

für biologische, um steriles Wasser für medizinische oder um staubfreies Wasser für optische Untersuchungen handelt.

Die thermodynamischen Ausführungen behandeln die Enthalpie, die freie Energie, die Reaktionsentropie und die Gleichgewichtskonstante der Zersetzung und Bildung von Wasser gemäß  $H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2} O_2$ , sowie die Dissoziationen nach  $H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2 + OH$ ,  $H_2O \rightleftharpoons H + OH$  und  $H_2O \rightleftharpoons H_2 + O$ .

Im Kapitel über das System  $H_2O$  wird zunächst das Zustandsdiagramm des Wassers beschrieben, wobei die Stabilitäts- und Existenzbereiche der bis jetzt bekannten 6 stabilen und 2 instabilen Eismodifikationen und die nonvarianten und varianten Gleichgewichte zwischen den verschiedenen System-Phasen gebührende Berücksichtigung finden. Ausführlich behandelt werden weiterhin die Überschreitungen des Existenzbereichs der einzelnen Phasen, insbesondere die Unterkühlung von flüssigem Wasser und die Überschreitung der Stabilitätsgrenzen der verschiedenen Eissorten, während die Überhitzung von flüssigem Wasser und die Unterkühlung von Wasserdampf dem späteren Kapitel über Verdampfung und Kondensation vorbehalten bleiben.

Der Abschnitt über besondere Formen des Wassers befasst sich ausschließlich mit der kolloiden Verteilung von Wasser und Eis. Angaben über die Darstellung von Einkristallen finden sich im späteren Kapitel über die physikalischen Eigenschaften (Kristallographie); die Herstellung von glasigem Eis wird im vorangehenden Kapitel über das System  $H_2O$  (Eismodifikationen) mitbehandelt, die Bildung von Wasserfilmen aber bei den physikalischen Eigenschaften (Sorption).

Von besonderem Interesse ist das Kapitel über die Verdampfung und Kondensation von Wasser, zumal eingehende Untersuchungen über die Kinetik und Verzögerung dieser Vorgänge vorliegen. Auch die Kondensationen in der Atmosphäre (Bildung von Nebel, Wolken, Regen, von Reif, Schnee, Hagel) sowie die künstliche Regenerzeugung werden einbezogen.

Den größten Teil ( $\approx 60\%$ ) der vorliegenden Lieferung nimmt das Kapitel über die physikalischen Eigenschaften ein. Die Ausführungen beginnen mit kurzen Angaben (9 S.) über die Molekel  $H_2O$  (Elektronenanordnung, Konfiguration, Trägheits- und Dipolmoment, Polarisierbarkeit, Kraftkonstanten, Molekülschwingungen, Dissoziationsenergie, Assoziation) und gehen dann zunächst zu den kristallographischen Eigenschaften (26 S.) über, wobei u.a. über die Kristallstruktur der verschiedenen Eismodifikationen, über die Darstellung von Einkristallen, über das Aufwachsen von Eiskristallen auf verschiedenen Unterlagen, über die Kristallisationsgeschwindigkeit, über die Regelation von Eiskristallen und über die Gitterenergie berichtet wird. Bei den mechanisch-thermischen Eigenschaften (218 S.) treten die strukturell bedingten Anomalien des Wassers (wie Dichtemaximum bei  $4^\circ C$ , Abnahme der Kompressibilität mit zunehmender Temperatur bis  $50^\circ C$ , Abnahme der inneren Reibung mit zunehmendem Druck unterhalb  $32^\circ C$ , Ausdehnen beim Gefrieren, relativ zu hoher Siedepunkt) auffällig in Erscheinung. Interessant sind die in den Wasserdampf-Tafeln dargestellten  $p-v-T$ -Beziehungen samt den ihnen gerecht werdenden Zustandsgleichungen, die Betrachtungen über Schmelz- und Siedepunkt als Fixpunkte der internationalen Temperaturskala und die ausführlichen Angaben über die Sorption des Wassers an den verschiedensten Oberflächen. Kurz (8 S.) besprochen werden die akustischen Eigenschaften (Schallgeschwindigkeit in Wasser, Schallabsorption durch Wasser, Kavitation bei Einwirkung von Schall und Ultraschall). Es folgen die optischen (38 S.) sowie die magnetischen und elektrischen Eigenschaften (24 S.), wobei im Hinblick auf das Wasser als Bezugsbasis bei magnetischen Suszeptibilitätsmessungen das dielektrische Verhalten besonders eingehend behandelt wird.

Das Kapitel über das chemische Verhalten beginnt mit allgemeinen Betrachtungen über die Makrostruktur des Wassers und mit den sich daraus ergebenden Folgerungen für die an-

malen mechanisch-thermischen Eigenschaften, geht dann auf die elektrolytische Dissoziation des Wassers ein, die ihrerseits zur Amphoterie des Wassers (Verhalten als Säure und Base) überleitet. Die Bemerkungen über das Verhalten von Wasser gegen Elemente und Verbindungen beschränken sich auf die Fälle chemischer Veränderung der Reaktionspartner, während das Lösevermögen des Wassers ohne chemische Veränderung der Substanzen im anschließenden Kapitel behandelt wird.

Das Kapitel über Wasser als Lösungsmittel unterteilt sich in die Abschnitte Löslichkeit, Hydratation, physikalische Eigenschaften wässriger Lösungen, Ionenbeweglichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit in wässrigen Lösungen, Reaktionen in wässriger Lösung (Neutralisations-, Fällungs-, Komplexbildungs-, Redox-Reaktionen).

Abgeschlossen wird die Lieferung durch zwei Kapitel über das Verhalten von Wasser bei Bestrahlung (Zersetzung von Wasser durch ionisierende Strahlung, photochemische Zersetzung) und bei Beschallung (Einwirkung von Schall und Ultraschall) sowie durch ein Kapitel über den Stofftransport durch Wasserdampf, in dem sowohl auf den Transport leicht flüchtiger Substanzen (Wasserdampf-Destillation) wie auf den Transport schwer flüchtiger Stoffe (pneumatolytische Lagerstättentwicklung, Versalzung von Hochdruck-Dampfturbinen) eingegangen wird.

**System-Nr. 9: Schwefel.** Teil B, Lieferung 3 (Schluß der Verbindungen), 1963. IV, XLII, 745 Seiten mit 245 Abb. und 9 Faltafeln, Ganzleinen DM 612.-. Bearbeitet von *M. Atterer, Anna Bohne-Neuber, Inge Flachsbart, P. Koch, A. Kotowski, W. Lippert, E. Müller, W. Schröder, L. Thaler*.

Die vorliegende Lieferung B 3 beendet die System-Nr. 9 „Schwefel“ (die nunmehr insgesamt 2637 Seiten und 586 Abbildungen zum Gesamtpreis von DM 1777.- umfaßt). Sie schließt an die Lieferungen B 1 (1953. Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff und Sauerstoff) und B 2 (1960. Schwefel-Sauerstoffsäuren) an und setzt zunächst den in der Lieferung B 2 zwar begonnenen, aber nicht zu Ende geführten Bericht über wässrige  $SO_2$ -Lösungen fort (400 Seiten), um dann zu den Verbindungen des Schwefels mit Stickstoff (167 S.) und den Halogenen (178 S.) überzugehen. Damit sind alle nach dem „Gmelin-Prinzip der letzten Stelle“ im Schwefel-Band zu behandelnden Schwefelverbindungen besprochen. Alle weiteren Verbindungen finden sich bei den höheren System-Nummern.

Der umfangreiche Bericht über das System  $SO_2/H_2O$ , der mehr als die Hälfte der Lieferung B 3 beansprucht, unterteilt sich in zwei Kapitel: die Löslichkeit von  $SO_2$  in Wasser und wässrigeren Lösungen (163 S.) und die Oxydation wässriger  $SO_2$ - und Sulfitlösungen (237 S.).

Die Notizen zur Löslichkeit des Schwefeldioxids beginnen mit Angaben über die Geschwindigkeit der Absorption und Desorption von  $SO_2$  in Wasser. Dann liest man fachkundige Ausführungen über das  $p-t-x$ -Raumdiagramm (Druck  $p$ , Temperatur  $t$ , Konzentration  $x$ ) und über die mit der Bestimmung der Löslichkeit verknüpften Probleme und Methoden (Reinheit der Ausgangsstoffe, Herstellung der Lösungen, Gleichgewichtseinstellung, Bestimmung des Gesamtdrucks, Berechnung des  $SO_2$ -Partialdrucks, Ermittlung der  $SO_2$ -Konzentration) und schließlich über die in der Literatur außerordentlich zahlreichen, hauptsächlich durch technische Probleme (z.B. Abgasreinigung) angeregten Untersuchungen über die  $SO_2$ -Löslichkeit in Wasser. Zur Beschreibung und vergleichenden graphischen Zusammenfassung der Ergebnisse wurden die (gegebenenfalls durch Umrechnung homogenisierten) Literaturwerte in Tabellen und Diagrammen als zweidimensionale Schnitte des  $p-t-x$ -Raumdiagramms (Abhängigkeit einer Variablen von einer zweiten bei Konstanthaltung der dritten) wiedergegeben, also in Form von  $x-p$ -Isothermen ( $t$  konstant),  $x-t$ -Isobaren ( $p$  konstant) und  $p-t$ -Isoplethen ( $x$  konstant). Darüber hinaus werden die Ergebnisse grafisch besonders übersichtlich in acht nach verschiedenen Gesichtspunkten ausgerichteten großen Faltafeln zusammen-

gestellt, die von bewundernswerter Sorgfalt des Bearbeiters zeugen und von der Industrie sicherlich dankbar begrüßt werden. Das Kapitel schließt mit Ausführungen über die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes bei der Lösung von SO<sub>2</sub> in Wasser, da diese Gültigkeit bei niedrigen Temperaturen und geringen SO<sub>2</sub>-Konzentrationen durch die simultane Bildung von H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> beeinträchtigt wird. Auch hier wird das Versuchsmaterial durch Tabellen und graphische Darstellungen, einschließlich eines Faltafel-Diagramms, veranschaulicht. In analoger Weise wird die Löslichkeit von SO<sub>2</sub> in wässrigeren Lösungen von Säuren (Schwefelsäure, Essigsäure, Rhodanwasserstoffsäure), Salzen (Halogenide, Rhodanide, Sulfate, Nitrate, Hydrogensulfite) und technischen Absorptionsmitteln behandelt, ein Problem, das für die Gewinnung von SO<sub>2</sub> aus Abgasen wichtig ist. Hierbei wird auch auf die Beziehungen zwischen Löslichkeit und Konstitution der Lösungen eingegangen.

Das Kapitel über die Oxydation wässriger SO<sub>2</sub>- und Sulfatlösungen beginnt mit dem Thema Oxydation durch Sauerstoff (auch bei Gegenwart von Katalysatoren und Inhibitoren). Dieser Teil zerfällt in Abschnitte über die homogene Oxydation wässriger SO<sub>2</sub>- und Sulfatlösungen, über die heterogene Oxydation und über die Theorie der Oxydationsreaktion. Alle damit verknüpften Fragen spielen ja sowohl wissenschaftlich wie technisch eine bedeutsame Rolle und werden daher mit Recht eingehend behandelt. So ist etwa die Sulfit-Oxydation, die bei pH-Werten ≈ 8 bis 10, also bei ausschließlichem Vorliegen von SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, besonders hohe Empfindlichkeit gegenüber zahlreichen Katalysatoren und Inhibitoren aufweist, als Modellreaktion zum besseren Verständnis der „negativen Katalyse“ viel untersucht worden. Die Wirkung des Sulfits als Induktor bei induzierten Oxydationsreaktionen hat viel zur Aufklärung induzierter Oxydationen beigetragen und ist als eine der ersten als Kettenreaktion in Lösung erkannten Umsetzungen von großer Bedeutung für die Theorie gewesen. Zur technischen Bedeutung sei auf die katalytische Gewinnung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus dem SO<sub>2</sub> von Rauchgasen oder auf die Entfernung von korrodierendem Sauerstoff mittels Sulfit aus Kesselspeisewasser hingewiesen. Alle bei diesen verschiedenen Zielsetzungen erhaltenen Ergebnisse sind im vorliegenden Kapitel nach einheitlichen Gesichtspunkten bearbeitet. Gleicher gilt für die anschließende Besprechung der Oxydation wässriger SO<sub>2</sub>- und Sulfatlösungen durch Ozon (mit und ohne Zusatzstoffe).

Die Chemie der Verbindungen des Schwefels mit Stickstoff ist gerade in den letzten Jahren erheblich ausgebaut worden, so daß für ein Gesamtbild, entgegen dem sonst gesetzten Literatur-Schlüstermin (Ende 1949), zahlreiche Ergebnisse aus der Literatur nach 1949 – wenn auch unvollständig – mit herangezogen werden müssen. Das Kapitel befaßt sich zunächst mit den Schwefelnitriden [wie (S<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>, (S<sub>2</sub>N)<sub>x</sub>, SN, (SN)<sub>2</sub>, (SN)<sub>4</sub>, (SN)<sub>x</sub>], wobei der in letzter Zeit besonders eingehend bearbeitete Schwefelstickstoff (SN)<sub>4</sub> bezüglich Darstellung, Konstitution und Eigenschaften im Vordergrund steht. Es folgen dann die Amide und Imide des Schwefels [wie S<sub>7</sub>NH, S<sub>6</sub>(NH)<sub>2</sub>, S<sub>4</sub>(NH)<sub>4</sub>]. Aus den S–N–O-Verbindungen, die ihrer Konstitution nach sehr verschiedenen Verbindungsklassen angehören, sei das Dinitrosyldisulfat (NO)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, aus den S–N–O–H-Verbindungen die Amidoschwefelsäure HSO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, das Sulfurylamid SO<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, das Nitrosylhydrogensulfat (NO)HSO<sub>4</sub>, die „Blaue Säure“

(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)HSO<sub>4</sub> und das System N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O hervorgehoben [1].

Bei den Verbindungen des Schwefels mit den Halogenen nehmen die Fluor- (51 S.) und Chlorverbindungen (116 S.) nahezu den gesamten Raum (rund 94 %) des Kapitels ein, während die Brom-, Jod- und Astat-Verbindungen auf 11 Seiten Platz finden. Wegen der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Schwefels und des kleinen Atomradius und der hohen Elektronegativität des Fluors gibt es eine verhältnismäßig große Zahl binärer S–F-Verbindungen (S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SF<sub>2</sub>, SF<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>, SF<sub>6</sub>), die alle eingehend untersucht sind und daher ausführlich besprochen werden. Bei den S–F–O-Verbindungen werden insbesondere das Thionylfluorid SOF<sub>2</sub>, das Sulfurylfluorid SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> und die Fluorschwefelsäure HSO<sub>3</sub>F ausführlich behandelt. Etwas zu kurz kommen die S–N–F-, S–N–F–O- und S–N–F–O–H-Verbindungen, da die in der Lieferung aufgezählten 16 Verbindungen [2] SNF, NSF, S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>F<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>F<sub>4</sub>, NSF<sub>3</sub>, SN<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SF<sub>5</sub>NF<sub>2</sub>, HNSOF<sub>2</sub>, (NSOF)<sub>n</sub>, OS(F)NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>F, F<sub>2</sub>NOSO<sub>2</sub>F, FSO<sub>2</sub>NO, NOSO<sub>3</sub>F und NO<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>F ausschließlich nach 1949 bekanntgeworden sind und die Literatur hierüber wegen des Literatur-Schlüstermins (Ende 1949) nur unvollständig erfaßt wurde. Bei den Chlorverbindungen des Schwefels seien die Angaben über die Systeme S/S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>, über die binären Chloride S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SCl<sub>2</sub> und SCl<sub>4</sub> und über die S–O–Cl- und S–O–Cl–H-Verbindungen SOCl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> und HSO<sub>3</sub>Cl hervorgehoben. –

Der Umstand, daß mit der Lieferung B 3 des Schwefels wieder einmal eine System-Nr. abgeschlossen wurde, veranlaßt den Referenten zu einem kurzen Rückblick auf das bisher von der Gmelin-Redaktion Erreichte. Es sind nunmehr genau 40 Jahre her, seit die erste Lieferung (Zink, 1924) der derzeitigen 8. Auflage des „Gmelin“ erschien. Seitdem wurden 52 der insgesamt vorgesehenen 71 System-Nummern abgeschlossen. Hiervon sind allerdings 8 Bände jetzt schon mehr als 30, weitere 22 mehr als 20 und 6 mehr als 10 Jahre alt, während nur 5 Bände neueren Datums sind und zu den restlichen 11 in letzter Zeit Ergänzungsbände herauskamen. 6 System-Nummern (O, Si, Al, Cr, Fe, Cu) stehen vor dem Abschluß, 2 (Hg, Seltene Erden) wurden begonnen [3], 2 (C, P) sind in Vorbereitung und die 9 übrigen (Sn, Pb, V, Nb, Tl, U, Mn, Ag, Transurane) harren des ersten Beginns. Wie hieraus zu erkennen ist, warten auf die Gmelin-Redaktion noch umfangreiche und wichtige Aufgaben, und man kann nur hoffen, daß es dank eines verstärkten Einsatzes von Mitarbeitern gelingen möge, wenigstens zum 50jährigen Jubiläum der 8. „Gmelin“-Auflage alle noch fehlenden System-Nummern wenn auch nicht abzuschließen, so doch in Angriff zu nehmen. Es wird dann allerdings wohl kaum einen Chemiker geben, der sowohl den Beginn wie den restlosen Abschluß der 8. Auflage als Nutznießer oder Mitarbeiter des Standardwerkes miterlebt haben wird.

E. Wiberg [NB 214]

[1] Die Angaben zum System N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O finden sich bei der Verbindung (NO)HSO<sub>4</sub>.

[2] Vereinfacht wird in der vorliegenden „Schwefel-Lieferung“ an dieser Stelle auch das Nitrosodifluoramin F<sub>2</sub>NNO aufgeführt, das gar keinen Schwefel enthält und gemäß dem „Gmelin“-Prinzip in die System-Nr. „Fluor“ gehört.

[3] Die bisher erschienene einzige Lieferung zu den Seldenen Erden ist inzwischen allerdings auch schon 26 Jahre alt.

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 04-61 855 foerst heidelbg.

© Verlag Chemie, GmbH., 1964. 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 wissenschaftlichen Inhalt: Dr. H. Grünwald, Heidelberg; für den Anzeigenteil: W. Thiel. — Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher 3635 · Fernschreiber 04-65516 chemiever wnh; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.