenschaften unterschiedlicher prosthetischer Gruppen gelangt. Insbesondere die letzten Abschnitte zu gekoppelten Elektronentransferprozessen und zur Katalyse sind höchst aktuell.

J. Cooper beschäftigt sich im 2. Kapitel mit der Elektrochemie an einzelnen Zellen, wobei er einen deutlichen Schwerpunkt im Bereich der durch Lithographie und „Micromachining“ hergestellten Mikrostrukturen und der sogenannten „Self-Referencing Microelectrodes“ setzt. Messungen mit exakt positionierten Mikrosensoren oder neue Experimente mit Rastermikroskopietechniken, insbesondere SECM, werden eher am Rande behandelt.

C. Ziegler erläutert in Kapitel 3 in einem kurzen einleitenden Abschnitt die biochemischen Grundlagen der elektrischen Reizleitung bei Nervenzellen, sodass der Übergang zu artifiziellen Neuronenkulturen einfach gelingt. An wenigen Beispielen werden prinzipielle Probleme komplexer Netzwerke aufgezeigt und mögliche Anwendungen beschrieben. Leider beschränkt sich die Autorin weitgehend auf die Darstellung eigener Arbeiten, sodass neuere Arbeiten zu Multielektrodenarrays und zur Auskopplung von Informationen aus Zellverbänden keine Beachtung finden.

Schon der Umfang des folgenden Kapitels von L. Gorton und E. Dominguez unterscheidet sich von den vorhergehenden. Die Autoren hatten es sich zur Aufgabe gemacht, das derzeitige Wissen über die Elektrochemie von NAD^+/NADH umfassend darzustellen. Mit mehr als 450 Zitaten und einer sehr kompetenten Behandlung des Themas, insbesondere auch im Hinblick auf die Verwendung NAD^+ -abhängiger Dehydrogenasen in amperometrischen Biosensoren, ist das Kapitel als ausgezeichnet gelungen zu bezeichnen.

Elektrochemische Immunassays werden in Kapitel 5 von A. Wijayawardhana, H. B. Halsall und W. R. Heinemann gut verständlich beschrieben. Die Tabelle unterschiedlicher Immunassays mit elektrochemischer Detektion erlaubt einen schnellen Überblick über den Stand der Technik. Auch wenn elektrochemische Immunsensoren kurz beschrieben werden, fehlen doch am Ende einige neue Entwicklungen im