

BESPRECHUNGEN

Specific Energies of Galvanic Reactions and Related Thermodynamic Data. Von J. G. GIBSON und J. L. SUDWORT, Chapman and Hall, London 1973, 820 S.; Preis £ 10,—.

Aus den Literaturwerten für die freie Standardbildungsenthalpie G_{298}° wurden die Zellspannungen, deren Temperaturkoeffizienten und die theoretischen spezifischen Energien einer Vielzahl von anorganischen galvanischen Reaktionen berechnet. Diese Daten und die Werte der Standardbildungsenthalpien und -entropien sind, geordnet nach Oxiden, Fluoriden, Chloriden, Bromiden und Jodiden, tabellarisch erfaßt. Berücksichtigt wurden sowohl Elementarreaktionen wie $\text{Ti} + 2\text{F}_2 \rightarrow \text{TiF}_4$ als auch Austauschreaktionen wie $2\text{Li} + \text{TiF}_4 \rightarrow 2\text{LiF} + \text{TiF}_2$. In die Tabellen wurden die möglichen Phasenübergänge und deren Umwandlungstemperaturen mit aufgenommen.

Da die Rechnungen mit einem Digitalcomputer ausgeführt wurden und die Ergebnisse durch Photodruck reproduziert wurden, dürften Umdruckfehler weitgehend vermieden worden sein. Die Tabellen sind sehr übersichtlich angelegt und nach Elementen und nach Reaktionstypen geordnet. Für jede Reaktion werden ausreichend Literaturzitate der den Berechnungen zugrunde liegenden Werte angegeben. Die Daten der annähernd 50000 hypothetischen galvanischen Reaktionen der über 500 anorganischen Verbindungen sind für Untersuchungen von Energieumwandlungen und besonders für die Berechnung von neuen Batteriesystemen von Nutzen. G. GAUGLITZ, Tübingen.

Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids. Von H. G. DRICKAMER and C. W. FRANK, Chapman & Hall, London 1973, X, 220 S. m. zahlrn. Abbn., Preis £ 5,00.

Der Titel dieses Buches ist für den Unbefangenen irreleitend. Man erwartet, den Einfluß hohen Drucks auf die UV-Spektren behandelt zu sehen und muß sich an die Verwendung des Ausdrucks „electronic transition“ in neuer Definition gewöhnen.

„Electronic transition“ verwenden die Autoren zur Beschreibung eines Vorgangs, bei dem Festkörper unter hohem Druck ihre Elektronenstruktur so ändern, daß der Zustand, der bei Normaldruck der Grundzustand ist, bei höherem Druck energetisch über einem anderen Zustand liegt, der nun als Grundzustand bezeichnet werden muß. „Electronic transition“ ist also der Übergang in einen neuen Grundzustand bei hohem Druck.

Die Wirkung hoher Drucke auf Festkörper besteht in der Verringerung der inter- und intramolekularen Abstände. Dies führt zu einer erhöhten Überlappung der Orbitale benachbarter Moleküle oder Atome. Da Orbitale verschiedene räumliche

Ausdehnung, Form oder Kompressibilität haben können, führt eine Druckerhöhung zu relativen Verschiebungen auf der Energieskala. Bei Festkörpern werden die Schwerpunkte der Bänder gegeneinander verschoben.

Das vorliegende Werk entwickelt nach einer Einleitung eine Theorie der Druckverschiebung von Potentialkurven von elektronischen Zuständen auf der Energie- und einer Abstandsskala. Unter Benutzung der „non-crossing rule“ wird die Möglichkeit des Absinkens eines bei großem Abstandsparameter als Anregungszustand zu bezeichnenden Elektronenzustands mit steigendem Druck geprüft und das Modell an Meßergebnissen erprobt. Optische (senkrechte) und thermische Übergänge werden diskutiert.

Nach einem kurzen Kapitel über die Technik der Messungen bei hohen Drucken werden Verschiebungen von Energieniveaus von Übergangsmetallkomplexen, Farbzentren, organischen Molekülkristallen, Charge-transfer-Komplexen sowie von Absorptionskanten von halbleitenden oder isolierenden Kristallen an Hand von publizierten Daten behandelt.

Echte „electronic transitions“ behandelt ein Kapitel über Metall- und Isolator-Metall-Umwandlungen bei hohem Druck. In der Mössbauerspektroskopie hat man eine besonders geeignete Sonde zur Untersuchung der Spin- und Valenzzustände des Eisens zur Verfügung. Umwandlungen von high-spin in low-spin-Zuständen in einfachen anorganischen Mischkristallen und von low-spin in high-spin-Verbindungen in organischen Eisenkomplexen ist ein eigenes Kapitel gewidmet.

Ändert sich bei diesen Eisenverbindungen zwar der Spinzustand, nicht aber die Wertigkeit, so ist, wieder mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie, eine Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} in einer Reihe von organischen Eisenkomplexen zu beobachten. Dabei wird ein Elektron von einem nichtbindenden Ligan-denorbital auf die $d\pi$ -Orbitale des Zentralions übertragen. Diese „electronic transition“ ist praktisch reversibel.

Im letzten Kapitel des Buchs gehen die Verfasser noch kurz auf irreversible Vorgänge in Festkörpern aromatischer Moleküle und von Charge-transfer-Komplexen ein. Diese Vorgänge werden als chemische Reaktionen, meist Polymerisationen, gedeutet.

Die Autoren verzichten ausdrücklich darauf, ein Buch über Physik und Chemie bei hohen Drucken zu schreiben. Sie konzentrieren sich besonders auf die chemischen Aspekte eines bei hohen Drucken modifizierten Grundzustands. In dieser Hinsicht dürfte das Buch einen ziemlich vollständigen Überblick geben, was wohl damit zusammenhängt, daß nur wenige Gruppen auf diesem Gebiet arbeiten, wie eine Durchsicht der Literaturverzeichnisse erkennen läßt. H. RAU, Stuttgart.