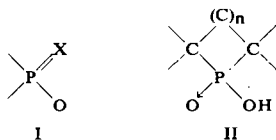


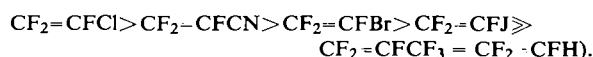
oder Säurechloride vom Typ I (X = Cl oder OH). Ester werden aus den Säurechloriden mit Alkoxyden gewonnen. Den neuen Verbindungen kommt wahrscheinlich eine cyclische



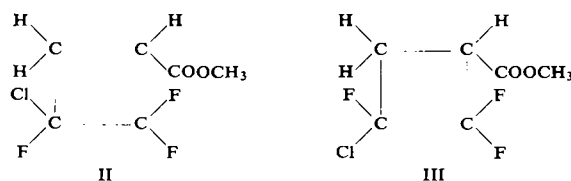
Struktur mit einem P-haltigen 4-Ring zu (II). Die Reaktion gelang u. a. mit folgenden Olefinen: 2.4.4-Trimethylpenten-(2), trimeres, tetrameres, pentameres Propylen, Methyloleat, Tricosen-(11), Penten-(2), 2-Methylbuten-(2), 4-Methylpenten-(2), Cyclohexen. Die Ausbeuten sind sehr gut. / J. org. Chemistry 27, 606 (1962) / -Ma. [Rd 100]

**Die Reaktion von Chlor-trifluoräthylen mit Olefinen** untersuchten P. Tarrant, R. W. Johnson jr. und W. S. Brey jr. Chlor-trifluoräthylen (I) reagiert wie Tetrafluoräthylen mit vielen Olefinen unter Bildung von Cyclobutan-Derivaten. Dimerisierung und die Reaktion mit Acrylnitril waren bereits be-

kannt. Die Ausbeuten schwanken in weiten Grenzen. I ist etwas weniger reaktionsfähig als Tetrafluoräthylen (Reaktionsfähigkeit von Fluorolefinen mit Styrol:



Die Identifizierung der Reaktionsprodukte als Cyclobutan-Derivate gelang auf Grund der IR- und NMR-Spektren.



Wenn cis-trans-Isomerie möglich ist, entsteht ein Gemisch der cis-trans-Isomeren (II und III). 2.2-Dichlor-1.1-difluor-3-methylcyclobutan wurde aus Propen und 1.1-Dichlor-2.2-difluoräthylen durch Erhitzen auf 225°C im Autoklaven (16 h) hergestellt ( $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2\text{F}_2$ , Kp 131°C, 17% Umwandlung). / J. org. Chemistry 27, 602 (1962) / -Ma. [Rd 101]

## 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/Bergstraße.

Die Belastung mit Sonderaufgaben zwang den Referenten, die Besprechung der Gmelin-Bände einige Zeit zu unterbrechen. Andererseits versetzt ihn dieser Umstand jetzt in die Lage, einmal zusammenfassend über einen größeren Zeitbereich zu berichten und auf diese Weise die Leistungen der Gmelin-Redaktion während dieser Gesamtperiode zu würdigen. Der Umfang der pro Jahr veröffentlichten Lieferungen hat sich jetzt auf 150-200 Bögen eingependelt. So erschienen

im Jahre 1958 sechs Lieferungen (Kupfer B 1, Sauerstoff 3, Germanium Ergänzung, Zirkonium, Hafnium Ergänzung, Silicium C) mit 2690 Textseiten und 547 Figuren (Gesamtpreis: DM 1670. ),

im Jahre 1959 fünf Lieferungen (Fluor Ergänzung, Eisen D Ergänzung, Cadmium Ergänzung, Silicium B, Systematik der Sachverhalte) mit 2672 Textseiten und 711 Figuren (Gesamtpreis: DM 1629. ),

im Jahre 1960 sechs Lieferungen (Barium Ergänzung, Strontium Ergänzung, Sauerstoff 4, Schwefel B 2, Quecksilber 1, Lithium Ergänzung) mit 2990 Textseiten und 463 Figuren (Gesamtpreis: DM 1846. )

und im Jahre 1961 drei Lieferungen (Kupfer B 2, Calcium B 3, Kobalt A Ergänzung) mit 2150 Textseiten und 359 Figuren (Gesamtpreis: DM 1355.-).

Für das laufende Jahr 1962 sind sechs weitere Lieferungen (Sauerstoff 5, Schwefel B 3, Quecksilber 2, Chrom B, Kobalt B Ergänzung, Eisen A Ergänzung) mit einem Umfang von etwa 200 Druckbogen, entsprechend rund 3000 Textseiten vorgesehen. Bewältigt wurde und wird dieses imponierende Arbeitspensum von einem verhältnismäßig kleinen Arbeitsstab, dem zur Zeit 59 schreibende wissenschaftliche Mitarbeiter angehören, die – zusammen mit einem Stab wissenschaftlich-technischer und technischer Mitarbeiter – unter Leitung von 6 Gruppen- und Abteilungsleitern ein aus mehr als 5500 in- und ausländischen Zeitschriften exzerpiertes und in einem Sacharchiv von zur Zeit 2,3 Millionen Karteikarten niedergelegtes Tatsachenmaterial auswerten und zum Druck vorbereiten.

Insgesamt sind seit Erscheinen der ersten Lieferung der 8. Auflage des „Gmelin“ (Zink, 1924) einschließlich der „Gmelin-

Patentsammlung“ bis jetzt mehr als 60000 Textseiten dieser Auflage erschienen, einer Auflage, deren Abschluß naturgemäß nie zu erreichen ist, da das chemische Schrifttum von Jahr zu Jahr beängstigend anwächst, so daß bei Erscheinen der jeweils neuesten Lieferungen die jeweils ältesten Lieferungen wieder hoffnungslos überholt und daher erneut ergänzungsbedürftig sind.

Unter den während der Berichtszeit eingeführten Neuerungen seien erwähnt:

a) die seit 1958 mit dem Ergänzungsband Germanium erstmals erfolgte Erweiterung des Registers durch einen englisch-sprachigen Teil,

b) die seit dem gleichen Jahre mit dem Ergänzungsband Hafnium erstmals am Textrande zugefügten englischen Marginalien und

c) der im Jahre 1961 gefaßte Beschluß des Gmelin-Kuratoriums, den bei den Lieferungen seit 1950 auf Ende 1949 festgelegten Literatur-Schlußtermin wieder aufzugeben und die Auswertung des Schrifttums bei allen kommenden Lieferungen, soweit technisch noch möglich, bis an die Gegenwart heranzuführen.

Gerade dieser letzte Beschluß wird von den Benutzern des „Gmelin“ mit besonderer Genugtuung begrüßt werden, da die letzten Lieferungen des Handbuchs notgedrungen eine bis zu zehnjährige, schmerzlich empfundene Lücke aufwiesen, die sich nur notdürftig durch gelegentlich eingestreute Hinweise auf neuere Arbeiten überbrücken ließ.

Die Lieferungen seien nun in der eingangs angeführten Reihenfolge ihres Erscheinens referiert. Die Besprechung schließt sich an die letzte Rezension in dieser Zeitschrift [1] an. Begonnen sei mit den sechs Lieferungen des Jahres 1958.

**System-Nr. 60: Kupfer.** Teil B, Lieferung 1 (Verbindungen bis Kupfertellurate), 1958, XXVII, 624 Seiten mit 58 Abb., kart. DM 387. -. Bearbeitet von Olga Angern, Hildegard Banse, A. Hirsch, Erna Hoffmann, G. Kirschstein, P. Koch, A. Kunze, Margarete Lehl-Thalinger, Ellen v. Lindeiner-Schön, Gertrud Pietsch-Wilcke, L. Roth, Hildegard Wendt und H.-G. Wuttge.

Für die Gesamtbehandlung des Kupfers sind drei Teile vorgesehen (Teil A: Geschichtliches, Vorkommen, das Element. Teil B: Verbindungen des Kupfers. Teil C: Legierungen des Kupfers). Von diesen liegt Teil A (1955) mit 1465 Textseiten

[1] Angew. Chem. 71, 347 (1959).

und 425 Figuren bereits abgeschlossen vor. Von Teil C wurde bis jetzt noch keine Lieferung herausgebracht. Von Teil B erschien 1958 die hier zu besprechende Lieferung 1, umfassend die Verbindungen des Kupfers mit Elementen bis zur System-Nr. 11 (Tellur) und 1961 die – später zu referierende Lieferung 2, umfassend die Verbindungen des Kupfers mit Elementen der System-Nr. 13 (Bor) bis System-Nr. 19 (Wismut).

Unter den in der vorliegenden Lieferung B 1 behandelten Verbindungen des Kupfers mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen und Tellur werden besonders eingehend besprochen die Verbindungen  $\text{Cu}_2\text{O}$  (30 Seiten),  $\text{CuO}$  (32 Seiten),  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (35 Seiten),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (30 Seiten),  $\text{CuCl}$  (48 Seiten),  $\text{CuCl}_2$  (73 Seiten),  $\text{CuBr}$  (23 Seiten),  $\text{CuBr}_2$  (18 Seiten),  $\text{CuI}$  (27 Seiten),  $\text{Cu}_2\text{S}$  (36 Seiten) und  $\text{CuSO}_4$  (100 Seiten). Sie beanspruchen allein mehr als 70 % des gesamten Umfangs der Lieferung. Die Eigenschaften der auch als Mineralien vorkommenden Kupferverbindungen werden in Abweichung von der bisherigen Gepflogenheit jeweils im Zusammenhang mit den Eigenschaften der synthetischen Verbindungen angeführt. Außer den Verbindungen selbst werden jeweils auch ihre komplexen Additionsverbindungen (basische Salze, Hydrate, Ammoniakate usw.) beschrieben, während die Chemie der innerkomplexen Kupferverbindungen im Rahmen der Lieferung B 3 behandelt werden soll. Der präparative Anorganiker stößt schon bei der Durchsicht des Inhaltsverzeichnisses auf zahlreiche, noch mit einem Fragezeichen versehene Verbindungen, die im Interesse einer Vervollständigung der Systematik eingehendere Untersuchung verdienen. Insbesondere regen die widerspruchsvollen Angaben über das Kupfer(III)-oxid  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  zu weiterer Bearbeitung an.

Die Literatur ist bis Ende 1949 vollständig, bis 1954 in besonderen Fällen berücksichtigt.

**System Nr. 3: Sauerstoff.** Lieferung 3 (Elementarer Sauerstoff), 1958, XI, 518 Seiten mit 100 Abb., kart. DM 316.–. Bearbeitet von M. Atterer, Krista v. Baczko, Hildegard Banse, Anna Bohne-Neuber, H. Gedschold, R. Glauner, G. Hantke, Erna Hoffmann, G. Kirschstein, H. K. Kugler, Margarete Lehl-Thalinger, Imberta Leitner, Gertrud Pietsch-Wilcke, K. Rumpf und F. Seufferling.

Die 1943 (Nachdruck: 1953) bzw. 1951 erschienenen Lieferungen 1 und 2 (zusammen 300 Textseiten mit 32 Abb.) befaßten sich mit der Geschichte bzw. dem Vorkommen und der Technologie des Sauerstoffs und seiner Wasserstoffverbindungen. Die vorliegende 3. Lieferung ist dem elementaren Sauerstoff gewidmet und beginnt mit einem 17-seitigen Bericht über die Darstellung und Reinigung von Sauerstoff in Laboratorien, einschließlich der Gewinnung von flüssigem und festem Sauerstoff und der Anreicherung und Isolierung von Sauerstoff-Isotopen, insbesondere des Isotops  $^{18}\text{O}$ . Auf den folgenden 275 Seiten werden die physikalischen Eigenschaften des Sauerstoffs besprochen.

Hier nimmt unter dem Stichwort „Atom“ die Zusammenstellung des reichen Zahlenmaterials über den Atom- und Ionenradius und über das Atomvolumen des Sauerstoffs sowie deren Abhängigkeit vom Bindungspartner den Hauptraum ein. Beim Atomgewicht wird in einem geschichtlichen Überblick die  $1\frac{1}{2}$  Jahrhunderte währende Meinungsverschiedenheit über die Atomgewichtsbasis H oder O mit zahlreichen Zitaten belegt und an Hand eines Vergleichs der physikalischen und der chemischen Atomgewichtsskala die Problematik der Existenz zweier solcher Skalen dargetan, einer Problematik, die ja 1961 durch Einigung der Physiker und Chemiker auf die Bezugsbasis  $^{12}\text{C} = 12,0000$  ihr Ende gefunden hat. Etwas befremdend lesen sich die den Abschnitt „Atom“ beschließenden Ausführungen über die Bindigkeit des Sauerstoffs, wonach das Sauerstoffatom nach Bindung von 2 H-Atomen, stöchiometrisch einwertigen Gruppen oder Resten „eines der beiden ungepaarten Elektronen“ (gemeint ist: eines der beiden freien Elektronenpaare) zur Bindung eines Protons betätigen und dadurch dreibindig auftreten kann und wonach als Beispiel für eine Einbindigkeit des

Sauerstoffs das Acetat-Ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (statt des viel einfacheren, anorganischen Hydroxyl-Ions  $\text{OH}^-$ ) angeführt wird.

Das Stichwort „Molekel“ befaßt sich eingehend mit der Existenz, der Struktur und den Eigenschaften des Grundzustandes und zahlreicher Anregungszustände des atomaren und molekularen Sauerstoffs.

Im Rahmen der kristallographischen Eigenschaften beanspruchen die Abschnitte über die drei  $\text{O}_2$ -Modifikationen und über die Atomformfaktoren des Sauerstoffs besonderes Interesse. Bei den mechanisch-thermischen Eigenschaften interessieren vor allem die Angaben über das Normal-litergewicht des Sauerstoffs als Bezugsgröße für das spezifische Gewicht von Gasen, über den Siedepunkt des Sauerstoffs als Fixpunkt der Temperaturskala und über die Löslichkeit und Sorption des Sauerstoffs. Hervorzuheben sind weiterhin die umfangreichen Daten über das Gebiet der Sauerstoff-Optik (Linienpektren, Röntgenspektren, Mikrowellenspektren, Bandensysteme usw.) und über die elektrischen Eigenschaften des Sauerstoffs (Elektronenaffinitäten der Reaktionen  $\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{O}^-$ ,  $\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^{2-}$ ).

Im Kapitel „Elektrochemisches Verhalten“ (30 Seiten) werden Ausführungsformen und Potentiale der Sauerstoffelektrode behandelt, Angaben, die insbesondere im Hinblick auf das noch immer offene Problem brauchbarer Brennstoffelemente interessieren.

Gemäß dem „Prinzip der letzten Stelle“ wird im Kapitel über die chemischen Eigenschaften (196 Seiten) nur die Reaktion des Sauerstoffs (System-Nr. 3) mit Wasserstoff (System-Nr. 2) abgehandelt. Besonders begrüßenswert ist hier der einleitende Überblick, der zusammen mit Vorbemerkungen bei den einzelnen Abschnitten den mit dem Sachgebiet weniger Vertrauten in knapper Form informiert, das durch die Einteilung notwendig Getrennte miteinander verknüpft und als erweiterte Inhaltsangabe die Benutzung der Lieferung erleichtert. Zunächst wird behandelt: die Reaktionsauslösung durch reaktionsfremde O- und H-Atome, durch ionisierende Strahlung, durch stationäre elektrische Entladung, auf photochemischem Wege und durch Oberflächenkatalyse. Der umfangreichste Abschnitt des Kapitels ist dann der thermischen Reaktion gewidmet. Als Stichworte sind hier die Abgrenzung der Gebiete explosiver und stetiger Reaktion, der Reaktionsmechanismus sowie der Einfluß von Gefäßdimension, Wandmaterial und Fremdstoffen zu nennen. Angaben über die spezielle Anwendung dieser Erkenntnisse auf das Gebiet der Wasserstoff-Flammen finden sich im letzten Abschnitt, in dem alle Veröffentlichungen über Spektrum und Chemismus, über Kettenträger und Intermediärprodukte, über Flammen-temperatur und -geschwindigkeit, über Zündgrenzen und Zündtemperatur zusammengetragen sind.

Alles in allem eine in jeder Hinsicht anerkennenswerte und vollständige Bearbeitung, die die Literatur bis Ende 1949 berücksichtigt.

**System-Nr. 45: Germanium.** Ergänzungsband, 1958, XLIV, 576 Seiten mit 290 Abb., kart. DM 359.–, Ganzleinen DM 365.–. Bearbeitet von Frauke E. Cirkler-Trettin, H. Gedschold, A. Hirsch, Erna Hoffmann, W. A. v. Meyeren, W. Müller, L. Roth, F. Seufferling und Hildegard Wendt.

Die stürmische Entwicklung auf dem Gebiete des Germaniums in neuerer Zeit kommt darin zum Ausdruck, daß der 1931 (Nachdruck: 1953) erschienene Hauptband „Germanium“ nur 62 Seiten mit 2 Abb. umfaßte, während der vorliegende Ergänzungsband für die Beschreibung der Fortschritte in den Jahren 1931–1953 den nahezu zehnfachen Raum von 576 Seiten mit 290 Abb. benötigt.

Nach Angaben über das Vorkommen des Germaniums (26 Seiten) beansprucht mit 414 Seiten die Physik des Germaniums den weitaus größten Teil, nämlich drei Viertel des Bandumfangs, und innerhalb dieses physikalischen Kapitels wiederum nehmen bezeichnenderweise die optischen (38 Seiten), elektrischen (255 Seiten) und lichtelektrischen Eigenschaften (68 Seiten) mit insgesamt 361 Seiten den meisten Raum ein (im Hauptband fanden die elektrischen und licht-

elektrischen Angaben noch auf einer einzigen Seite Platz!). Hier dokumentiert sich die zunehmende Bedeutung und Verwendung des Germaniums in Form von Halbleiter-Dioden, -Transistoren und -Phototransistoren. Hervorzuheben ist hier das erfolgreiche Bemühen der für diesen Teil verantwortlichen beiden Mitarbeiter (*Frau E. Cirkler-Trettin* und *Wilhelm A. v. Meyeren*), die umfangreiche und komplizierte Materie auch dem Nichtspezialisten nahezubringen.

Im Kapitel über die optischen Eigenschaften wird ausführlich auf die Absorptions- und Emissionsspektren im gesamten Spektralbereich vom kurzwelligen UV über das Sichtbare bis zum langwelligen UR sowie auf das Röntgenspektrum, die Rekombinationsstrahlung und das Energiebändermodell eingegangen, das seinerseits für die Beschreibung des elektrischen und lichtelektrischen Verhaltens von Wichtigkeit ist.

Das Kapitel über die elektrischen Eigenschaften gliedert sich in zwei Unterkapitel: das sperrschichtfreie Germanium und das Germanium mit Sperrschichten. Im ersten Unterkapitel wird zunächst über die Leitungsphänomene im reinen, eigenleitenden Material (Eigenhalbleitung) und dann über die Leitungsvorgänge im fremdleitenden Germanium (Störstellenhalbleitung) berichtet, wobei ausführlich auch auf die verschiedenen Methoden zur Dotierung von Germanium mit Donatoren und Akzeptoren eingegangen wird. Das zweite Unterkapitel ist der Physik der Germanium-Sperrschichten gewidmet und berichtet zunächst über Germanium-Dioden (Gleichrichter) und Germanium-Transistoren (Verstärker), um dann auf die Technologie der Germanium-Dioden und -Transistoren, also die Verfahren zur Herstellung guter Gleichrichter- und Verstärkeranordnungen und die technisch gebräuchlichen Schaltungen und Anwendungen der Dioden und Transistoren einzugehen.

Das Kapitel über die lichtelektrischen Eigenschaften behandelt sowohl den äußeren wie den inneren lichtelektrischen Effekt. Im letzteren Fall werden dabei im Rahmen eines Abschnitts über den inneren Eigenphotoeffekt zunächst die an homogenem, sperrschichtfreiem Germanium und an inhomogenem Germanium mit Sperrschichten auftretenden photoelektrischen Erscheinungen betrachtet, wobei im Zusammenhang damit auch auf die an Sperrschichten beobachteten Photoeffekte und auf die – bereits praktische Bedeutung besitzenden – Photo-Dioden, -Transistoren und -Elemente eingegangen wird. Ein anschließender Abschnitt über den inneren Fremdphotoeffekt berichtet über den „Verunreinigungs-photoeffekt“ dotierter Germaniumkristalle, woran sich noch kleinere Abschnitte über den Photo-Diffusionseffekt und den Photo-Hall-Effekt anfügen.

Alles in allem genommen bildet dieser Teil des Germanium-Ergänzungsbandes eine besonders eindrucksvolle, die gesamte, auch die schwer zugängliche Literatur bis Ende 1954 vollständig erfassende Monographie, die nicht nur für den Chemiker, sondern in gleicher Weise auch für den Physiker und Techniker von außerordentlichem Werte ist.

Im Vergleich mit dem physikalischen tritt der chemische Teil des Germaniumbandes (Darstellung von Germanium und Germaniumverbindungen, chemisches und elektrochemisches Verhalten des Germaniums, Nachweis und Bestimmung, Legierungen, Verbindungen) mit insgesamt 136 Seiten an Umfang sehr zurück. Den Hauptteil bilden hier mit 101 Seiten die Verbindungen und Legierungen des Germaniums (System-Nr. 45) mit den Elementen der System-Nr. < 45. Die Hälfte hiervon ist den Germaniumhydriden (12 Seiten), Germaniumoxiden (14 Seiten), Germaniumchloriden (14 Seiten) und den germaniumorganischen Verbindungen (12 Seiten) gewidmet. Hier finden sich Angaben über die Hydride  $(\text{GeH})_x$ ,  $(\text{GeH}_2)_x$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  und  $\text{Ge}_3\text{H}_8$  sowie Hinweise auf die (neuerdings ebenfalls isolierten) höheren Hydride  $\text{Ge}_4\text{H}_{10}$  und  $\text{Ge}_5\text{H}_{12}$ , Angaben über die Oxyde  $\text{GeO}$  und  $\text{GeO}_2$  und deren „Hydrate“ [2]: das Germaniumhydroxyd

[2] Auf Seite 493 hat sich ein Druckfehler eingeschlichen: statt der richtigen Überschrift „Germanium und Sauerstoff“ findet sich hier versehentlich die Überschrift „Germanium und Wasserstoff“.

$\text{Ge}(\text{OH})_2$  und die Germaniumsäure  $\text{H}_2\text{GeO}_3$  sowie Angaben über die Germaniumchloride  $(\text{GeCl})_x$ ,  $\text{GeCl}_2$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeH}_n\text{Cl}_{4-n}$ ,  $\text{Ge}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{GeOCl}_2$  und  $\text{Ge}_2\text{OCl}_6$ . Besonders wertvoll ist das Kapitel über organische Verbindungen mit Ge-C-Bindung, das nahezu 300 Verbindungen, teilweise mit Ketten- und Ringstruktur, umfaßt, welche unter Einbeziehung der organischen Ester  $\text{Ge}(\text{OR})_4$ , Thioester  $\text{Ge}(\text{SR})_4$  und Amine  $\text{Ge}(\text{NR}_2)_4$  in einer Tabelle zusammengefaßt sind [3].

**System-Nr. 42: Zirkonium.** 1958, XXXVII, 448 Seiten mit 57 Abb., kart. DM 280.–, Ganzleinen DM 285.–. Bearbeitet von *M. Atterer, H. Balters, Hildegard Banse, K.-Ch. Buschbeck, H. Gedschold, R. Glauner, A. Hirsch, Isa Kubach, W. Müller, J. Nügler, Anne-Lise Neumann, Gertrud Pietsch-Wilcke, N. Polutoff, K. Rumpf, F. Seufferling, K. Swars und Hildegard Wendt*.

Der vorliegende, 448-seitige, abgeschlossene Zirkonium-Band der derzeitigen 8. Gmelin-Auflage tritt an die Stelle eines 206-seitigen Kapitels des vor 34 Jahren (1928) erschienenen Bandes „Zirkonium, Hafnium, Thorium, Niob, Tantal, Seltene Erden“ der 7. Gmelin-Auflage und berücksichtigt die Literatur bis Ende 1949.

Nach einem kurzen Abriß (1 Seite) über die Entdeckungsgeschichte des vor 173 Jahren (1789) von *M. H. Klaproth* im Mineral Zirkon entdeckten und danach benannten Elements beschäftigt sich der Band in gewohnt ausführlicher und vollständiger Weise (48 Seiten) mit dem Vorkommen des Zirkoniums. Die Abtrennung der Zirkonium-Mineralien von den übrigen nutzbaren Mineralien dieser Vorkommen erfordert meist umfangreiche Aufbereitungsprozesse, Reinigungsverfahren, Erzaufschlußmethoden und Trennoperationen, auf die zusammen mit Angaben über die technische Darstellung spezieller Zirkoniumverbindungen und über die Verwendung des Zirkoniums (als Werkstoff, in der Vakuum- und Elektrotechnik, in der Pyrotechnik, als Legierungsbestandteil) und von Zirkoniumverbindungen (z. B. des Zirkoniumdioxids, des Zirkoniumsilicats und anderer Verbindungen für feuerfeste Massen, zur Herstellung von Gläsern, als Trübungsmittel für Emailen und Glasuren, als Füllstoffe und Pigmente, als Katalysatoren und Sorbentien, in der Beleuchtungs- und Elektronentechnik) zusammenfassend in einem 34-seitigen Kapitel eingegangen wird. Die anschließende, 108-seitige Besprechung des elementaren Zirkoniums unterteilt sich wie üblich in die Darstellung (18 Seiten), die physikalischen Eigenschaften (55 Seiten) und das elektrochemische und chemische Verhalten (35 Seiten) des Elements. Aus dem letzten Abschnitt ist die zusammenfassende Darstellung „Allgemeine Reaktionen der Zirkoniumsalze“ hervorzuheben, in der auch die analytischen Reaktionen des Zirkoniums weitgehend mitberücksichtigt werden.

Das dann folgende 5-seitige Kapitel über die bis jetzt bekannten Legierungen des Zirkoniums umfaßt die Legierungen des Zirkoniums (System-Nr. 42) mit den Metallen der System-Nr. 18 (Antimon) bis 41 (Titan), also die Legierungen von Zr mit Sb, Be, Ca, Zn, Cd, Hg, Ga und Ti. Die ebenfalls hierhergehörenden Legierungen mit den Metallen Mg (System-Nr. 27) und Al (System-Nr. 35) wurden bereits, entgegen dem sonst befolgten „Prinzip der letzten Stelle“ in den Lieferungen Magnesium A 4 (1952) und Aluminium A 5 (1937; Nachdruck: 1953) behandelt, während die Legierungen des Zirkoniums mit Elementen niedrigerer System-Nr. als Sb im anschließenden, 252 Seiten starken Kapitel über Verbindungen des Zirkoniums mit Elementen bis zur System-Nr. 41 (Titan) mitbehandelt werden.

Aus diesem letzten Kapitel seien herausgegriffen die Abschnitte über die Lösungen von Wasserstoff in Zirkonium und das Hydrid  $\text{ZrH}_2$  (12 Seiten), über die Lösungen von Sauerstoff in Zirkonium und das Zirkoniumdioxid  $\text{ZrO}_2$  und seine Hydrate (53 Seiten), über die Lösungen von Stickstoff

[3] Die Aminogruppe  $\text{NR}_2$  wird in der Tabelle vielfach versehentlich als NR wiedergegeben, z. B.:  $\text{Ge}(\text{NCH}_3)_4$  statt richtig  $\text{Ge}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ .

in Zirkonium und die Verbindungen  $ZrN$  und  $Zr(NO_3)_4$  (15 Seiten), die Zirkoniumchloride  $ZrCl_2$ ,  $ZrCl_3$ ,  $ZrCl_4$  und  $ZrOCl_2$  (30 Seiten), die Zirkonium-sulfide, -sulfite und -sulfate (27 Seiten), das Zirkoniumcarbid  $ZrC$  und die zirkoniumorganischen Verbindungen (18 Seiten), die Zirkonium-silicide und -silicate (11 Seiten), die Zirkonium-phosphide und -phosphate (10 Seiten) und die Zirkonate der Alkali- und Erdalkalimetalle samt ihren Derivaten (41 Seiten), Ausführungen, die insgesamt fast 90 % des den Zirkoniumverbindungen gewidmeten Umfangs beanspruchen.

In Anbetracht der neuerlichen Verwendung des Zirkoniums in der Reaktortechnik wird das Erscheinen des vorliegenden Bandes, der alle erreichbare, auch schwer zugängliche Originalliteratur auswertet, nicht nur von den Chemikern, sondern auch von den Physikern und Technologen dankbar begrüßt werden.

**System-Nr. 43: Hafnium.** Ergänzungsband, 1958, II, IV, 23 Seiten mit 1 Abb., kart. DM 19.—, Ganzleinen DM. 24.—. Bearbeitet von *H. Balters, R. Glauner, W. Müller, J. Nägler, Gertrud Pietsch-Wilcke, K. Rumpf, F. Seufferling, K. Swars und Hildegard Wendt.*

Mit dieser 23-seitigen Ergänzung, die den 1941 (Nachdruck: 1955) erschienenen, 62-seitigen Hauptband für die Literaturperiode 1940–1949 weiterführt, ist die Behandlung der Untergruppe IVb des Periodensystems, umfassend die Elemente Titan (1951), Zirkonium (1958), Hafnium (1958) und Thorium (1955), mit dem einheitlichen Literatur-Schlußtermin von Ende 1949 abgeschlossen. Sie beansprucht zusammengekommen einen stattlichen Umfang von 1420 Seiten mit 194 Abb.

Der kleine Umfang des vorliegenden Ergänzungsbändchens zeigt, daß das Hafnium seit dem Erscheinen des Hauptbandes keine allzugroße weitere Bearbeitung erfahren hat. Nach Angaben über das Vorkommen des stets mit Zirkonium vergesellschafteten Elements (4 1/2 Seiten) und über die Darstellung und Verwendung des Hafniums und seiner Verbindungen (4 Seiten) berichtet die Lieferung über die Physik des Hafniums (7 1/2 Seiten) sowie über das chemische und analytische Verhalten der Hafniumsalze (3 Seiten). Der Rest von 4 Seiten ist neueren Angaben über die Verbindungen des Hafniums mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Fluor, Chlor, Brom, Bor, Kohlenstoff, Phosphor und Strontium gewidmet.

**System-Nr. 15: Silicium.** Teil C (Organische Siliciumverbindungen), 1958, XII, 501 Seiten mit 41 Abb., kart. DM 309.—, Ganzleinen DM 314.—. Bearbeitet von *G. Huschke* und *U. Krüerke* unter der Redaktion von *G. Hantke.*

Für die Besprechung des Siliciums sind insgesamt 3 Teile vorgesehen (Teil A: Geschichtliches, Vorkommen. Teil B: Das Element und die anorganischen Verbindungen des Siliciums. Teil C: Organische Siliciumverbindungen). Hiervon steht Teil A noch aus. Der 923-seitige Teil B erschien 1959. Der hier zu referierende 501-seitige Teil C befaßt sich ausschließlich mit den organischen Siliciumverbindungen und berücksichtigt die Literatur bis Ende 1953, in Einzelfällen sogar darüber hinaus. Er stellt die imponierende Leistung zweier Mitarbeiter des Gmelin-Instituts dar, von denen der eine (*Ulrich Krüerke* als auswärtiger Mitarbeiter) die Kapitel über Verbindungen mit direkter Si–C-Bindung (326 Seiten) und

über Silikone (78 Seiten) bearbeitete, während der zweite (*Gerd Huschke*) das Kapitel über Verbindungen ohne direkte Si–C-Bindung (82 Seiten) verfaßte. Wenngleich sich auch dieser Gmelin-Band im wesentlichen dem Gmelin-Schema der Stoffwiedergabe anschließt, so wirkt er dennoch im Vergleich mit anderen Bänden geschlossener, was sicherlich auf die geringe Zahl der Bearbeiter zurückzuführen ist.

Der große Umfang der Lieferung dokumentiert eindrucksvoll das rasche Wachstum der Chemie der organischen Siliciumverbindungen in den letzten Jahrzehnten. In der vor 50 Jahren (1912) erschienenen 7. Auflage des „Gmelin“ genügte zur Behandlung der organischen Siliciumverbindungen mit direkter Si–C-Bindung noch eine einzige Seite!

Nach einer Einleitung über Systematik, Nomenklatur und Geschichte der siliciumorganischen Verbindungen mit Si–C-Bindung (8 Seiten) folgt eine Beschreibung der Tetraalkylsilane  $SiR_4$  (94 Seiten), Alkylhydrogensilane  $R_nSiH_{4-n}$  (13 Seiten), Alkylhalogensilane  $R_nSiX_{4-n}$  (68 Seiten), Alkylsilyl-ester  $(R_3Si)_nY$  (6 Seiten), Alkylalkoxysilane  $R_nSi(OR)_{4-n}$  (11 Seiten), Alkylsilanole  $R_nSi(OH)_{4-n}$  (42 Seiten), Alkylsiloxane „ $R_nSiO_{2-n/2}$ “ (63 Seiten), Alkylthiosilane  $R_nSi(SR)_{4-n}$  und „ $R_nSiS_{2-n/2}$ “ (1 Seite), Alkylaminosilane und Alkylsilazane  $R_nSi(NR_2)_{4-n}$  bzw. „ $R_nSi(NR)_{2-n/2}$ “ (9 Seiten), Alkylpolysilane  $Si_nR_{2n+2}$  (10 Seiten) und Trialkylsilyl-Metallverbindungen  $R_3SiM$  (1 Seite).

An diesen insgesamt 326-seitigen Teil über Verbindungen mit mindestens einer direkten Si–C-Bindung schließt sich ein 82-seitiger Bericht über organische Siliciumverbindungen ohne direkte Si–C-Bindung an, der nach einem einleitenden Abschnitt über Systematik, Geschichte und Allgemeines (2 Seiten) sowohl auf Monokieselsäureester  $Si(OR)_4$  bzw.  $SiO(OR)_2$  (63 Seiten) wie auf Polykieselsäureester „ $(RO)_nSiO_{2-n/2}$ “ (17 Seiten) samt ihren Derivaten eingeht.

Insgesamt werden so mehr als 3000 Verbindungen teils einzeln beschrieben, teils gruppenweise in 146 umfangreichen Tabellen (mit Angaben über Darstellung und Eigenschaften) abgehandelt. Zur Erleichterung des Auffindens bestimmter Individuen in diesen Tabellen ist jeder Verbindung eine Kennziffer vorangestellt, deren Bedeutung dem Abschnitt „Systematik“ zu entnehmen ist.

Die Beschreibung dieser Siliciumverbindungen bildet dann die Grundlage für den 78-seitigen Bericht über die technisch mehr und mehr an Bedeutung gewinnenden Silikone, in dem nach einem einleitenden, insbesondere der Struktur des Silikon-Gerüsts gewidmeten Überblick (6 Seiten) auf die allgemeinen Methoden zur Darstellung von Silikonen (17 Seiten) und auf die spezielle Technologie der Silikone (55 Seiten) eingegangen wird. In diesem Teil kommen alle Arten der Silikone samt ihren Verwendungsmöglichkeiten zur Sprache, also sowohl die Silikon-Öle wie die Silikon-Pasten, -Schmierfette, -Harze, -Kautschuke, -Kitte, -Entschäumer, -Filme und -Imprägnierungen.

Ein abschließendes, 15-seitiges, alphabetisches Sachverzeichnis erleichtert zusammen mit der erwähnten Bezifferungs-Systematik das Zurechtfinden in diesem Band, der als Nachschlagewerk trotz anderer Neuerscheinungen auf diesem Gebiete nicht seinesgleichen hat und zu dem man die Gmelin-Redaktion beglückwünschen kann.

*E. Wiberg* [NB 833]

*Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind*

Redaktion: 69 Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf 24975; Fernschreiber 04-61855 foerst heidelbg.

© Verlag Chemie, GmbH. 1962. Printed in Germany.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält sich der Verlag vor. — Die Herstellung einzelner photomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt.

Verantwortlich für den wissenschaftl. Inhalt: Dipl.-Chem. *F. L. Boschke*, Heidelberg; für den Anzeigenteil: *W. Thiel*. — Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer *Eduard Kreuzhage*), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher 3635 · Fernschreiber 04-65516 chemieverl whh; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: *Druckerei Winter*, Heidelberg