

Der Tritium-Anstieg im atmosphärischen Wasserstoff in den Jahren 1956/58. Während vor Beginn der Atombombenexplosionen die Tritium-Konzentration $[T]/[H] = 5 \cdot 10^{-15}$ betrug, fand B. Gonsior im betrachteten Zeitraum einen etwa linearen Anstieg auf $2 \cdot 10^{-13}$ im Jahre 1958, der auf Tritium-Produktion bei Atombombenexplosionen zurückzuführen ist. Der Anstieg von zwei Zehnerpotenzen ist ebenso groß wie der bereits von anderen Autoren gemessene Anstieg der Tritium-Konzentration im Regenwasser. Das Verhältnis der beiden Konzentrationen ist ungefähr konstant geblieben. Aus den Meßwerten kann man eine jährliche Zufuhr an Tritium in elementarer Form von $3,8 \cdot 10^{-4} \mu C/m^2$ Erdoberfläche errechnen. Durch Niederschläge werden in Form von Wasser pro Jahr und m^2 etwa $1,1 \mu C$ zugeführt. Das Verhältnis dieser beiden Zufuhren liegt in der gleichen Größenordnung wie das Mengenverhältnis Wasserstoff zu Wasserdampf in der Stratosphäre. Daraus kann man schließen, daß Wasserstoff und Wasser in der Stratosphäre ungefähr die gleiche Tritium-Konzentration haben. Aus den Messungen ergibt sich eine augenblickliche Tritium-Konzentration von $[T]/[H] = 2 \cdot 10^{-13}$ im Wasserstoff der Stratosphäre. (Naturwissenschaften 46, 201 [1958]). — Go. (Rd 661)

BeSiN₃, eine neue Verbindung mit Wurtzit-Struktur, synthetisierten A. Rabenau und P. Eckerlin. Sie ist den Nitriden von Al, Ga und In analog. Zur Herstellung werden stöchiometrische Mengen der binären Nitride vermahlen, gepreßt und im NH₃-Strom auf 1750–1800 °C erhitzt (Bornitrid-Tiegel). Die farblose Substanz gleicht im Verhalten AlN. Kristallographische Daten: $a = 2,87_2 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $c = 4,67_4 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $c/a = 1,62_7$; Röntgengichte $3,24 \text{ g/cm}^3$, exp. $3,12 \text{ g/cm}^3$. (Naturwissenschaften 46, 106 [1959]). — Ma. (Rd 638)

Die Trennung von Sr und Ca mit Ionenaustauschern gelingt nach P. S. Davis besonders einfach in Gegenwart von Äthylen-diamin-tetraessigsäure (I). Bei $pH = 5,25$ wird Sr quantitativ an einer 10 cm langen, mit Zeo-Karb 225 gefüllten Säule zurückgehalten, während Ca im Komplex mit I durchläuft. Sr wird anschließend mit 3n HCl eluiert. Das Verfahren hat gegenüber bisher gebräuchlichen den Vorteil, wesentlich kürzere Austauscher-Säulen und entsprechend weniger Zeit zu benötigen, und sollte daher für rasche ⁹⁰Sr-Analysen von Interesse sein. (Nature [London] 183, 674 [1959]). — Hg. (Rd 621)

Berechnung der Siedepunkte von Alkenen und Alkinen. Nach C. W. Beck und Lily Y. Beck läßt sich die Differenz zwischen den Siedepunkten eines Alkans und des entspr. Alkens bzw. eines Alkans und eines Alkins berechnen, wenn man die Zahl der zur Hyperkonjugation befähigten, d. h. zur Mehrfachbindung α -ständigen H-Atome kennt. Es gilt:

$$\Delta T_{\text{Alken}} = 1,56 \cdot [\alpha\text{-H}] - 8,15 \quad (1)$$

für Alkene mit 3 bis 8 C-Atomen und

$$\Delta T_{\text{Alkin}} = 4,58 \cdot [\alpha\text{-H}] - 3,45 n - 14,53 \quad (2)$$

für Alkine mit $n = 3$ bis 7 C-Atomen. Die mit Gl. (1) für 28 Alkene berechneten Siedepunkte stimmen bei 22 Verbindungen auf $\pm 3^\circ \text{C}$ mit den experimentellen Werten überein. Die größte mit Gl. (2) gefundene Abweichung zwischen berechnetem und experimentellem Siedepunkt betrug $6,4^\circ \text{C}$. In 80 % der Fälle stimmten jedoch auch hier die berechneten Werte auf $\pm 3^\circ \text{C}$. (Ind. Engng. Chem. 51, 223 [1959]). — Hg. (Rd 627)

Die Hochdruck-Synthese von Essigsäure und Propionsäure aus Alkoholen und CO untersuchten S. K. Bhattacharyya und S. Sourirajan. Nickeljodid erwies sich als bester Katalysator; als Trägermaterial diente die gleiche Menge SiO₂. Die Synthese von Essigsäure aus Methanol und CO wurde bei 210 °C ausgeführt; CO-Anfangsdruck 136 atm, Maximaldruck 272 atm, 31 % des CO wurden in Essigsäure überführt (daneben fanden sich 2,7 % Ester). Bei der Propionsäure-Synthese aus Äthanol und CO wurde bei 230 °C gearbeitet. Der CO-Anfangsdruck betrug 272 atm, der Maximaldruck war 286 atm. 28,6 % des CO wurden in Propionsäure überführt; daneben fanden sich noch 8,7 % Ester. (J. appl. Chem. 9, 126 [1959]). — Ost. (Rd 636)

Cis-Polyisopren im Tonnenmaßstab stellt die Goodyear Tire and Rubber Co. in einer seit Dezember 1957 laufenden Anlage her. Isopren wird mit einem als Lösungsmittel dienenden Kohlenwasserstoff (z. B. n-Pentan) gemischt und in 2000-l-Stahl-Gefäßen bei 50 °C unter Druck mit Ziegler-Katalysatoren (Triisobutyl-aluminium) polymerisiert. Das Ausgangsmaterial muß extrem rein sein. Sauerstoff, Spuren Wasser und einige ungesättigte Verbindungen stören die Reaktion. Sobald die Lösung 25 % Feststoffe enthält,

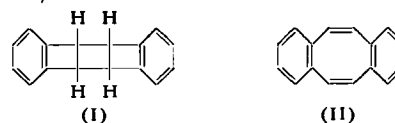
werden Rühren und Kühlung so schwierig, daß die Polymerisation abgebrochen werden muß. Nach Desaktivierung des Katalysators und Zusatz eines Antioxydants wird das Lösungsmittel durch Destillation zurückgewonnen. Da Triisobutyl-aluminium an der Luft spontan verbrennt, werden die Bestandteile des Katalysators getrennt in kleine Bomben gepreßt, darin gewogen, in einem Lösungsmittel gemischt und so zum Polymerisations-Ansatz gegeben. (Ind. Engng. Chem. 51, 19 [1959]). — Hg. (Rd 644)

Bestimmung kleinster Eiweißmengen mit Indikatoren. Colorimetrische pH -Messungen mit Indikatorfarbstoffen werden durch die Anwesenheit von Protein gestört. Diesen von der Art des Indikators und des Proteins abhängigen „Eiweißfehler“ kann man bei konstantem pH zur Proteinbestimmung verwenden. 4 ml einer Bromphenolblau-Lösung (5 mg/100 ml, $pH = 3$) werden zu 1 ml Proteinlösung gegeben. Man vergleicht die von gelborange nach gelbgrün umgeschlagene Farbe mit der einer Blindprobe bei 618 m μ . Eiweißkonzentrationen ab 3 mg/100 ml können bestimmt werden. (P. G. Scheurlen, Klin. Wchschr. 37, 304 [1959]). — Hg. (Rd 643)

Eine neue Methode zur Freisetzung organisch gebundenen Halogens entwickelte H. Beckman. Die Substanz wird in Äther und flüssigem NH₃ gelöst. Dann gibt man 0,5 g Na-Metall hinzu, das Halogenid-Ionen bildet. Das Ende dieser Reaktion (nach etwa 2 min) erkennt man am Auftreten einer blauen Farbe. Man läßt das NH₃ verdunsten, wobei gelöstes Na mit Luftfeuchtigkeit NaOH bildet (Verschwinden der blauen Farbe) und dampft den Äther ab. Die Halogenid-Ionen können dann nach bekannten Verfahren analytisch bestimmt werden. (Chem. Engng. News 37, 14, 34 [1959]). — Hg. (Rd 649)

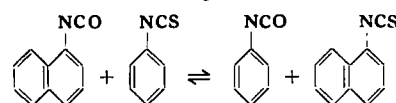
Eine einfache Synthese für Oxetane geben L. F. Schmoyer und L. C. Case an. Die Lösung eines Diols in konz. H₂SO₄ wird in eine erhitzte konzentrierte Alkalilösung eingetragen und der cyclische Äther laufend abdestilliert. Die Methode ist allgemein anwendbar (auch zur Oxiran-Synthese). Hergestellte Oxetane: 1-Methyloxetan; 2,2-Dimethyl-oxetan (aus Neopentyl-glykol), Kp 79,2 bis 80,3 °C, $n_D^{20} = 1,3956$, Ausbeute 29 %. (Nature [London] 183, 389 [1959]). — Ma. (Rd 639)

Ein neues Dimeres von Benzocyclobutadien wurde von M. Avram, D. Dinu und C. D. Nenitzescu aus 1,2-Dibrom-benzocyclobuten in trockenem Äther durch Einwirkung von Nickelcarbyl (1,5 Mol pro Mol 1,2-Dibrom-benzocyclobuten) in 67-proz. Ausbeute erhalten. Das Dimere vom Fp 131 °C (aus wäßrigem Methanol umkristallisiert) hat wahrscheinlich die Struktur I und geht beim



Erhitzen in o-Dichlorbenzol in 1,2,5,6-Dibenzo-cyclooctatetraen (II) über. (Chem. and Ind. 1959, 257). — Ost. (Rd 637)

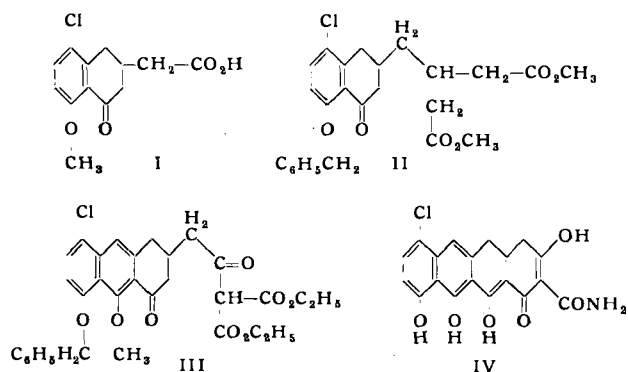
Isothiocyanate aus Isocyanaten stellt L. C. Case dar. Bei höheren Temperaturen besteht ein Gleichgewicht, z. B.



25 g α -Naphthyl-isocyanat und 21 g Phenyl-isothiocyanat wurden gemischt und 14 h auf 215 bis 225 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung färbt sich anfangs gelb und schließlich stark braun. Es wurden 12,8 g α -Naphthyl-isothiocyanat isoliert. p-Brom-phenyl-isothiocyanat wurde analog in 35 % Ausbeute dargestellt. (Nature [London] 183, 675 [1959]). — Ost. (Rd 634)

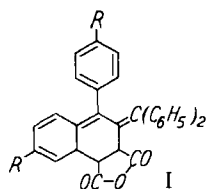
Schlizoforme Psychose nach großen Preludin-Gaben. Preludin® (2-Phenyl-3-methyl-tetrahydro-1,4-oxazin-hydrochlorid) ist ein zentrales Stimulans und wird auch zur Behandlung gewisser Formen der Fettsucht verwendet. Einem 28 Jahre alten, gesunden Mann wurden zur Abmagerung 40 Tabletten Preludin verschrieben, die er statt in drei Wochen innerhalb einer Woche verbrauchte, worauf es zu einer akuten Psychose mit Hypervigilanz, Angst, Wahnstimmung, „Klarsehen“ und nur locker zusammenhängenden Verfolgungs- und Beziehungsideen kam. Die Geistesstörung klang jedoch nach wenigen Tagen ab, ohne einen Defekt zu hinterlassen. (Arch. Toxikol. 17, 268 [1959]). — Hg. (Rd 650)

Die erste Tetraacyclin-Totalsynthese gelang J. H. Boothe, A. S. Kende, T. L. Fields und R. G. Wilkinson: p-Chlor-m-kresol wird in das entsprechende Anisol überführt und daraus 2-Chlor-5-methoxy-benzylbromid hergestellt, das mit Na-Malonester zum Benzylmalonester kondensiert wird. Nach Umwandlung des Esters in das homologe Dinitril und dessen Hydrolyse zur 2-Chlor-5-methoxy-benzyl-glutarsäure läßt sich mit Polyphosphorsäure ein Ring schließen (I). Die in I noch vorhandene Carboxyl-Gruppe



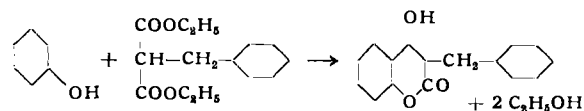
wird ins Säurechlorid überführt, dieses zum Aldehyd reduziert den man mit 2 Mol Cyanacetamid kondensiert. Das Reaktionsprodukt wird hydrolysiert und verestert (II). Der dritte Ring läßt sich dann mit Natriumhydrid schließen. Nach teilweiser Aromatisierung hydrolysiert man die noch vorhandene Ester-Gruppe, überführt ins Acyl-malonat (III), das bei erneuter Behandlung mit Natriumhydrid den vierten Ring schließt. Schmelzen mit Ammonium-formiat (Überführung des Esters ins Amid) und Entalkylierung mit HCl in Essigsäure ergibt das Endprodukt IV. (Chem. Engng. News 37, Nr. 10, 36 [1959]). — Hg. (Rd 654)

Die Hydrolyse von Ribonucleinsäuren mit Metallhydroxyden untersuchten K. Dimroth, H. Witzel, W. Hülsen und H. Mirbach. Ribonucleinsäure (RNS) wird auch durch längeres Kochen bei pH 7–8 praktisch nicht hydrolysiert. Dagegen sind nach Zusatz von $Zn(OH)_2$ oder $Cd(OH)_2$ bei pH 8 nach achttündigem Kochen nur noch Mononucleotide zu finden. Läßt man statt Zn- oder Cd-Hydroxyd $Pb(OH)_2$ einwirken, so werden auch die Phosphorsäure-monoester gespalten und man erhält Nucleoside. Ähnlich wirken $Ce(OH)_3$ und $La(OH)_3$, doch verläuft die Hydrolyse mit diesen Hydroxyden langsamer als mit $Pb(OH)_2$. Mit $Bi(OH)_3$ oder $Al(OH)_3$ erhält man bei pH 8 und längerem Kochen vorwiegend Mononucleotide, nach kürzerer Hydrolyse lassen sich die 2',3'-Ester als Zwischenprodukte fassen. Bei pH 3–4 findet man neben Nucleosiden und Mononucleotiden auch Dinucleotide, Dinucleosid-phosphate und Oligonucleotide mit und ohne endständigem Phosphat-Rest. Mit dieser Reaktion ($Bi(OH)_3$) wurden aus Hefe-RNS alle 16 möglichen 3',5'-Dinucleosid-phosphate gewonnen (Gesamtausbeute 15 %) und durch Chromatographie an Dowex-1X 2 getrennt. Aus Dinucleosid-phosphaten vom Typ Pyrimidin-Ribose-3'-Phosphat-5'-Ribose-Purin kann der Pyrimidin-Rest mit Hydrazinhydrat leicht abgespalten werden. Der dabei entstehende 3'-Ribose-ester eines 5'-Mononucleotids wird dann durch Erhitzen mit Na_2CO_3 -Lösung zum 5'-Mononucleotid hydrolysiert. (Liebigs Ann. Chem. 620, 94, 109, 126 [1959]). — Hg. (Rd 651)



Den Carbonyl-Gehalt von Lignin untersuchten J. Gierer und Sigurd Söderberg durch Reduktion mit KBH_4 in alkoholischer Lösung und volumetrische Bestimmung des nicht verbrauchten Wasserstoffs nach Zersetzung des Reaktionsansatzes mit 2 n H_2SO_4 . Gegenüber der bisher gebräuchlichen Bestimmung der Carbonyl-Gruppen durch Umsetzung mit Hydroxylamin und Titration des nicht verbrauchten Reagens ergaben sich mit der Borhydrid-Methode bis zu viermal höhere Carbonyl-Gehalte gleicher Lignin-Proben. Offenbar reagiert Hydroxylamin im wesentlichen nur mit Aldehyd- und sterisch nicht gehinderten Keto-Gruppen, wogegen KBH_4 auch solche Keto-Gruppen erfaßt, die chemisch (z. B. durch Halbacetal-Bildung) oder sterisch maskiert sind. Dem entspricht, daß nach Ablauf der raschen Reaktionsphase mit NH_2OH das oximierte Lignin mit KBH_4 noch etwa so viel Wasserstoff verbraucht, wie der Differenz zwischen den Carbonyl-Werten der beiden Bestimmungsmethoden entspricht. (Acta Chem. Scand. 13, 127 [1959]). — Hg. (Rd 648)

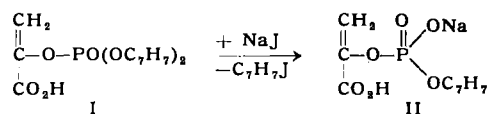
3-Benzyl-4-hydroxy-cumarin-Verbindungen können nach C. Vallet und Ch. Mentzer leicht durch Einwirken von Benzyl-malon-säureestern auf Phenole bei 200–300 °C gewonnen werden. So entsteht z. B. der Stammkörper durch Einwirken von 10 g Benzyl-malon-säure-diäthylester auf 3,7 g Phenol in 34-proz. Ausbeute:



Analog kann 3-Benzyl-4,7-dihydroxy-cumarin aus Resorcin in 48 % Ausbeute erhalten werden. (C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 248, 1184 [1959]). — Ost. (Rd 635)

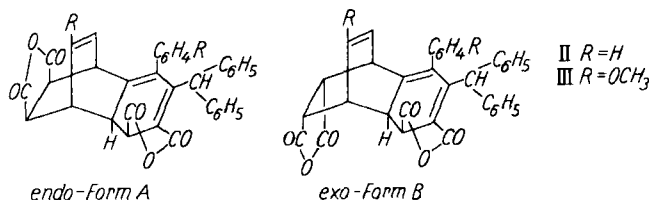
Die Synthese von 2-Desoxy-D-ribose-5-phosphat gelang D. C. MacDonald und H. G. Fletcher jr. 2-Desoxy-D-ribose-diisopropyl-mercaptopal wurde trityliert und benzoylet zu 3,4-Di-O-benzoyl-2-desoxy-5-O-triphenylmethyl-D-ribose-diisopropyl-mercaptopal (Ausbeute 57 %). Mit Methanol erhielt man daraus in 85-proz. Ausbeute das entsprechende Dimethyl-acetal, aus dem sich mit $H_2/Pd/C$ die Trityl-Gruppe abspalten ließ. Das entstandene 3,4-Di-O-benzoyl-2-desoxy-D-ribose-dimethyl-acetal wurde nicht isoliert, sondern direkt mit Diphenyl-phosphorsäure-chlorid umgesetzt. Die Phenyl-Gruppen ließen sich hydrogenolytisch mit Adams-Katalysator abspalten, der Benzoyl-Rest durch alkalische Hydrolyse entfernen. 2-Desoxy-D-ribose-5-phosphat-dimethyl-acetal wurde als kristallines Dicyclohexyl-ammonium-Salz in einer Gesamtausbeute von maximal 25 % isoliert. Die Methyl-Gruppen ließen sich durch Behandlung mit Amberlite IR-120 H^+ abspalten. (135. Meeting Amer. chem. Soc., April 1959, Nr. 27, S. 11 D). — Hg. (Rd 646)

Eine neue Synthese der Phosphoenol-brenztraubensäure beschreiben F. Cramer und D. Voges. β -Brombrenztraubensäure reagiert mit Tribenzylphosphit bei 40 °C in Äther unter Abspaltung von Benzylbromid zum Dibenzylester (I), den man mit NaJ in Methyl-äthyl-keton in das Salz II überführt. Dieses läßt sich



leicht durch Umkristallisation aus Methanol reinigen. Den zweiten Benzyl-Rest spaltet man durch Hydrierung in wäßrigem Methanol (1:1) in Gegenwart von Pd/C ab. Gesamtausbeute: 23 %. (Chem. Ber. 92, 952 [1959]). — Hg. (Rd 647)

Das Verhalten von Tetraaryl-allenen bei der Dien-Synthese mit Maleinsäure-anhydrid untersuchten K. Alder f., U. Dölling und W. Spanke. 1,1-Diphenyl-3,3-bis-(4-methoxy-phenyl)-allen und Tetraphenylallen reagieren mit Maleinsäure-anhydrid im Verhältnis 1:2. Bei Annahme des von Th. Wagner-Jauregg für die Addition von Maleinsäureanhydrid an α -Phenyl-styrol beschriebenen Reaktionsverlaufs findet zuerst Addition von 1 Mol Anhydrid zum Zwischenprodukt I statt, das sich durch Aufnahme eines weiteren Mols zum Addukt II bzw. III stabilisiert. Man erhält jeweils 2 Addukte, die als *endo-exo*-Stereoisomere anzusehen sind. Der Nach-



weis von Konstitution und Konfiguration wurde durch S-Dehydrogenierung, Alkalischemelze, SeO_2 -Dehydrogenierung, thermische Spaltung, saure Verseifung, Lacton-Bildung, oxydativen Abbau und Umlagerung der Tetramethylester erbracht. II, A, $C_{35}H_{24}O_6$, Fp 327 °C (Zers.), Ausbeute 83 %; B, Fp 314 °C; III, A $C_{37}H_{28}O_8$, Fp 248–249 °C (Zers.); B, Fp 286–287 °C (Zers.) (mit 1 Mol Kristallester). (Chem. Ber. 92, 99 [1959]). — Ma. (Rd 564)

Die Kristallstruktur des sogen. Tipula Iridescent Virus — einem Virus, das die Larven von *Tipula paludosa* (Fliegenart) befällt, und das seinen Namen von dem Schillern hat, das es in reflektiertem Licht zeigt — bestimmten A. Klug, R. E. Franklin und S. P. F. Humphrey-Owen durch Lichtstreuungsmessungen am kristallisierten Virus. Die Virus-Partikel bilden einen flächenzentrierten Würfel mit einem Partikelabstand von 2500 ± 30 Å; dies entspricht dem doppelten Durchmesser der gefrieretrockneten Partikel. Nach Gefriertrocknung bilden die Virusteilchen ein reguläres

Icosaeder mit einem Durchmesser von 1300 Å. Im hydratisierten Zustand (Durchmesser 1800 Å) sind die Partikel durch Zwischenräume von 500 Å getrennt, die von H_2O -Molekeln ausgefüllt werden. Die Konzentration des Virus im (hydratisierten) Kristall liegt bei $17 \pm 4\%$ (Gew./Vol). Die Befunde deuten darauf hin, daß für den Zusammenhalt der Virus-Kristalle Fernkräfte maßgebend sind, die man sonst nur bei größeren (kolloidalen) Aggregaten antrifft (z. B. bei den Gelen von Tabak-Mosaik-Virus). (Biochim. Biophys. Acta 32, 203 [1959]). — Gä. (Rd 632)

Oxydation von Kohlenwasserstoffen durch Bakterien. J. N. Baptist und M. J. Coon isolierten ein Bodenbakterium, das mit n-Hexan als einziger Kohlenstoff-Quelle leben kann. Ein Enzympräparat, das aus dem Mikroorganismus extrahiert wurde, oxydiert n-Octan zu Octansäure. Da eine DPN-abhängige n-Octanol-Dehydrogenase im Enzympräparat nachgewiesen werden konnte, wird gefolgert, daß die Carbonsäure auf dem Wege $n\text{-Octan} \rightarrow n\text{-Octanol} \rightarrow \text{Octanal} \rightarrow \text{Octansäure}$ gebildet wird. (135. Meeting Amer. chem. Soc., April 1959, Nr. 19, S. 9 C). — Hg. (Rd 645)

Literatur

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Begonnen von R. J. Meyer, fortgeführt von E. H. Erich Pietsch. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstraße¹⁾.

System-Nr. 32: Zink, Ergänzungsband, 1956, XXXVI, 1025 S., 191 Abb., kart. DM 570.—, Ganzl. DM 575.—. Bearbeitet von Lotte Eiermann, H. Gedschold, Gertrud Glauner-Breitinger, R. Glauner, A. Hirsch, Ingeborg Johann, Paul Koch, Adolf Kunze, H. Lehl, Wolfgang Müller, J. Nögler, Anne-Lise Neumann, Gertrud Pietsch-Wilcke, K. Rumpf, Elisabeth Segmüller, F. Seufertling, L. Thaler, Hildegard Wendt.

Es ist charakteristisch für die stürmische Entwicklung der chemischen Wissenschaft, daß der im Jahre 1924 erschienene Hauptband „Zink“ viele Jahrhunderte chemischer Zinkforschung auf 329 Seiten unterbringen konnte, während der vorliegende Ergänzungsband, der nur die Forschungsergebnisse von 25 Jahren (1924–1949) beschreibt, hierzu 1025 Seiten, also mehr als den dreifachen Umfang benötigt.

Das Kapitel „Vorkommen“ (136 S.) des neuen Bandes bringt u. a. erstmals einen großen Abschnitt über die Geochemie des Zinks und vermittelt eine eindrucksvolle Übersicht über die Häufigkeit des Metalls und über sein Verhalten im Stoffkreislauf der Erde.

In Anbetracht der technischen Bedeutung des Zinks wird seine Darstellung (einschließlich der Gewinnung besonderer Formen und der verschiedenen Einzelisotopen) eingehend gewürdigt (140 S.). Wie bei den anderen Metallen werden dabei auch hier die der eigentlichen Metallgewinnung vorausgehenden Schritte (insbes. die Flotation von Zinkerzen, das Rösten sulfidischer Erze, das Laugen des Röstgutes) ausführlich behandelt. Den Hauptteil des Kapitels nimmt die eigentliche Reduktion des zinkhaltigen Ausgangsmaterials zum Metall ein, einerseits in Form der Reduktion von Zinkoxyd mit Kohle (in liegenden Muffeln, in stehenden Muffeln, im Elektroofen), andererseits in Form der elektrolytischen Zinkgewinnung (aus wässrigen Zinksulfat-Lösungen mit Aluminium-, Zink- oder Quecksilber-Kathoden). Besonders ausführlich wird naturgemäß die Elektrolytzink-Gewinnung beschrieben, deren Anteil an der Weltproduktion von Zink (1954: 2,4 Millionen t) ständig steigt und jetzt an letzterer mit über 40% (1954: 1,0 Millionen t) beteiligt ist.

Entsprechend der üblichen Stoffanordnung des „Gmelin“ schließen sich auf 494 S. die Eigenschaften des Metalls an: physikalische Eigenschaften (124 S.), elektrochemisches Verhalten (137 S.), chemisches Verhalten (68 S.), Legierungen (22 S.), Oberflächenbehandlung (89 S.), komplexe Ionen (7 S.), physiologische Schädigungen (4 S.), Nachweis und Bestimmung (43 S.). Besonderes Interesse beanspruchen hier im Hinblick auf die elektrochemische Zink-Gewinnung und auf die Verwendung des Zinks als Werkstoff die Abschnitte über die elektrolytische Abscheidung von Zink, über das korrosive Verhalten des Zinks gegenüber Elektrolyten und über die Oberflächenbehandlung des Zinks und seiner Legierungen. Die Beschreibung der Zinklegierungen beschränkt sich gemäß dem Gmelin-Prinzip der „letzten Stelle“ auf die Systeme mit Alkali- und Erdalkalimetallen, da die übrigen Zinklegierungen in den Gmelin-Bänden höherer Systemnummer behandelt werden.

Im abschließenden Kapitel über Zink-Verbindungen (255 S.), und zwar Verbindungen des Zinks mit Elementen niedrigerer Systemnummer als 32 (Wasserstoff, 7. und 6. Hauptgruppe, Bor, Kohlenstoff, Silicium, 5., 1. und 2. Hauptgruppe des Periodensystems) beanspruchen die Verbindungen ZnO , $ZnCl_2$, ZnS und $ZnSO_4$ den Hauptteil (nahezu $\frac{2}{3}$) des Kapitelumfangs, wobei jeweils auch ausführlich auf die Technologie der einzelnen Zinksalze eingegangen wird.

System-Nr. 68: Platin. Teil D, Komplexverbindungen mit neutralen Liganden. 1957, LIV, 638 S., 25 Abb., kart. DM 370.—, Ganzl. DM 375.—. Bearbeitet von Rostislaw Gagarin, Emma Haller, Erna Hoffmann.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 69, 277 [1957].

Die vorliegende, 638-seitige Lieferung bildet den Abschluß des Bandes „Platin“, dessen Umfang damit auf insgesamt 2182 Seiten (!) mit 250 Abb. (Gesamtpreis kart. DM 1225.—) angewachsen ist: Teil A (Allgemeines) 854 S., Teil B (Element) 338 S., Teil C (Verbindungen) 352 S., Teil D (Komplexverbindungen) 638 S.

In Anbetracht des großen Interesses, das die Chemie zur Zeit dem Problem der Komplexverbindungen und der koordinativen Bindung entgegenbringt, ist die wohlgelungene Zusammenstellung warm zu begrüßen, wenn auch nicht verschwiegen werden kann, daß der Anorganiker trotz aller Bedeutung des Platins doch erste Lieferungen über Elemente wie Kohlenstoff, Phosphor, Quecksilber, Zinn, Blei, Chrom, Mangan, Nickel, Silber, oder Transurane als noch vordringlicher erachtet, nachdem der „Gmelin“ letztmals (7. Auflage) vor $\frac{1}{2}$ Jahrhundert (!) über diese wichtigen Grundstoffe referierte.

Durch Ausdehnung der sonst üblichen Zeitgrenze für die Berücksichtigung der Literatur von Ende 1949 auf Ende 1953 war es möglich, grundlegende Veröffentlichungen der letzten Jahre (z. B. des Engländers J. Chatt und der Russen I. I. Černjajev, A. A. Grünberg, A. D. Gelman) noch zu berücksichtigen.

Sehr nützlich ist die ausführliche, 38-seitige „Einleitung“, die nach praktischen Erläuterungen (Anordnung des Stoffs, Nomenklatur, Schreibweise der Formeln, Liste und Abkürzung der Liganden, Zitierung der russischen Literatur, Schreibweise der russischen Autoren) auf die allgemeinen Eigenschaften der komplexen Platinverbindungen, auf die Natur der koordinativen Bindung (trans-Effekt, Acidität und Basizität, Oxydier- und Reduzierbarkeit) sowie auf die spezifischen Eigenschaften der behandelten Liganden eingeht.

Den Hauptteil (589 S.) der Lieferung bildet die Beschreibung von nahezu 3000 komplexen Verbindungen des Platins mit neutralen Liganden (die übrigen Komplexverbindungen finden sich bereits in dem 1939/40 erschienenen und 1953 nachgedruckten Teil C des „Platin“-Bandes). Besonders starke Berücksichtigung findet dabei die — oft schwer zugängliche und hier im Original ausgewertete — russische Literatur, was nicht überrascht, wenn man bedenkt, daß die Chemie des Platins in Rußland schon von jeher besonders rege und zielbewußt bearbeitet worden ist. Trotz der Fülle des Materials konnte durch eine straffe Systematisierung und durch raumsparende drucktechnische Maßnahmen (vereinfachte Darstellung der Konfigurationen unter Vermeidung figurlicher Darstellungen, verkürzte Zitierung der russischen Literatur, Abkürzungen für kompliziert gebaute Liganden usw.) der sehr umfangreiche Stoff auf verhältnismäßig knappem Raum untergebracht werden.

Ein Abschnitt über „platinorganische Verbindungen“ und ein wertvolles „Formelverzeichnis“ schließen als „Anhang“ (11 S.) die gediegen bearbeitete Lieferung ab, die dem Leser ein abgewogenes und zuverlässiges Bild des gegenwärtigen Standes der Forschung über die Komplexchemie des Platins vermittelt und ihn in anschaulicher Weise mit den theoretischen Problemen dieses Teilgebietes der Chemie vertraut macht.

System-Nr. 28: Calcium. Teil A, Lieferung 2 (Vorkommen, Das Element, Die Legierungen). 1957, XII, 420 S., 29 Abb., kart. DM 232.—. Bearbeitet von M. Atterer, W. Ganzenmüller (†), Gertrud Glauner-Breitinger, R. Glauner, Isa Kubach, Adolf Kunze, Wolfgang Müller, F. Müller-Skjöld, J. Nögler, Gertrud Pietsch-Wilcke, N. Poluloff, K. Rumpf, G. Schöne-Warnefeld.

Die 420-seitige Lieferung A 2 setzt die 7 Jahre zuvor erschienene Lieferung A 1 (Geschichtliches) fort und bringt den Teil A der Systemnummer 28 („Calcium“) mit insgesamt 488 Seiten und 29 Abb. zum Abschluß (Gesamtpreis kart. DM 268.—).

Den Hauptteil der neuen Lieferung (rund $\frac{2}{3}$ des Umfangs) nimmt das Kapitel „Vorkommen“ (313 S.) ein, in welchem seinerseits die Abschnitte „Geochemie“ (130 S.) und „Topographie“ (151 S.) überwiegen. Diese ausführliche Beschreibung geochemischer und topographischer Daten trägt der großen Verbreitung der Calcium-Verbindungen (unter den rund 2600 bekannten Mineralien befinden sich nicht weniger als 716 Calcium-Mineralien) und