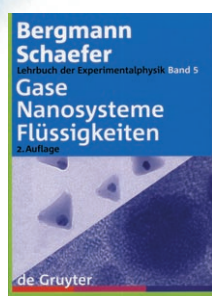




Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten



Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 5. Herausgegeben von Karl Kleiner-manns. de Gruyter 2005. 1105 S., geb., 88.00 €.—ISBN 3-11-017484-7

Als ich in den sechziger Jahren Physik studierte, war der Bergmann-Schaefer ein unter Studenten recht populäres Lehrbuch, da dort komplizierte Sachverhalte meist anschaulich und verständlich beschrieben wurden. Der Bergmann-Schaefer umfasste damals drei Bände: Mechanik, Akustik, Wärmelehre (Band I), Elektrizitätslehre (Band II) sowie Optik und Atomphysik (Band III). Die erste Auflage des ersten Bandes entstand bereits vor oder während des Zweiten Weltkrieges. In einer Besprechung im Journal *Atomenergie* konnte man z.B. lesen, dass „... der mathematische Formalismus weitgehend vermieden, aber der sachliche Gehalt der physikalischen Theorien in ausgezeichneter Weise dargestellt wird.“ Etwas hausbacken und altmodisch empfanden wir den Bergmann-Schaefer aber schon. Spürte man doch mit der Installation der ersten Rechenanlagen in den neu etablierten Rechenzentren bereits die sich anbahnenden Umwälzungen des digitalen Zeitalters, während im Bergmann-Schaefer noch die Schaltung zweier Morseapparate für Wechselverkehr abgebildet war. Außerdem empfahlen jüngere Professoren neue Lehrbücher aus den USA, z.B. die *Feynman Lectures on Physics* oder die

Berkeley Physics Courses, in denen man vergleichsweise spielerisch und elegant an die aktuellen Probleme der Naturwissenschaften herangeführt wurde.

Im Laufe der Jahre hat sich der Charakter des Bergmann-Schaefer grundlegend verändert. Inzwischen liegt das Lehrbuch in acht Bänden vor, und die behandelten Gebiete erstrecken sich von den Disziplinen Mechanik, Elektromagnetismus und Optik über Festkörper bis zum Themenbereich *Sterne und Weltraum*, dem Titel des 8. und vorerst letzten Bandes. Damit liegt eine ausgesprochen moderne naturwissenschaftliche Buchreihe vor – ob sie noch als Lehrbuchreihe der Physik eingestuft werden kann, ist eine andere Frage, die weiter unten nochmals aufgegriffen wird. Für die einzelnen Bände zeichnet ab dem 2. Band ein Herausgeber verantwortlich, die einzelnen Kapitel sind von Autoren oder Autorentams verfasst. Der Tradition entsprechend ist der Bergmann-Schaefer auf Deutsch geschrieben, durchweg von Autoren, die an Institutionen im deutschsprachigen Raum tätig sind.

Der hier zu besprechende Band 5 mit dem Titel *Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten* wird von Karl Kleiner-manns herausgegeben. Er liegt in der 2. Auflage vor, die erste von 1992 trug den Titel *Vielteilchensysteme* (Herausgeber Karl Raith). Die Zahl der Kapitel blieb mit zehn gleich (bei allerdings leicht geänderter Themenauswahl), der Umfang ist von gut 700 auf jetzt über 1000 Seiten angewachsen. Folgende Kapitel sind enthalten: Gase und Molekularstrahlen (S. Hess, M. Faubel), Niedertemperaturplasmen (J. Uhlenbusch), Verbrennung (U. Riedel, C. Schulz, J. Warnatz, J. Wolfrum), Einfache und disperse Flüssigkeiten (S. Hess, M. Kröger P. Fischer), Superflüssigkeiten (K. Lüders), Elektroden, Elektrodenprozesse und Elektrochemie (H.-H. Strehblow), Flüssigkristalle (G. Hauck, G. Heppke), Makromolekulare und supermolekulare Systeme (T. Dorfmueller), Cluster (H. Haberland, K. Kleiner-manns, F. Träger), Aufbau, Funktion und Diagnostik biogener Moleküle (H. Grubmueller, S. Seeger, H. Tschesche).

Es wird also ein weiter Bogen gespannt von Gasen und der Erzeugung tiefer und tiefster Temperaturen über aggregierte Systeme in der Gasphase

und an Oberflächen und Flüssigkristallen bis zu Flüssigkeiten und biologischen Systemen. Die Stoffauswahl reicht damit von eher physikalischen Fragestellungen (Bose-Einstein-Kondensation, Superfluidität) bis zur Faltung von Proteinen oder der Hybridisierung von DNA-Strängen. Die einzelnen Kapitel sind von bestens ausgewiesenen Experten verfasst.

Im 1. Kapitel werden ideale und reale Gase und damit zusammenhängend die zwischenmolekulare Wechselwirkung klassisch und quantenmechanisch behandelt. Weitere Punkte sind Geschwindigkeitsverteilungen im Gleichgewicht und Nichtgleichgewicht, Schallgeschwindigkeit, Transportvorgänge und Viskosität. Im Abschnitt über Molekularstrahlen wird neben der Abkühlung durch Düsenstrahlexpansion auch auf die Laserkühlung von Atomen zur Erzeugung tiefster Temperaturen (bis in den Bereich nK) eingegangen. Ein Verfahren, das bekanntlich zur Realisierung der Bose-Einstein-Kondensation in magnetischen Fallen geführt hat.

Das 2. Kapitel gibt eine sehr gute Einführung in Niedertemperaturplasmen. Darunter werden alle gebräuchlichen Plasmen aus Grundlagenforschung und Anwendung verstanden. Nicht behandelt werden die magnetisch eingeschlossenen Hochtemperaturplasmen, die bei der Kernfusion Anwendung finden. Das Kapitel umfasst die Beschreibung mikroskopischer (Stoßprozesse, individuelle Teilchendynamik) und makroskopischer Erscheinungen (Teilchendichten, Transportgleichungen) im Plasma. Es werden kontinuierliche und zeitabhängige Plasmen behandelt, ein weiterer Abschnitt widmet sich den modernen Diagnoseverfahren von Niedertemperaturplasmen.

Verbrennungsvorgänge sind das Thema des 3. Kapitels. Der Bogen wird gespannt von der Charakterisierung der Bunsenbrennerflamme über die mathematische Formulierung reaktiver Strömungen in Flammen bis zur Laserspektroskopie und weiteren Methoden zur Diagnostik von Verbrennungsprozessen. Der letzte Abschnitt behandelt die motorische Verbrennung. Dabei wird auf den Otto-, Diesel-, und HCCI(homogeneous charge compression ignition)-Motor eingegangen. Bei letzterem

soll das benzinähnliche Kraftstoff-Luft-Gemisch (ähnlich wie beim Dieselmotor) durch hohe Kompression selbst zum Zünden gebracht werden. Obwohl ein sehr vielversprechendes neues Konzept, wird nicht weiter erwähnt, wie weit ein solcher HCCI-Antrieb noch vom praktischen Einsatz entfernt ist.

Die Eigenschaften von Flüssigkeiten sowie deren Abgrenzung gegen Gase einerseits und Festkörper andererseits sind Gegenstand des 4. Kapitels. Auf diesem Feld hat sich offenbar viel durch das Zusammenwirken von Experiment, Theorie und Simulation bewegt. Etwas gewundert habe ich mich über die Feststellung: „... deshalb ist es müßig eine allgemeingültige Definition des Begriffes ‚flüssig‘ zu suchen.“ Diese Frage wurde ja beim Schmelzen atomarer und molekularer Cluster (im Molekularstrahl) in der Vergangenheit ausgiebig diskutiert, mit dem Ergebnis einer brauchbaren Definition, ab wann ein solches System als flüssig zu charakterisieren ist. Aber möglicherweise ist dieses Konzept nicht ohne Weiteres auf disperse und komplexe Flüssigkeiten übertragbar. Weiter angesprochen werden Rheologie (Viskosität, Elastizität), Phasendiagramme und kritische Phänomene.

Thema von Kapitel 5 ist das Phänomen der Superflüssigkeit, d.h. die Eigenschaft von flüssigem Helium, unterhalb 2.1 K jegliche innere Reibung (Viskosität) zu verlieren – eine makroskopische Erscheinungsform von Quantenphänomenen. Die Superfluidität macht es z.B. möglich, bei Molekülen, die in He-Tröpfchen im Molekularstrahl eingebettet sind, Rotationsspektren bei tiefen Temperaturen aufzunehmen (worauf allerdings in diesem Kapitel nicht speziell eingegangen wird). Anders als bei der Supraleitung (H. Kammerlingh Onnes, 1911) kann die Entdeckung der Superfluidität nicht eindeutig zugeordnet werden (u. a. P. R. Kapitza, 1937). Neben ^4He wird auch superfluides ^3He behandelt, das (als Fermion) Ähnlichkeiten mit dem Elektronengas in einem Metall zeigt.

In Kapitel 6 werden zunächst einige Grundlagen der Elektrochemie dargestellt (Nernstsche Gleichung, Struktur der Doppelschicht etc.) und dann auf neuere oberflächenspezifische Messmethoden zur Untersuchung der Doppel-

schichtstruktur eingegangen (XPS, Synchrotronstrahlung) sowie, damit zusammenhängend, auf Probleme beim Transfer der Doppelschicht aus dem Elektrolyt in das UHV. Weitere Themen sind die In-situ-Rastertunnelmikroskopie und Anwendungen wie elektrochemische Solarzellen, Korrosion, Nanostrukturierung, Batterien und Brennstoffzellen sowie die Bioelektrochemie.

Flüssigkristallinität, der bemerkenswerte Zustand zwischen Festkörper und Flüssigkeit (zuweilen als der 4. Zustand der Materie bezeichnet), ist Thema von Kapitel 7. Es werden die Eigenschaften (geometrisch, elastisch, optisch, elektrisch) der nematischen, cholesterischen und smektischen Phasen behandelt, mit einem weiteren Abschnitt zum Thema elektrooptische Effekte. Letztere kommen bei der Ansteuerung jeder Art von Flachbildschirmen zum Einsatz. Bei der Informationsdarstellung haben Anordnungen mit Flüssigkristallen bekanntlich weitgehend die Kathodenstrahlröhre abgelöst.

Kapitel 8 befasst sich mit der Physik und Chemie der Polymere. Nach einem historischen Überblick werden die verschiedenen Polymerisationsreaktionen charakterisiert und danach die räumliche Struktur und der Aufbau biologischer Makromoleküle (Proteine) behandelt. Man findet weitere Abschnitte über elektrisch leitende Polymere, Elastomere, Gläser (polymere, anorganische und metallische) sowie Gele und Kolloide.

Kapitel 9 trägt den lapidaren Titel „Cluster“. In der Einführung weisen die Autoren darauf hin, was alles unter diesem Begriff verstanden werden kann (Strukturen im Atomkern, Sterncluster oder musikalische Cluster, von den sich formierenden Exzellenzclustern in der deutschen Forschungslandschaft ganz zu schweigen). Die Autoren machen sich dann wohl die Definition aus dem *Concise Oxford Dictionary* zu eigen, wo als Cluster „a group of similar things“ definiert wird. In diesem Sinne werden zunächst die Erzeugung und Eigenschaften (atomarer und molekularer) Cluster in der Gasphase behandelt. Dazu gehört die Änderung der Eigenschaften mit der Größe, die Entwicklung von Bandstrukturen, Eigenschaften ionischer Cluster sowie die raffinierten Methoden und Techniken, um

all dies zu untersuchen. Weiter behandelt werden die Deponierung größenselektierter Cluster aus der Gasphase auf Oberflächen und Cluster in Flüssigkeiten (Goldnanopartikel). Am Schluss wird noch auf mögliche Anwendungen in der Sensorik, Katalyse und Nanophotonik eingegangen.

Kapitel 10 schließlich behandelt Aufbau, Funktion und Diagnostik biologischer Moleküle. Behandelt werden primäre, sekundäre und tertiäre Strukturen von Nucleinsäuren und Proteinen und das Prinzip biologischer Erkennung. Es schließen sich Abschnitte an über Fluoreszenzmessungen, DNA-Hybridisierung und -Sequenzierung sowie kraftmikroskopische Experimente an einzelnen Biomolekülen (welche Kräfte sind erforderlich, um Proteine oder DNA-Stränge zu entfalten?) und ein Abschnitt über die Computersimulation der Dynamik von Biomolekülen.

Der vorliegende Band 5 des Bergmann-Schaefer ist ein spannender Ausflug in sehr unterschiedliche und aktuelle Bereiche der naturwissenschaftlichen Forschung und kann als Abbild der gegenwärtigen Forschungsaktivitäten im Bereich der physikalischen Chemie mit den angrenzenden Disziplinen angesehen werden. Das Buch macht inhaltlich und optisch einen sehr ansprechenden Eindruck. Kann man nun diesen Band (bzw. die ganze Reihe) noch als Lehrbuch der Physik bezeichnen?

Von einem Lehrbuch im klassischen Sinne erwartet man die homogene und aufbauende Darstellung eines Gebietes möglichst entlang eines roten Fadens, zuweilen mit Hinweisen auf ähnliche Probleme bei kommenden oder vorherigen Kapiteln. Das ist im vorliegenden Band natürlich nicht der Fall und bei der vorhandenen Struktur auch kaum möglich. Zum Beispiel werden zwischenmolekulare Wechselwirkungen, Viskosität oder Transportvorgänge in den verschiedenen Kapiteln von den verschiedenen Autoren im Hinblick auf das jeweilige System getrennt dargestellt, ohne dass diese Phänomene (wie in einem klassischen Lehrbuch) irgendwo übergeordnet behandelt werden (wie z.B. ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Viskosität bei Gasen und Flüssigkeiten). Andererseits findet man Redundanzen wie bei der Erzeugung

von Molekularstrahlen durch adiabatische Expansion in Kapitel 1 und 9 oder das mehrfache Erscheinen des Lennard-Jones-Potentials (immerhin bei Verwendung der gleichen Symbole) bei der zwischenmolekularen Wechselwirkung. Um dies zu vermeiden, hätte ein sehr aufwändiges Koordinationsverfahren des Herausgebers mit den einzelnen Autoren angewendet werden müssen. Aber manchmal kann die Darstellung eines bestimmten Sachverhaltes durch verschiedene Autoren ja auch sehr hilfreich sein.

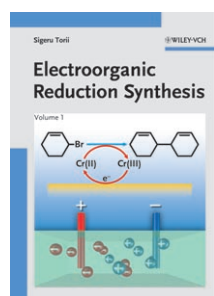
Fazit: ein sehr ansprechender und interessanter Band über eine Reihe moderner Themen im Umfeld der physikalischen Chemie, von ausgewiesenen Fachleuten in zehn Kapiteln dargestellt. Eher als Handbuch oder (neudeutsch) Topic zu charakterisieren denn als Lehrbuch.

Eugen Illenberger

Institut für Chemie und Biochemie
Physikalische und Theoretische Chemie
Freie Universität Berlin

DOI: 10.1002/ange.200585401

Electroorganic Reduction Synthesis



2 Bde. Von Sigeru Torii. Wiley-VCH, Weinheim 2006. 830 S., geb., 299.00 €.—ISBN 3-527-31539-X

Die organische Elektrosynthese macht ein breites Spektrum an C-C-Verknüpfungen und Funktionsgruppenumwandlungen zugänglich. Dies geschieht bei Raumtemperatur und Normaldruck mit einem billigen Reagens, das keine Endprodukte als Abfall erzeugt. Die Umwandlungen verlaufen potentialselektiv, sparen Reaktionsschritte durch „Redox-Umpolung“ und sind im Maßstab leicht zu vergrößern.

S. Torii hat über Jahrzehnte wichtige Elektrosynthesen entwickelt, und 1985 erschien seine bedeutende Monographie über Elektrosynthesen an der Anode. Dem folgt jetzt ein zweites Werk, das in zwei Bänden und 13 Kapiteln die Reaktionen an der Kathode umfassend beschreibt.

Das 1. Kapitel zeigt in allgemeiner Form die Möglichkeiten kathodischer Umwandlungen auf, die durch ausgewählte Beispiele illustriert werden. Der Einfluss von Lösungsmitteln und Leitsalz, Elektrodenmaterial und anderen Bedingungen auf die Produktselektivität wird diskutiert.

Das 2. Kapitel behandelt die wichtige Reduktion der Carbonylgruppe. Es beginnt mit einer umfassenden Tabelle über die Reduktion von Kohlendioxid zu Produkten von Formaldehyd bis Ethylen. Die Reduktion von Aldehyden und Ketonen zu Alkoholen sowie inter- und intramolekulare Hydrodimerisierungen werden mit einer großen Zahl von Beispielen vorgestellt. Dem folgen Carboxylierungen sowie intramolekulare Cyclisierungen mit Alkenen, Nitrilen, Enonen, Alkinen und Allenen. Für Carbonsäuren, Ester, Amide und Anhydride werden kathodische Hydrierungen, Dimerisierungen und die Verknüpfung mit Elektrophilen beschrieben.

Das 3. Kapitel befasst sich mit der Reduktion von Olefinen und Alkinen. Doppel- und Dreifachbindungen lassen sich entweder durch direkte Elektronenübertragung oder katalytisch mit elektrochemisch erzeugtem Wasserstoff chemoselektiv und in vielen Fällen auch stereoselektiv hydrieren. Die anionischen Zwischenstufen können mit Elektrophilen (Kohlendioxid, Alkylhalogenide) in Substitutionen und Additionen umgesetzt werden. Eine Fülle von Beispielen für inter- und intramolekulare Kupplungen aktivierter Olefine mit elektronenziehenden Gruppen (Pyridin, Aryl, Carbonyl, Amid, Nitril, Sulfon, Nitro) belegen die Anwendungsbreite.

Die Elektroreduktion von Arenen wird im 4. Kapitel vorgestellt. Die elektrokatalytische Hydrierung substituierter Arene führt bei Normaldruck und Raumtemperatur zu teilweise oder vollständig hydrierten Produkten. Eine Fülle kathodischer Birch-Reduktionen

substituierter Arene, mehrkerniger Arene und aromatischer Steroide wird für Wasser, Tetrahydrofuran, Ammoniak und Methylamin als Lösungsmittel beschrieben.

Das 5. Kapitel behandelt die Reduktion stickstoffhaltiger Verbindungen. Abhängig von den Reaktionsbedingungen liefern aliphatische Nitroverbindungen selektiv Oxime, Hydroxylamine oder Amine. Die Anwendungsbreite der selektiven Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Nitrosoverbindungen, Hydroxylaminen und Aminen macht eine Tabelle mit 120 Einträgen deutlich. Eine weitere Tabelle (60 Einträge) fasst die Umwandlung substituierter Nitroarene zu Heterocyclen durch Redox-Umpolung zusammen.

Die Reduktion von Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen ist Inhalt von Kapitel 6. Zweiseitige Schwefelverbindungen wie Thiole werden reaktiv alkyliert oder zu Michael-Donoren aktiviert. Die reduktive Spaltung von Disulfiden eröffnet bemerkenswerte präparative Anwendungen. In vierwertigen Schwefelverbindungen wie Sulfoniumsalzen und Sulfoxiden lässt sich die schwefeltragende Gruppe reaktiv entfernen. Phenylsulfonate von Alkoholen und Phenylsulfonamide von Aminen, Aminosäuren und Peptiden lassen sich potentialselektiv entschützen. Elementares Selen und Tellur kann reaktiv mit Alkylhalogeniden in Selenide bzw. Telluride überführt werden.

Das umfangreiche 7. Kapitel belegt die Bedeutung der Reduktion halogenierter Verbindungen. Alkylhalogenide lassen sich dimerisieren oder zu Alkanen und Alkenen enthalogenieren. Aus 1,*n*-Dibromiden werden Cyclopropane, Bicyclobutane oder Cyclopentane erhalten. Vicinale Dihalogene liefern Olefine und eröffnen einen leichten Zugang zu gespannten Doppelbindungen. Im Falle von Arylhalogeniden findet man viele Bedingungen, um Halogen gegen Wasserstoff zu ersetzen. Aryl-Aryl-Kupplungen werden in großer Breite und hoher Ausbeute mit kathodisch erzeugten Nickel(0)-Komplexen erzielt. Reduktiv gebildete Radikale lassen sich inter- und intramolekular an Doppelbindungen addieren. Weiterhin werden Elektrocboxylierungen oder elektroinitiierte S_{RN}1-Reaktionen mit Nucleophilen beschrieben. Organometallver-