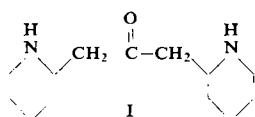


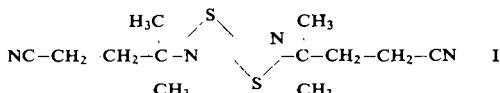
**Über Konstitution und Synthese von Anaferin**, einem neuen Alkaloid aus der Wurzel von *Withania somnifera Dunal*, berichten A. Rother, J. M. Bobbitt und A. E. Schwarting. Anaferin-dihydrochlorid, Fp = 222,5–223,5 °C, wurde aus einem alkoholischen Extrakt mittels Ionenaustauschchromatographie und Craig-Verteilung isoliert (freie Base: Kp<sub>0,01</sub> = 55 °C, hygroskopisches Öl). Auf Grund von IR- und Massenspektrum sowie der Bildung eines N,N'-Diacetyl-Derivates und



in Verbindung mit biogenetischen Überlegungen kommt dem Alkaloid Konstitution I zu. Sie wurde durch Synthese der Verbindung, ausgehend von Chlorameisensäure und 2-Picoly-Li, bestätigt. Anaferin ist optisch inaktiv, wobei noch unbekannt ist, ob die *meso*- oder *dl*-Form vorliegt. / Chem. and Ind. 1962, 654 / Ma. [Rd 261]

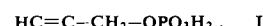
**N-substituierte Bis-acetamide, hochwirksame Lokalanästhetica**, stellten J. Seifter, J. M. Glassman und G. M. Hudyma dar. Oxethazain (*N,N*-Bis-(N-methyl-N-phenyl-tert-butylacetamido)-β-hydroxyäthylamin-HCl) und mehrere Derivate sind weitaus stärker wirksam als Cocain, Procain, Lidocain, Dibucain u.a. Lokalanästhetica. Sie sind bei örtlicher Anwendung an der Cornea, auf der Haut und intraspinal wirksam, besitzen eine große therapeutische Breite bei intragastraler Verabreichung (gut bei allen Magenschmerzen). Die Verbindungen sind als schwache Basen auch gegenüber Magensäure beständig. / Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 109, 664 (1962) / –De. [Rd 243]

**Thiazolo(5,4-d)-thiazole, neue Hypnotica**, fanden H. T. Fikrat und J. F. Oneto. Das 1,1-Dimethyl-3-cyanopropyl-Derivat (I) erzeugt an Mäusen, Ratten, Meerschweinchen und Hunden bei Gaben von 2–200 mg/kg innerhalb 15–30 min Schlaf für 2 bis 3 Stunden, ohne vorhergehende Excitationsphase, bei normalem Schlafencephalogramm. Die LD<sub>50</sub> liegt



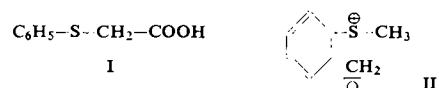
bei allen Tieren oberhalb 1250 mg/kg. I, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, Fp = 109–111 °C besitzt hochselektive Wirkung allein auf das Schlafzentrum. / J. Pharm. Sci. 51, 527 (1962) / –De. [Rd 244]

**Echte alkalische Hydrolyse einer Monoalkylphosphorsäure** unter Spaltung der P–O-Bindung wiesen E. Cherbuliez, H. Dahn, H. Moll, H. Probst und J. Rabinowitz an der Propargylphosphorsäure (I) nach, die unter Verwendung von H<sub>2</sub><sup>18</sup>O in 1 n NaOH bei 100 °C hydrolysiert wurde

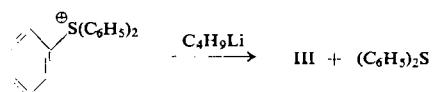


Das <sup>18</sup>O wurde im gebildeten Phosphat gefunden. Andere unter diesem Gesichtspunkt untersuchte Alkylphosphorsäuren sind ziemlich alkalistabil, oder erleiden im Falle einer Aktivierung der Nachbarwasserstoffatome eine α,β-Eliminierung, die gewöhnlich rascher verläuft, als die Hydrolyse. Soweit eine Verallgemeinerung auf die alkalische Hydrolyse von Monoalkylphosphorsäuren möglich ist, erlaubt es die Methode, zwischen β-Eliminierung und echter Hydrolyse zu unterscheiden. / Helv. chim. Acta 45, 1075 (1962) / –Bs. [Rd 299]

**Die Reaktion von Dehydrobenzol mit Thioäthern** studierten V. Franzen, H.-J. Joschek und C. Mertz. Dehydrobenzol, aus o-Chlorbrombenzol mit Butyl-lithium dargestellt, gibt mit Dimethylsulfid bei anschließender Carboxylierung S-Phenyl-thioglykolsäure (I), wenn man einen Überschuß an Butyl-lithium verwendet. Mit einem Äquiv. Butyl-lithium entstehen Methyl-phenyl-sulfid (75 %) und Polymethylen. Offenbar wird das intermedien auftretende Ylid II durch Butyl-lithium stabilisiert. Das Polymethylen bildet sich nicht über



freies Methylen; es gelang nicht, das CH<sub>2</sub> durch eine Abfangreaktion nachzuweisen. Mit Diäthylsulfid liefert Dehydrobenzol (III) Äthylen und Phenyl-äthyl-sulfid; mit Diphenylsulfid reagiert es in Anwesenheit einer metallorganischen



schen Base nicht zu einem Ylid, sondern lagert die metallorganische Verbindung an. Umgekehrt entstehen aus Triphenylsulfonium-bromid und Butyl-lithium Dehydrobenzol und Diphenylsulfid. / Liebigs Ann. Chem. 654, 82 (1962) / –Sk. [Rd 300]

## 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/Bergstr.

Die nachfolgende Besprechung beschließt das in Heft 11 [1] dieser Zeitschrift begonnene und in den Heften 12 [2] und 14 [3] fortgesetzte Referat über neu erschienene Gmelin-Lieferungen mit einem Bericht über die drei Bände des Jahres 1961.

**System-Nr. 60: Kupfer.** Teil B, Lieferung 2 (Verbindungen Kupfer-Bor bis Kupfer-Wismut), 1961. XLI, 352 Seiten mit 38 Abb., Ganzleinen [4] DM 231. – Bearbeitet von Olga An-

[1] Angew. Chem. 74, 393 (1962).

[2] Angew. Chem. 74, 439 (1962).

[3] Angew. Chem. 74, 518 (1962).

[4] Die Gmelin-Bände werden von dieser Lieferung ab nicht mehr kartoniert angeboten.

gern, M. Atterer, H. Balters, K.-Chr. Buschbeck, R. Gagarin, Emma Haller, Erna Hoffmann, K. Holzapfel, Ellen v. Lindauer-Schön, Ph. Stiess, K. Swars.

Mit dieser Lieferung Kupfer B 2 (352 Seiten mit 38 Abb.) wird die drei Jahre zuvor (1958) erschienene und in dieser Zeitschrift bereits besprochene [1] Lieferung Kupfer B 1 fortgesetzt. Sie behandelt die Verbindungen des Kupfers mit den Elementen Bor, Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut.

Den Hauptraum der Lieferung (über 70 % des Textes) beanspruchen die Verbindungen des Kupfers mit Kohlenstoff (252 Seiten). Das Kapitel beginnt mit einem Abschnitt über Kupferacetylene (17 Seiten) und geht dann nach einer kurzen Erörterung der angeblichen Existenz eines Kupfercarbonyls (1 Seite) zu den Kupfercarbonaten (16 Seiten) über, bei denen insbesondere auf die basischen Kupfer(II)-carbonate 2 CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub> (Azurit) und CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub> (Malachit) eingegangen wird. Das anschließende umfangreiche Kapitel über Kupfersalze organischer Säuren (185 Seiten) berücksichtigt aliphatische und aromatische Mono-, Di- und

Polycarbonsäuren, ungesättigte Carbonsäuren, Hydroxy-, Oxo-, Nitro-, Halogeno- und Cyano-carbonsäuren, die Pikrinsäure sowie aliphatische und aromatische Sulfin- und Sulfonsäuren. Dies stellt eine wesentliche Erweiterung gegenüber der Auswahl an organischen Salzen in anderen Bänden des Gmelin-Handbuches dar, gerechtfertigt durch die besondere Bedeutung vieler organischer Kupfersalze. Für die Auswahl war neben der Wichtigkeit der betreffenden Verbindungen auch die Herausarbeitung von Zusammenhängen ausschlaggebend. Innerkomplexe Kupferverbindungen werden in diesem Kapitel zum Unterschied von den kationischen und anionischen Kupferkomplexen nicht berücksichtigt; ihre Beschreibung soll in der letzten Lieferung von Teil B des Kupfers folgen. Bei den Acidocuprat-Ionen, also den anionischen Kupferkomplexen, werden in Abweichung vom Gmelin-Prinzip der letzten Stelle die zugehörigen Salze des Zusammenhangs wegen gleich mitbehandelt, statt daß sie erst in der nächsten Kupfer-Lieferung unter dem Stichwort des betreffenden Metalls erscheinen. Dies bewährt sich etwa bei der Behandlung der Kupfertartrate und der Fehlingschen Lösung (23 Seiten), da ja bei den als Bodenkörper der Fehlingschen Lösung auftretenden Tartratocuprat-Ionen die komplexen Anionen die primäre und die Kationen nur eine sekundäre Rolle spielen. Den Abschluß des Kapitels bilden die Cyanide, Cyanate, Rhodanide und verwandte Verbindungen des Kupfers (33 Seiten), bei denen zwar wie zuvor auch die Acidocuprat-Ionen mitberücksichtigt werden, bei denen aber – wie bei den anionischen Kupfercarbonat-Komplexen – die zugehörigen Metallsalze erst bei der fortsetzenden Kupfer-Lieferung B 3 unter dem Stichwort der betreffenden Metalle auftauchen werden.

Die Abschnitte über die Verbindungen des Kupfers mit Bor (7 Seiten), Silicium (21 Seiten), Phosphor (29 Seiten), Arsen (34 Seiten), Antimon (6 Seiten) und Wismut (3 Seiten) nehmen gegenüber den Kupfer-Kohlenstoff-Verbindungen einen wesentlich geringeren Raum (zusammen 100 Seiten) ein. Erwähnenswert sind hier die Ausführungen über Cu-B-Legierungen und Kupferborate, über Cu-Si-Legierungen und Kupfersilicate, über Cu-P-Legierungen, Kupferphosphide und Kupferphosphate, über Cu-As-Legierungen, Kupferarsenite und Kupferarsenate sowie über Kupferantimonate und Kupferbismutite. Auf besonderes Interesse dürfte in diesem Teil der Lieferung der 24-seitige Abschnitt über Kupferarsenite („Scheele's Grün“) und Kupferarsenate (Schädlingsbekämpfung, Pflanzenschutz, „Schweinfurter Grün“) stoßen. Die Literatur ist bis Ende 1949 vollständig, in besonderen Fällen bis 1958 auswahlweise berücksichtigt. Wenn an dem Band etwas zu beanstanden ist, so ist es die vielfach recht unübersichtliche typographische Anordnung im 41-seitigen, deutsch-englischen Inhaltsverzeichnis. So läßt sich beispielsweise nur mit Mühe feststellen, wo etwa der Abschnitt über Kupfersalze aliphatischer Monocarbonsäuren endet oder der Abschnitt über Kupfersalze von Di- und Polycarbonsäuren beginnt. Denn Überschriften wie die genannten, die im Text als Hauptüberschriften fungieren, sind im Inhaltsverzeichnis mit denselben Schrifttypen wiedergegeben wie die Einzelverbindungen, so daß sie sich von diesen im Schriftbild nicht abheben. Ähnliches gilt für die Inhaltsübersichten anderer Gmelin-Lieferungen. Beispielsweise werden im Inhaltsverzeichnis des nachfolgend besprochenen Calcium-Bandes an vielen Stellen Hauptüberschriften mit weniger fetten Lettern wiedergegeben als die Nebenüberschriften, so daß etwa die Abschnitte „Das System CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>“ und „Das System CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O“ im Blickfang der typographischen Anordnung als Unterkapitel des Stichwörtes „Calciumhypophosphate“ erscheinen, während mit ihnen in Wirklichkeit ein neues Kapitel über Calciumphosphate eingeleitet wird. Hier sollte man sich im Interesse eines leichteren Auffindens bestimmter Sachverhalte etwas mehr Mühe geben.

**System-Nr. 28: Calcium.** Teil B, Lieferung 3 (Schluß der Verbindungen), 1961. LXII, 912 Seiten mit 133 Abb., Ganzleinen DM 568.-. Bearbeitet von B. Apel, M. Atterer, Marianne Drössmar-Wolf, H. Gedchold, Erna Hoffmann, G. Kirschstein, P. Koch, H. K. Kugler, A. Kunze, H. Lehl, J. Nägler †, L.

Roth, L. Thaler, Ursula Trobisch-Raussendorf, Hildegard Wendt.

Mit dieser 912-seitigen Lieferung Calcium B 3, welche die vier Jahre zuvor (1957) erschienene Lieferung Calcium B 2 (Verbindungen bis Dithionit) weiterführt, findet die System-Nummer Calcium ihren Abschluß. Sie umfaßt nunmehr in zwei Teilen (A: Geschichtliches, Vorkommen, Das Element und seine Legierungen, B: Verbindungen des Calciums) insgesamt 2056 Seiten mit 236 Abb. (A: 488 Seiten, 29 Abb. B: 1568 Seiten, 207 Abb.).

Den Inhalt des vorliegenden Bandes bilden die in Lieferung B 2 noch nicht zum Zuge gekommenen Calcium-Schwefel-Verbindungen sowie die Verbindungen des Calciums (System-Nr. 28) mit den auf den Schwefel folgenden Elementen der System-Nummern 10 bis 27 (Selen, Tellur, Bor, Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut, Alkalimetalle einschließlich Ammonium, Beryllium, Magnesium). Bei allen behandelten Calciumverbindungen ist die zugehörige Technologie ausgeklammert, da diese bereits in der Lieferung Calcium B 1 ausführlich beschrieben wurde. In Anbetracht der Fülle des behandelten Stoffs muß sich die Besprechung hier auf einige Beispiele beschränken.

Das Kapitel über Verbindungen des Calciums mit Schwefel (142 Seiten) beginnt mit einem 3-seitigen Überblick über die Kinetik und die Statik des Ca-S-O-Systems und wendet sich dann hauptsächlich der Besprechung des Calciumsulfits (15 Seiten) und Calciumsulfats (111 Seiten) zu, während der Rest von 13 Seiten weniger wichtigen Calcium-Schwefel-Verbindungen wie dem Calciumthiosulfat (8 Seiten) und dem Calciumdithionat (2 Seiten) gewidmet ist. Der Abschnitt über das Calciumsulfat CaSO<sub>4</sub> – einschließlich des für den Holzaufschluß („Sulfitzellstoff“) technisch wichtigen Calciumhydrogensulfats Ca(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – beschäftigt sich nach Ausführungen über Darstellung und Eigenschaften der Verbindung insbesondere mit dem System CaSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (Calciumsulfat-Hydrate) und CaO-SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (Bodenkörper, Kristallisationstemperaturen, Dampfdrucke, Leitfähigkeit, Lösungsgleichgewichte). Das wesentlich umfangreichere Kapitel über das Calciumsulfat behandelt sowohl die wasserfreie Verbindung CaSO<sub>4</sub> („Anhydrit“), wie die Hydrate CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O („Gips“) und CaSO<sub>4</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O („Stuckgips“). Es beginnt mit 4-seitigen Angaben über das System CaO-SO<sub>3</sub> (feste Phasen, Schmelzgleichgewichte, Dampf- und Dissoziationsdrucke, Dissoziationsgeschwindigkeit, thermodynamische Daten) und geht dann zunächst zur Beschreibung der Darstellung und der Eigenschaften des wasserfreien Calciumsulfats (46 Seiten) über, wobei u. a. näher auf die Kristallstrukturen der drei CaSO<sub>4</sub>-Modifikationen (CaSO<sub>4</sub> I: Hochtemperaturform; CaSO<sub>4</sub> II: unlöslicher Anhydrit; CaSO<sub>4</sub> III: löslicher Anhydrit), auf das optische Verhalten von CaSO<sub>4</sub>-Kristallen und auf das System CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O (nonvariable und univariablen Gleichgewichte, Dampfdrucke, thermodynamische Daten) eingegangen wird. Der letztere Abschnitt leitet dann zu den Hydraten des Calciumsulfats über. Hier wird im Abschnitt über den Gips (18 Seiten) besonders auf die kristallographischen und optischen Eigenschaften des Gipses und auf sein Verhalten bei der Entwässerung („Gipskochen“, Bildung von „Stuckgips“ und „Estrichgips“) eingegangen, was anschließend Gelegenheit zur Besprechung des als Bau- und Spezialgips technisch wichtigen Hemihydrats CaSO<sub>4</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O (16 Seiten) gibt, bei dem insbesondere die Reaktion mit Wasser („Abbinden“ von Gips) und die zugehörigen thermodynamischen Daten behandelt werden. Den Abschluß der Ausführungen über das Calciumsulfat bilden Abschnitte über besondere Formen des Calciumsulfats (1 Seite), über die Eigenschaften wässriger Calciumsulfat-Lösungen (20 Seiten), über organische Addukte des Calciumsulfats (1 Seite), über das CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-System und die zugehörigen Calciumhydrogensulfate (2 Seiten) und über Doppelsalzsysteme des Calciumsulfats (3 Seiten).

Ausführungen über die den Calcium-Schwefel-Verbindungen analogen Calcium-Selen- (3 Seiten) und Calcium-Tellur-Verbindungen (2 Seiten) vervollständigen das Kapitel über Verbindungen des Calciums mit den Elementen der 6. Hauptgruppe des Periodensystems.

Der Abschnitt über Verbindungen des Calciums mit Bor (17 Seiten) befaßt sich mit dem Calciumborid  $\text{CaB}_6$  (3 Seiten) und mit den Calciumboraten und ihren Abkömmlingen (14 Seiten), wobei im letzteren Fall sowohl das System  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ , entsprechend den wasserfreien Calciumboraten, wie das System  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , entsprechend den Calciumborat-Hydraten, behandelt wird.

Es schließen sich die Verbindungen zwischen Calcium und Kohlenstoff an, die knapp  $\frac{1}{4}$  des vorliegenden Bandes ausfüllen (209 Seiten). Hier wird zunächst auf das technisch wichtige Calciumcarbid  $\text{CaC}_2$  eingegangen (30 Seiten), bei dem die in Lieferung B 1 ausführlich behandelte Technologie u. a. durch Angaben über die laboratoriumsmäßige  $\text{CaC}_2$ -Darstellung, über die Gitterstrukturen der vier  $\text{CaC}_2$ -Modifikationen, über das chemische Verhalten von  $\text{CaC}_2$  gegen Elemente und Verbindungen (insbesondere Wasser) und über das  $\text{CaC}_2$ - $\text{CaO}$ -System ergänzt wird. Die nun folgenden Ausführungen über das Calciumcarbonat  $\text{CaCO}_3$  (106 Seiten) beginnen mit einem 11-seitigen Abschnitt über das  $\text{CaO}$ - $\text{CO}_2$ -System (feste Phasen, Kinetik, Gleichgewichte) und gehen dann zur Darstellung (17 Seiten) von  $\text{CaCO}_3$  über, wobei sowohl die verschiedenen Modifikationen (Calcit, Aragonit, Vaterit) wie besondere Formen (Suspensionen, Sole, Gelé) berücksichtigt werden. Aus dem Abschnitt über die physikalischen Eigenschaften (42 Seiten) sind hervorzuheben die Angaben über die gegenseitigen Umwandlungen und die Gitterstrukturen der drei  $\text{CaCO}_3$ -Modifikationen und über die Doppelbrechung von  $\text{CaCO}_3$ -Kristallen, aus dem Abschnitt über das chemische Verhalten (36 Seiten) die Angaben über die Gleichgewichte in den Systemen  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CaCO}_3$ -Hydrate) und  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Calciumhydrogencarbonat). Von den auf das Calciumcarbonat folgenden, auf den restlichen 73 Seiten des Calcium-Kohlenstoff-Kapitels behandelten Verbindungen seien angeführt: das Calciumcyanid (5 Seiten), Calciumcyanamid (10 Seiten), Calciumrhodanid (4 Seiten), Calciumformiat (6 Seiten), Calciumacetat (10 Seiten), Calciumoxalat (14 Seiten), Calciumtartrat (8 Seiten) und Calciumsaccharat (9 Seiten).

Das Kapitel über Verbindungen des Calciums mit Silicium (86 Seiten) beschäftigt sich nach einleitenden Angaben über das System  $\text{Ca} \cdot \text{Si}$  (1 Seite) mit den drei Calciumsiliciden  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ,  $\text{CaSi}$  und  $\text{CaSi}_2$  (5 Seiten), um dann zu den Calciumsilikaten (63 Seiten) und deren Abkömmlingen (17 Seiten) überzugehen. Der Abschnitt über die Calciumsilikate umfaßt sowohl die wasserfreien (System  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ; Einzelglieder  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) wie die wasserhaltigen Verbindungen (System  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; Einzelglieder  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und andere), ein Problemgebiet, das z. B. für das Verständnis der Vorgänge bei der Bildung und beim Erhärten von Zement von Wichtigkeit ist.

Großem Interesse dürfte auch das Kapitel über Verbindungen des Calciums mit Phosphor begegnen (108 Seiten). Es befaßt sich nach einleitenden Ausführungen über Calciumphosphid, -hypophosphit, -phosphit und -hypophosphat (7 Seiten) vor allem mit den Calciumphosphaten und deren Derivaten (101 Seiten). Hier wird zunächst auf die Systeme  $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  eingegangen, um dann zu Einzelgliedern wie dem „Hilgenstockit“  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$ , dem „Hydroxylapatit“  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ , „Fluorapatit“  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ , „Chlorapatit“  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$ , „Sulfatapatit“  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaSO}_4$  und „Carbonatapatit“  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$ , dem tertiären, sekundären und primären Calciumphosphat  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$  bzw.  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , dem Silicocarnotit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (Thomasmehl) und anderen Silicatphosphaten, sowie den Calciumpolyphosphaten  $\text{Ca}_{n+2}(\text{P}_n\text{O}_{3n+1})_2$  und Calciummetaphosphaten  $\text{Ca}_n(\text{PO}_3)_{2n}$  überzugehen, einem Gebiet, das u. a. für die Düngemittel-Industrie von besonderer Bedeutung ist.

Die den Calcium-Phosphor-Verbindungen analogen Calcium-Arsen- (15 Seiten), Calcium-Antimon- (3 Seiten) und Calcium-Wismut-Verbindungen (1 Seite) vervollständigen die Ausführungen über die Verbindungen des Calciums mit den Elementen der 5. Hauptgruppe des Periodensystems.

Im 141-seitigen Kapitel über Verbindungen des Calciums mit den Alkalimetallen Li, Na, K, Rb, Cs (98 Seiten) und mit den Erdalkalimetallen Be und Mg (43 Seiten) werden zahllose Verbindungssysteme behandelt, darunter die für die Bildung glasig erstarrender Schmelzen (Alkalikalkgläser) typischen Silicatsysteme  $\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  und  $\text{CaO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ , die für die Dolomitbildung wichtigen Carbonatsysteme  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{CO}_2$  und  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sowie das für das Verständnis der Magnesiumcalciumsilicat-Bildung grundlegende Silicatsystem  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ . Eingeschlossen sind bei den Alkalimetallen auch Angaben über Calcium-Ammonium- und Calcium-Hydrazinium-Verbindungen.

Der inhaltsreiche Band schließt mit einem 31-seitigen Kapitel über allgemeine Reaktionen des Calcium-Ions und einem 154-seitigen Kapitel über Nachweis und Bestimmung von Calcium (75 Seiten), Strontium (36 Seiten) und Barium (43 Seiten). Dieser Teil vermittelt einen wertvollen Überblick über das Verhalten des Calcium-Ions gegenüber anorganischen und organischen Verbindungen und bei Ionenaustauschreaktionen, sowie über die zum Nachweis, zur Bestimmung und zur Abtrennung des Calciums und seiner Elementhomologen Strontium und Barium geeigneten analytischen Reaktionen, unter denen bei der großen Verbreitung und Bedeutung der Erdalkalien namentlich die Abschnitte über Spezialmethoden zur Bestimmung in bestimmten Materialien interessieren dürften.

Alles in allem liegt somit in der Lieferung Calcium B 3 ein Gmelin-Band vor, der ob seiner Vollständigkeit und sorgfältigen Gliederung Bewunderung abnötigt. Die Literatur ist bis Ende 1949 vollständig berücksichtigt. Die weiterführende Literatur der Jahre ab 1950 ist den einzelnen Kapiteln als Ergänzung, im allgemeinen ohne vollinhaltliche Auswertung, beigefügt. Nur bei solchen Abschnitten, bei denen die Entwicklung ab 1950 besonders lebhaft war, ist auch der Text dieser Entwicklung angepaßt.

**System-Nr. 58: Kobalt.** Ergänzungsband zu Teil A, 1961. LXXII, 886 Seiten mit 188 Abb., Ganzleinen DM 556.-. Bearbeitet von H. Balters, Anna Bohne-Neuber, K.-Chr. Buschbeck, G. Czack, H. Feicht, R. Gagarin, R. Glauner, H. Golder, G. Huschke, Isa Kubach, H. K. Kugler, H. Lehl, Margarete Lehl-Thalinger, W. Müller, Josef Nägele †, Gertrud Pietsch-Wilcke, F. Plessmann, N. Polutoff, G. Rinck, K. Rumpf, Edith Schleitzer-Steinkopf, Ursula Venzke-Sante.

Der vorliegende 886-seitige Ergänzungsband setzt den vor 30 Jahren (1930/31) mit 2 Lieferungen abgeschlossenen Teil A des Kobalts (Geschichtliches, Vorkommen, Das Element und seine Verbindungen, 502 Seiten mit 33 Abb.) für die Jahre 1932–1949 fort. Der entsprechende Ergänzungsband zum 1930 erschienenen Teil B (Ammine des Kobalts) ist in Bearbeitung und soll noch dieses Jahr erscheinen.

Der Band beginnt mit einem 32-seitigen geschichtlichen Überblick, in dem u. a. auf neuere Arbeiten über Herkunft und Bedeutungsinhalt des Wortes Kobalt, auf die Geschichte der Verwendung von Kobaltmineralien als Färbemittel von Glas und Glasuren im europäischen und außereuropäischen Raum und auf die Entdeckungsgeschichte des metallischen Kobalts und der Kobaltverbindungen eingegangen wird.

Das anschließende 150-seitige Kapitel über das Vorkommen beschäftigt sich zunächst mit dem außerirdischen Vorkommen des Kobalts (13 Seiten) auf der Sonne, auf den Planeten, in Sternatmosphären sowie als ständiger Bestandteil der Metall-, Sulfid- und Silicatphase von Meteoriten, um dann zur Geochemie des Kobalts (83 Seiten), und zwar sowohl zu den kristallchemischen Grundlagen wie zu den Vorkommen in der Lithosphäre (magmatische Abfolge, sedimentäre Abfolge), in der Hydrosphäre (Meerwasser, Grundwasser, Quellen, Flüsse, Binnenseen, Mineralwässer) und in der Biosphäre (Höhe der Gehalte, Art des Auftretens, Aufnahme, Wanderung, physiologische Bedeutung) überzugehen. Das Kapitel schließt mit einer 42-seitigen topographischen Übersicht (Wirtschaftsstatistik, europäische und außereuropäische Lagerstätten) und einer 12-seitigen Zusammenstellung der wichtigsten Kobaltmineralien.

Das 27-seitige Kapitel über die Technologie des Kobalts und seiner Verbindungen umfaßt die Aufbereitung von Kobalterzen, den Aufschluß der Erze und die Verarbeitung von Zwischenprodukten (pyrometallurgische und naßmetallurgische Verfahren), die Gewinnung von metallischem Kobalt (chemische und elektrolytische Verfahren), die Darstellung von Kobaltoxyden und von Kobalt(III)-fluorid und die Verwendung von Kobalt und Kobaltverbindungen.

Dem Element Kobalt sind 167 Seiten gewidmet. Das Kapitel beginnt mit der Bildung und Darstellung von Kobalt im Laboratorium (5 Seiten), insbesondere der Darstellung besonderer Formen (Pulver, pyrophores Metall, schwammförmiges Kobalt, Spiegel und Filme, Einkristalle, Sole) und der Synthese und Isolierung von Isotopen des Reinelements Kobalt, behandelt dann auf 2 Seiten die physiologische Schädigung durch Kobalt (Hauterkrankungen, Giftwirkung) und geht dann zu den physikalischen Eigenschaften (74 Seiten), insbesondere dem spektralen Verhalten, sowie zu den elektrochemischen Eigenschaften (53 Seiten) über. Im letzteren Abschnitt wird ausführlich über die Potentiale des Kobalts gegenüber vielen Elektrodenpartnern und über das Verhalten von Kobalt an der Quecksilbertropfelektrode, über die Überspannung von Wasserstoff und Sauerstoff an Kobalt, über das kathodische und anodische Verhalten von Kobalt sowie über die Vorgänge bei der elektrolytischen Abscheidung des Kobalts aus den verschiedenen Lösungen berichtet. Das Kapitel schließt mit einem 33-seitigen Abschnitt über das chemische Verhalten des Kobalts gegenüber Elementen und Verbindungen und über allgemeine Reaktionen des Kobalt-Ions (Hydratation, Ionenaktivität, Verhalten gegen anorganische und organische Verbindungen, Oxydation von  $\text{Co}^{2+}$ , Reduktion von  $\text{Co}^{3+}$ , Austauschreaktionen zwischen zwei- und dreiwertigem Kobalt, Farbänderungen in Kobaltsalzlösungen, Verhalten des Kobalt-Ions im Ionenaustauscher, Nachweis und Bestimmung von Kobalt).

Einen breiten Raum nehmen auch die Legierungen des Kobalts ein (95 Seiten), bei denen die Legierungssysteme des Kobalts (System-Nr. 58) mit den Metallen der System-Nummern 18 (Antimon) bis 57 (Nickel) behandelt werden. Hier wird insbesondere auf die Legierungen des Kobalts mit Antimon, Zink, Titan, Zinn, Chrom, Molybdän, Wolfram und Nickel eingegangen, die zusammen mehr als  $\frac{3}{4}$  des Legierungs-Kapitels beanspruchen (74 Seiten). Entsprechend der Bedeutung der Kobalt-Wolfram-Legierungen als Hartmetall und ihrer relativ hohen Säurefestigkeit ist dem Abschnitt Kobalt-Wolfram eine ausführliche Literaturübersicht über Co-W-Mehrstofflegierungen angefügt.

Der Hauptteil des Bandes (nahezu die Hälfte) ist den Verbindungen des Kobalts mit den Elementen der System-Nummern < 58 (Co) gewidmet (416 Seiten). Hier finden sich besonders ausführliche Angaben über die Oxyde und Hydroxyde (36 Seiten), die Fluoride  $\text{CoF}_2$  und  $\text{CoF}_3$  (10 Seiten), die Chloride  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{CoCl}_3$  (47 Seiten), das Bromid  $\text{CoBr}_2$  (10 Seiten), die Sulfide (21 Seiten), das Sulfat  $\text{CoSO}_4$  (26 Seiten), die Carbonyle und ihre Derivate (24 Seiten), die Kobalsalze einiger organischer Säuren samt ihren kationischen und anionischen Komplexen (10 Seiten), die Cyanide und ihre Komplexe (7 Seiten), die Kobaltsilicide und -silicate (8 Seiten), die Arsenide (11 Seiten) sowie die Doppeloxyde, Doppelsalze und Komplexverbindungen des Kobalts mit den Al-

kalimetallen einschließlich des Ammoniums (79 Seiten), den Erdalkalimetallen (13 Seiten), den Metallen der Zinkgruppe (14 Seiten) und mit Nickel (7 Seiten), Verbindungsgruppen, deren Beschreibung bereits mehr als  $\frac{3}{4}$  des den Verbindungen gewidmeten Raums beansprucht (322 Seiten). Aus der Fülle des bearbeiteten Materials seien als Beispiele wahllos herausgegriffen: die Ausführungen über das System Co-O, die Oxydationsstufen  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , die Gitterstrukturen der beiden  $\text{Co(OH)}_2$ -Modifikationen und die Oxydation von  $\text{Co(OH)}_2$  zu  $\text{Co(OH)}_3$ , über die Darstellung und Fluorierungswirkung des Kobalt(III)-fluorids  $\text{CoF}_3$ , die Entwässerung der Hydrate des Kobalt(II)-chlorids und die nichtwässerigen Lösungen des Kobalt(II)-bromids  $\text{CoBr}_2$ , über das Co-S-System und seine zahlreichen festen Phasen, über den Paramagnetismus des Kobalt(II)-sulfats  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ , über die Struktur der Kobaltsilicide  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  und  $[\text{Co}(\text{CO})_3]_4$ , die Eigenschaften des Kobaltsiliciums  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , die Tetracarbonylcobaltate  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ , und die Substitutionsprodukte der Kobaltsilicide, über die Antipodentrennung, die Konfigurationszuordnung, die optische Drehung und die Racemisierung des Trioxalatocobaltat(III)-Irons  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ , über die Cyanokomplexe des 1-, 2- und 3-wertigen Kobalts, über das Kobaltsilicium als Glas- und Porzellanfarbe, über das Co-As-System und die zahlreichen Kobaltsilicide, über die Ammoniumsalze von Acidocobaltat(II)- und Acidocobaltat(III)-Ionen, über das Zinkkobaltsilicium ( $\text{Co}, \text{Zn})\text{O}_2$  („Rimans Grün“) und über Systeme von Kobaltsalzen mit Salzen anderer Metalle, auch in Gegenwart von Lösungsmitteln, einschließlich der Beschreibung der im System auftretenden Komplexverbindungen.

Die bis Ende 1949 erschienene Literatur ist vollständig ausgewertet, die darüber hinausreichende Literatur der Jahre 1950–1960 in Auswahl angeführt, letztere im allgemeinen ohne volle inhaltliche Auswertung, sofern es sich nicht um Teilgebiete handelt, deren Entwicklung ab 1950 besonders lebhaft war.

E. Wiberg [NB 859]

**Atomic Energy Waste – Its Nature, Use, and Disposal,** herausgeg. von E. Glueckauf. Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., London 1961. 1. Aufl., XI, 420 S., geb. £ 4.15. Od.

Seit den ersten Tagen der Atomenergie wird immer wieder gefragt, wie Kernenergieabfall möglichst billig unschädlich gemacht werden kann. Auf der anderen Seite steht die Frage: Läßt sich aus dem „Abfall“ nicht doch noch einiges herausholen, damit die Kernenergieerzeugung wirtschaftlicher wird? Aus diesem Buch, welches von einem Team von Fachleuten geschrieben wurde, lassen sich in jeder Hinsicht wichtige Anregungen gewinnen. Die wirtschaftlichste Ausnutzung von Strahlungsenergie z.B. ist dann gegeben, wenn es sich um die Einleitung von längeren Reaktionsketten handelt, in der organischen Chemie etwa die Auslösung von Polymerisationen. Verwandt sind die Bemühungen, Pflanzen mit neuer Erbmasse zu züchten -- auch hier wird gewissermaßen durch einen Treffer (des Genmaterials) eine riesige Vermehrungsfolge ausgelöst. In der Fülle des kerntechnischen, juristischen und wirtschaftlichen Materials, welches das Buch enthält, sind die entsprechenden Kapitel besonders reizvoll.

F. L. Boschke [NB 865]

---

*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 Rahmenabkommen 1958 und des Zusatzaabkommens 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 wnh; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.