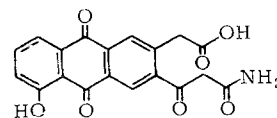


gewandelt. Es ist daher wahrscheinlich eine gemeinsame Zwischenstufe dieser Verbindungen und des Penicillins.

In seinem Vortrag über die Biosynthese des Erythromycins erwähnte J. W. Corcoran (USA) die Beobachtung von T. L. Tardew und M. A. Nyman (USA) [5], daß bestimmte Stämme von *S. erythreus* den bisher nicht bekannten freien Lactonring des Erythromycins bilden können. Nach Zusatz markierter Propionsäure zum Medium erreicht das Lacton eine hohe spezifische Aktivität. Nach Angaben von Tardew und Nyman kann es in das Glykosid verwandelt werden. Danach wäre das freie Lacton eine Zwischenstufe bei der Biosynthese des Erythromycins.

Nach der Isolierung zahlreicher Stämme von *S. aureofaciens* und *S. rimosus*, die kein Tetracyclin produzieren, gelang es I. McCormick (USA), die wesentlichen Schritte der Tetracyclin-Biosynthese festzulegen. Werden jeweils Paare der gewonnenen Mutanten zusammengegeben, so vermögen sie gemeinsam ein oder mehrere Tetracycline zu synthetisieren. Dieser Befund läßt die Annahme zu, daß die Mutanten nur im Syntheseweg der Tetracycline blockiert sind. Unter den akkumulierten Produkten befinden sich Verbindungen, die durch Umlagerungen aus den eigentlichen Zwischenstufen

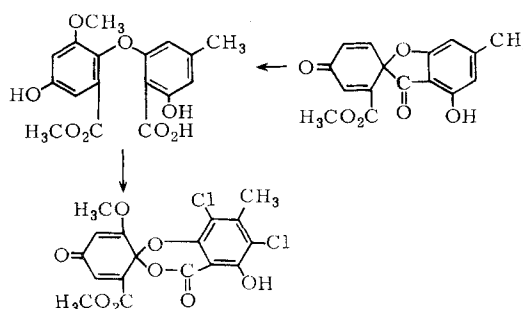
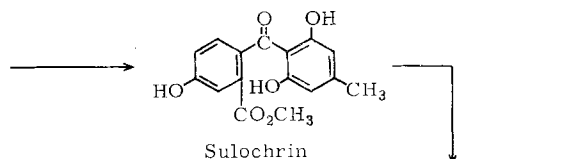
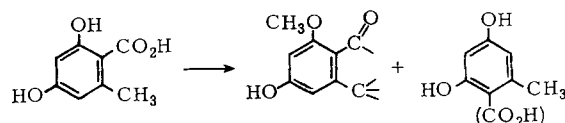
[5] US-Pat. 3127315.



Protetron

hervorgegangen sind. Eine solche Verbindung ist beispielsweise das Protetron, das wahrscheinlich aus einer primär gebildeten offenkettigen Poly- β -ketosäure hervorgeht; der vierte Ring ist noch nicht geschlossen. Verbindungen, die weniger C-Atome enthalten als das fertige Tetracyclingerüst, sind bisher als Zwischenstufen nicht gefunden worden.

Dagegen wird Geodoxin nach Arbeiten von C. H. Hassall (England) nicht in einem Zuge synthetisiert, sondern entsteht



aus 2 Molekülen Orsellinsäure auf dem in den Formeln angedeuteten Wege, der sich aus Versuchen mit Mutanten von *Aspergillus terreus* ableiten ließ.

[VB 847]

RUNDSCHAU

Zur Darstellung größerer Mengen Xenontetrafluorid verwenden E. Schumacher und M. Schaefer eine Umlaufapparatur. Das Xe/F₂-Gemisch (Molverhältnis 1:3) wird bei Atmosphärendruck mit einer Umlaufpumpe durch einen auf 560°C geheizten, mit Nickelblechstücken gefüllten Monel-Röhrenofen geblasen. XeF₄ scheidet sich in einer anschließenden, auf 0°C gekühlten Falle kristallin ab. Nicht umgesetztes Gasgemisch wird, gegebenenfalls nach Zugabe von frischem Ausgangsgas, in den Röhrenofen zurückgeführt. Die Apparatur liefert 11 g XeF₄ pro Stunde; die Ausbeute beträgt über 97% des eingesetzten Xenons. / Helv. chim. Acta 47, 150 (1964) / -Ko.

[Rd 945]

Die Adsorption von Cyaninfarbstoffen an Silberhalogeniden untersuchte J. F. Padday. Der Flächenbedarf der Farbstoffmoleküle ist bei Adsorption an verschiedenen Silberhalogeniden nicht derselbe; dies macht die Verwendung solcher Farbstoffe zu Oberflächenbestimmungen problematisch. Das Absorptionsspektrum des adsorbierten Farbstoffes hängt ebenfalls vom AgHal-Substrat ab, ferner vom Bedeckungs-

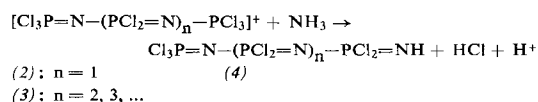
grad der Oberfläche. Man findet verschiedene Absorptionsbanden, die Monomeren (M-Banden), Dimeren (D- oder H-Banden) und polymeren (J-Bande) Farbstoffspezies zugeordnet werden. Das Auftreten der H- oder J-Banden hängt praktisch nur von den Adsorptionsbedingungen, dagegen fast nicht vom Bedeckungsgrad der Oberfläche ab. Daraus folgt, daß die Assoziationstheorie überprüft werden muß. / Trans. Faraday Soc. 60, 1325 (1964) / -Hz.

[Rd 113]

Die Ursache des pyrophoren Verhaltens von feinteiligem Eisen untersuchten W. Feitknecht und A. Durtschi. Als Ausgangsmaterial dienten Präparate von Fe₃O₄ Fe_{3-x}O₄, und Eisen-(III)-hydroxyd, die bei 300 bis 500°C im Wasserstoff-Strom reduziert wurden. α -Fe₂O₃ [aus Fe(OH)₃ bei 280°C entstanden] und Fe_{3-x}O₄ werden zunächst zu Fe₃O₄ und dieses direkt zu Fe reduziert; auch FeO kann intermediär auftreten. Da die Eisenkeimbildung relativ langsam ist, bildet sich bei gröberkristallinen Oxyden bei 300°C aus einem Fe₃O₄-Kriställchen ungefähr ein Fe-Kriställchen, während bei feinerkristallinem Material auch bei 300°C bereits jeder Eisenkeim

auf Kosten mehrerer Oxydkriställchen wächst, so daß eine Teilchenvergrößerung resultiert. Pyrophores Verhalten zeigten alle Eisenpräparate mit einer spezifischen Oberfläche über ca. 3 m²/g. Durch Einwirkung eines Gasstromes aus N₂ und wenig O₂ wird pyrophores Eisen inaktiviert, wobei die Temperatur der Probe um etwa 10 °C steigt und dann einige Zeit konstant bleibt. Die Inaktivierungszeit ist der spezifischen Oberfläche proportional. Aus der aufgenommenen O₂-Menge läßt sich die Dicke der Oxydschicht zu etwa 13 Å (etwa 6 Lagen von Sauerstoff-Ionen) berechnen. Eine Abschätzung der bei der Bildung dieser Primäroxydschicht freiwerdenden Wärme ergibt 7,5 cal/m² Schicht. Diese Wärmemenge vermag 1 g Fe um ca. 70 °C zu erwärmen. Für eine spez. Oberfläche von 3 m²/g ergibt sich demnach eine Erwärmung um etwa 210 °C. Dies stimmt mit der gemessenen Entzündungstemperatur von Eisen mit 3 m²/g spez. Oberfläche (240 °C) gut überein. Für feinteiligeres Eisen liegt die Entzündungstemperatur tiefer, für gröbere Präparate höher. / *Helv. chim. Acta* 47, 174 (1964) / -Ko. [Rd 946]

Die Phosphornitrildichlorid-Synthese aus PCl₅ und NH₄Cl haben *Margot Becke-Goehring* und *W. Lehr* weiter untersucht. Das Kation PCl₄⁺ (durch Dissoziation von PCl₅ entstanden) reagiert mit NH₃ (aus NH₄Cl) zu Cl₃P=N-H, das mit einem weiteren PCl₄⁺-Ion rasch zum Kation [Cl₃P=N-PCl₃]⁺ (1) weiter reagiert. (1) läßt sich als schwerlösliches Hexachlorophosphat abfangen. Analog entsteht aus (1) das höhere Homologe [Cl₃P=N-PCl₂=N-PCl₃]⁺ (2). Reaktion von (2) mit Cl₃P=NH führt sukzessive zu längerkettigen Kationen [Cl₃P=N-(PCl₂=N)_n-PCl₃]⁺ (3), deren Salze viel besser löslich sind als die von (1) oder (2). Durch Umsetzung mit NH₃ bilden sich aus (2) oder (3) Ketten mit endständiger NH-Gruppe (4):



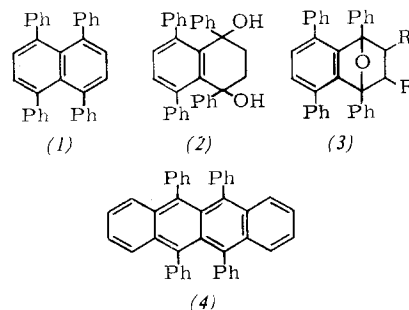
Die Verbindungen (4) sind bei großem n stabil und finden sich in Phosphornitrildichlorid-Ölen. Bei n = 1 oder 2 können sie unter HCl-Abspaltung und Ringschluß in stabiles tribzw. tetrameres Phosphornitrildichlorid übergehen. Die Kenntnis des Synthesemechanismus gestattet die Lenkung der Synthese. Zur bevorzugten Gewinnung längerkettiger Phosphornitrildichlorid-Öle arbeitet man in der Schmelze (Einschlußrohr), wodurch man hohe Konzentrationen an Kationen vom Typ (3) erzielt. Zur bevorzugten Darstellung des Trimeren arbeitet man in Lösungsmitteln (Tetrachloräthan) bei möglichst hoher Verdünnung; es bildet sich vor allem das Kation (2), und die Verdünnung begünstigt den Ringschluß seines Folgeproduktes (4) (n = 1). Zur Darstellung des Tetrameren synthetisiert man zunächst das Chlorid von (1) und setzt dieses mit NH₄Cl weiter um, wobei die Bildung des Trimeren unterbleibt. / *Z. anorg. allg. Chem.* 327, 128 (1964) / -Ko. [Rd 947]

Ein Gerät zur gasphasenpolarographischen Sauerstoffbestimmung beschreiben *G. Halpert*, *A. C. Madsen* und *R. T. Fotev*. In einer semipermeablen Teflonmembran bildet sich durch Diffusion ein Sauerstoff-Konzentrationsgefälle. Die Membran ist straff gegen eine Mikroelektrode aus Gold oder Platin gespannt, die zusammen mit einer Bezugselektrode (Silber/Silberchlorid) in eine auf pH = 6 gepufferte Kaliumchloridlösung taucht. Es sind Sauerstoffanalysen zwischen -20 und +80 °C bei Drucken bis herunter zu 10 Torr im Konzentrationsbereich von 0,001 bis 100 % O₂ möglich; die Genauigkeit ist 1 %. / *Rev. sci. Instruments* 35, 950 (1964) / -Hz. [Rd 108]

Über Eisen(III)-siloxan-Verbindungen berichtet *H. Schmidbauer*. Setzt man wasserfreies Eisen(III)-chlorid mit drei Äquivalenten Natriumtrimethylsilanolat in ätherischer Lösung um, so entsteht Tris-trimethylsiloxy-eisen(III) (Ausb. 40 %, Fp = 179–181 °C, Sublimation bei 135–160 °C/1 Torr). Es

bildet gelbgrüne, wachsartige Kristalle, die sich in inerten organischen Lösungsmitteln leicht lösen. Kryoskopische Messungen zeigen, daß die Verbindung in Lösung dimer ist. Setzt man sie mit 1 Äquivalent Alkalitrimethylsilanolat um oder läßt man FeCl₃ mit 4 Äquivalenten Alkalitrimethylsilanolat reagieren, so erhält man in guter Ausbeute Alkali-tetrakis-trimethylsiloxy-ferrate(III). Diese sind gelblich, feinkristallin und mit Ausnahme der Li-Verbindung in organischen Lösungsmitteln schwerlöslich. Oberhalb 200 °C zersetzen sie sich langsam unter Braunfärbung. / *Chem. Ber.* 97, 836 (1964) / -Ko. [Rd 948]

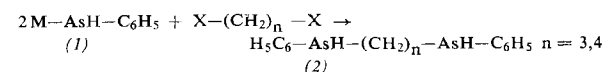
Bis-peri-tetraphenylnaphthalin (1) synthetisierten erstmals *C. Dufraisse* und *Y. Lepage* auf vier Wegen: Alkalischmelze von 1.4.6.7.10.11-Hexaphenylnaphthacen-5.12-chinon; Alkalischmelze von 5.8.9.10-Tetraphenylantrha-1.4-chinon; aus 5.8-Diphenylnaphthochinon → 2.3-Dihydroverbindung +



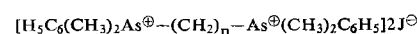
C₆H₅Li → Tetraphenyldiol (2) $\xrightarrow{\text{Dehydratisierung}}$ (1); aus Tetraphenylisobenzofuran $\xrightarrow{\text{Acrylsäure}}$ Addukt (3) $\xrightarrow{\text{Essigsäure/H}_2\text{SO}_4}$ (1), Ausbeute 40 %. (1), Fp = 279–280 °C, ist farblos und, im Gegensatz zu Rubren (4), nicht photooxydabel. / *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* 258, 1507 (1964) / -Ma. [Rd 950]

Die Dipolmomente der isomeren 1.2.3.4.5.6-Hexachlorcyclohexane untersuchten *C. Quivoron* und *J. Néel*. Von den insgesamt denkbaren 13 Konformationen mit sesselförmigem C-Gerüst sind 7 bekannt; es sind diejenigen, bei denen die Teilkonformation „2 axiale Chloratome an übernächsten C-Atomen“ gar nicht oder nur einmal vorkommt. Das Dipolmoment der Verbindungen kann nicht durch einfache Vektoraddition von Partialmomenten berechnet werden, da durch gegenseitige Induktion das effektive Moment der C-Cl-Bindung um den Faktor 2 variieren kann. Unter Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der C-Cl-Bindung und eines endlichen Dipolmoments der C-H-Bindungen lassen sich die Dipolmomente der fünf leichter zugänglichen Isomeren (α-ε) in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen, und den Isomeren Konformationen zuordnen. Die Dipolmomente der η- und θ-Isomeren wurden unter den gleichen Annahmen vorausgesagt. / *J. Chim. physique* 61, 554 (1964) / -Hz. [Rd 8]

Eine einfache Synthese von diskundären Arsinen und Alkaliphenylarsiden beschreiben *A. Tzschach* und *G. Pacholke*. Phenylarsin reagiert mit Li, Na oder K beim Erwärmen in Dioxan, wobei die Monoalkaliphenylarside (1) in 90-proz. Ausbeute erhalten werden. Die als Dioxansolvate isolierten



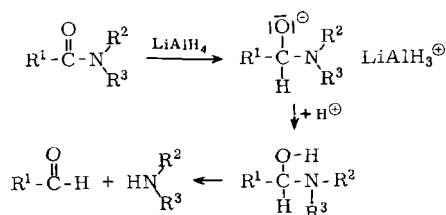
Verbindungen sind äußerst luft- und hydrolyseempfindlich. Die Umsetzung mit α,ω-Halogenalkanen liefert in 60- bis 70-proz. Ausbeute die diskundären Arsine (2) als destillierbare Öle, die mit CH₃I in die gut kristallisierenden Arsoniumsalze



übergehen. Bei Umsetzung von (1), M = K, mit 1,2-Dibrom-äthan wird primär ein Bromatom gegen ein Kaliumatom ausgetauscht. Da die entstehenden Zwischenprodukte sehr instabil sind, konnten nur Äthylen, Arsenobenzol und Phenylarsin nachgewiesen werden. / Chem. Ber. 97, 419 (1964) / -Re. [Rd 943]

Reaktionen des N-Brom-bis-(trifluormethyl)-amins untersuchten H. J. Emeléus und B. W. Tattershall. Bei UV-Strahlung zerfällt $(\text{CF}_3)_2\text{NBr}$ (1) in $(\text{CF}_3)_2\text{N}^\cdot$ - und Br^\cdot -Radikale; die ersteren können zu Perfluortetramethylhydrazin, $(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{N}(\text{CF}_3)_2$, kombinieren. UV-Strahlung eines Gemischs von $(\text{CF}_3)_2\text{NBr}$ und NO_2 ergab u.a. O-Nitroso-N,N-bis-(trifluormethyl)-hydroxylamin, $(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{O}-\text{NO}$. Mit NO reagiert (1) bereits bei Zimmertemperatur zu Bis-(trifluormethyl)-nitrosamin, $(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{NO}$. Mit CO erhält man ebenfalls schon bei Zimmertemperatur Bis-(trifluormethyl)-carbonylbromid, $(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{CO}-\text{Br}$. An Olefine (Äthylen und Tetrafluoräthylen) und Acetylen addiert sich (1) unter Bildung von $(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{CR}_2-\text{CR}_2-\text{Br}$ (R = H, F) bzw. $(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{CH}=\text{CHBr}$. Die Einwirkung von AgCN auf (1) ergab nicht das erwartete N-Cyan-Derivat, sondern $\text{CF}_3-\text{N}=\text{CF}_2$, während mit Ag_2CO_3 Perfluorazomethan, $\text{CF}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$, entstand. / Z. anorg. allg. Chem. 327, 147 (1964) / -Ko. [Rd 944]

Lithiumaluminiumhydrid spaltet Prolinbindungen in Peptiden, wie M. A. Ruttenberg, T. P. King und L. C. Craig bei der Behandlung prolinhaltiger Peptide mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran fanden. Diese Methode, bei der tertiäre Amide bedeutend schneller reagieren als sekundäre und primäre Amide, führt nicht zu Racemisierungen. Eine vollständige Löslichkeit des Peptids im wasserfreien Lösungsmittel scheint nicht notwendig zu sein. Die Ausbeuten an Spaltprodukten betragen 30 bis 100 %. Es entsteht ein Peptid mit einem N-terminalen Prolin und ein Peptid mit einem C-terminalen Aldehyd, wahrscheinlich nach den folgenden Reaktionen:



/ Biochemistry 3, 758 (1964) / -Sch.

[Rd 135]

Zwei stereoisomere Dimere des Cyclobutadiens synthetisierten M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica, G. Maateescu, E. Sliam und C. D. Nenitzescu aus cis-3,4-Dichlorcyclobuten. Mit Natriumamalgam in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur entsteht mit 46–51 % Ausbeute syn-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien (1), das identisch ist mit dem früher aus 1,2,3,4-Tetrabrom-cyclobutan erhaltenen Produkt (Fp des Silbernitratkomplexes = 138–140 °C). Wird anstatt Natriumamalgam Lithiumamalgam verwendet, so erhält man mit 55 %



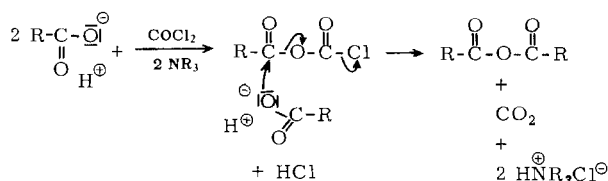
Ausbeute die anti-Verbindung (2) (Fp des Silbernitratkomplexes = 148–152 °C). (1) und (2) können durch fraktionierte Destillation weitgehend gereinigt werden. (2) kann durch Überführung ins Tetrabromid und Abspaltung des Broms rein erhalten werden. Die Ozonspaltung von (1) ergibt die all-cis-Cyclobutan-1,2,3,4-tetracarbonsäure, (2) die cis-trans-Säure.

Angew. Chem. / 76. Jahrg. 1964 / Nr. 23

Mit 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran gibt (1) ein Addukt vom Fp = 288–290 °C, (2) ein Addukt vom Fp = 252 °C. Beide Tricyclooctadiene gehen oberhalb 100 °C leicht in Cyclooctatetraen über. Die IR-Spektren von (1) und (2) unterscheiden sich erheblich und deuten auf Abweichung von der idealen Molekülgestalt hin. / Chem. Ber. 97, 382 (1964) / -W.

[Rd 937]

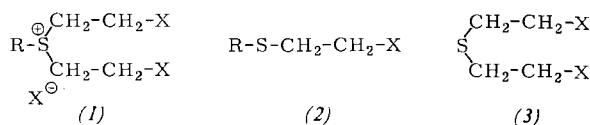
Eine einfache neue Synthese für Säureanhydride fanden H. Rinderknecht und Viktoria Ma. Die Umsetzung von Carbonsäuren mit 0,5 Mol Phosgen bei Raumtemperatur liefert in Gegenwart von Trialkylaminen die Säureanhydride in Ausbeuten von meist über 80 %. Führt man die Reaktion in Benzol durch, so kann nach Abfiltrieren des unlöslichen Trialkylamin-hydrochlorides die Lösung der Säureanhydride direkt verwendet werden. Die Reaktion eignet sich zur Herstellung empfindlicher Säureanhydride wie Nicotin- und Isonicotinsäureanhydrid. Folgender Reaktionsablauf wird angenommen:



/ Helv. chim. Acta 47, 162 (1964) / -Re.

[Rd 942]

Sulfoniumsalze zeigen eine hohe Reaktionsfähigkeit gegenüber Mercaptid-Ionen (unter physiologischen pH-Bedingungen), wie A. Lüttringhaus und H. Machatzke bei kinetischen Untersuchungen mit polarographischen Methoden fanden. Die alkylierenden Eigenschaften dieser Sulfonium-Verbindungen vermögen ihre cytostatische Aktivität zu erklären. Am wirksamsten sowohl gegen das Yoshida-Sarkom der Ratte als auch das Ehrlich-Carcinom der Maus erwiesen sich Substanzen der Struktur (1), aus denen nach Transalkylierung eines Liganden auf die SH-Verbindung die Produkte (2) und nicht der stark toxische Schwefel-Lost (3) entstehen.



X = Halogen

Da die cytostatische Wirkung mit der zunehmenden Fähigkeit, SH-Gruppen zu blockieren, ansteigt, kann geschlossen werden, daß wenigstens eines der Wirkungsprinzipien der Cytostatika der Sulfoniumsalzreihe in einer Blockierung der biologisch wichtigen SH-Gruppen zu sehen ist. Der Rest R beeinflusst die Transporteigenschaften, die Affinität zu Zellbestandteilen und das Verteilungsverhalten der cytostatischen Verbindung. / Liebigs Ann. Chem. 671, 165 (1964) / -Sch. [Rd 951]

Die Assimilation des Kohlenstoffes aus Carbonaten, die bisher nur bei Algen bekannt war, bewiesen J. Materna und R. Kohout an höheren Landpflanzen. Sie tauchten Triebe von Fichten und Tannen sowie Blätter von Laubböhlzern einige Sekunden bis mehrere Stunden in $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$ - und $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ -Lösungen ein. Nach Extraktion mit Methanol und Wasser wurde die Anwesenheit von Glyciden und weiteren organischen Verbindungen mit ^{14}C -Markierung untersucht (Papierchromatographie). In allen Versuchen (vor allem bei Fichten, Tannen und Eichen) wurden, auch bei nur wenigen Sekunden Inkubationszeit, ^{14}C -markierte Glucose, Fructose und Saccharose gefunden, daneben andere markierte Verbindungen, auch unlösliche Bestandteile der Triebe und Blätter. / Naturwissenschaften 51, 116 (1964) / -De. [Rd 949]

Streptomycin ändert den Ablesemechanismus des Messenger-Codes, wie J. Davies, W. Gilbert und L. Gorini fanden. Bei der Polypeptidsynthese in vitro mit dem Nirenberg-System übt Streptomycin seine hemmende Wirkung auf die Proteinbiosynthese dadurch aus, daß es den Mechanismus stört, der die Basensequenz der Messenger-RNS an den Ribosomen in die Aminosäuresequenz der Proteine übersetzt. Der Einbau von Phenylalanin durch den synthetischen Messenger Polyuridylsäure in säureunlösliches Material wird durch Streptomycin zu 50 bis 75 % gehemmt, während der von Isoleucin (Code UUA, UAA, CAU) bis zu 20-fach stimuliert wird. Dieser Effekt ist von der Magnesium-Ionen-Konzentration abhängig. Der Ort der Streptomycinwirkung ist die 30-S-Untereinheit der 70-S-Ribosomen. Ein zellfreies System, das 30-S-

Untereinheiten aus streptomycin-resistenten Bakterien enthält, zeigt diesen Effekt nicht. Kanamycin und Neomycin verhalten sich ähnlich, die Streptomycin-Resistenz der verwendeten Ribosomen hat aber keinen Einfluß. — Der Übersetzungsmechanismus erfordert eine spezifische Konformation des Zentrums, das auf den Ribosomen die Transfer-RNS an die Messenger-RNS bindet. Streptomycin kann wahrscheinlich dieses Zentrum so modifizieren, daß die „falsche“ Transfer-RNS zum Einbau der „falschen“ Aminosäure führt, daß also z.B. U als A abgelesen wird. Mutationen können das Ribosom anscheinend so ändern, daß es gegen Streptomycin unempfindlich wird oder sogar Streptomycin benötigt. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 51, 883 (1964) / —Sch.

[Rd 142]

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.

System-Nr. 52: Chrom. Teil A, Lieferung 1 (Geschichtliches, Vorkommen, Technologie, Element [bis physikalische Eigenschaften]), 1962. IV, XX, 418 Seiten mit 38 Abb., Ganzleinen DM 316.—. Bearbeitet von M. Atterer, Anna Bohne-Neuber, G. Czack, R. Glauner, A. Hirsch, Erna Hoffmann, G. Huschke, Eleonore Kirchberg, Isa Kubach, H. Lehl, Gertrud Pietsch-Wilcke, N. Polutoff, F. Rex, K. Rumpf, F. Seufferling.

System-Nr. 52: Chrom. Teil A, Lieferung 2 (Elektrochemisches Verhalten, chemisches Verhalten, Legierungen), 1963. IV, XVIII, 312 Seiten mit 111 Abb., Ganzleinen DM 241.—. Bearbeitet von H. Balzers, Marie-Luise Klaar, G. Krause, Margarete Lehl-Thalinger, K. Swars, Hildegard Wendt.

System-Nr. 52: Chrom. Teil B (Verbindungen [ohne Komplexverbindungen mit neutralen Liganden]), 1962. IV, LXXIX, 942 Seiten mit 74 Abb., Ganzleinen DM 715.—. Bearbeitet von M. Atterer, H. Balzers, H. Feicht, R. Glauner, A. Hirsch, H. K. Kugler, A. Kunze, Gertrud Pietsch-Wilcke, P. Stiess, K. Swars, Ursula Trobisch-Raussendorf, E. Uhlein, Ursula Venzke-Sante.

Der Band „Chrom“ der vorangegangenen 7. Auflage des „Gmelin“ erschien 1912, liegt also schon mehr als ein halbes Jahrhundert (!) zurück. Mit um so größerer Freude begrüßen daher die Chemiker den Chrom-Band der 8. Auflage, von dem bisher die Teile A (Elementares Chrom) und B (Verbindungen des Chroms) vorliegen (Gesamtpreis DM 1272.—). Welche Fortschritte in der Zwischenzeit zu verzeichnen sind, geht eindrucksvoll schon daraus hervor, daß der damalige Chrom-Hauptband mit 390 Seiten auskam und von einer einzigen Referentin bearbeitet war, während die neue System-Nr. „Chrom“ bereits jetzt, also ohne den noch in Arbeit befindlichen, umfangreichen komplexchemischen Teil C, 1672 Seiten mit 223 Figuren umfaßt, an deren Zustandekommen sich fast drei Dutzend Mitarbeiter beteiligten.

Teil A. Der in 2 Lieferungen mit zusammen 730 Seiten und 149 Figuren herausgebrachte Teil A (DM 557.—) beginnt mit Ausführungen (284 S.) über die Geschichte (5 S.), das Vorkommen (186 S.), die Technologie (83 S.) und die Toxikologie (10 S.) des Chroms und seiner Verbindungen. Daran schließt sich die Beschreibung des elementaren Chroms an (446 S.), wobei wie üblich in Kapitel über Bildung und Darstellung (9 S.), physikalische Eigenschaften (125 S.), elektrochemisches Verhalten (204 S.), chemisches Verhalten (87 S.) und Legierungen (21 S.) unterteilt wird.

Da das von dem französischen Chemiker Louis Nicolas Vauquelin 1797 im sibirischen Rotbleierz (PbCrO_4) entdeckte

und wegen der Farbenpracht vieler seiner Verbindungen als Chrom ($\chi\rho\omicron\mu\alpha$ = Farbe) bezeichnete Metall noch verhältnismäßig „jung“ ist, findet die Geschichte des Elements auf wenigen Seiten Platz. Gegliedert wird dabei nach den für die Entdeckungsgeschichte maßgeblichen chromhaltigen Mineralien Krokoid PbCrO_4 , Smaragd $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (Chromoxyd als färbendes Prinzip, Entdeckung des Berylliums durch Vauquelin), Rubin Al_2O_3 (Chromoxyd als färbender Bestandteil) und Chromit FeCr_2O_4 .

Im Abschnitt über das Vorkommen des Chroms wird zunächst das außerirdische Vorkommen besprochen, über das zahlreiche Untersuchungen vorliegen, da das Metall leicht an blauen und grünen Spektrallinien nachgewiesen werden kann. Die Ausführungen über das irdische Vorkommen gliedern sich in die Abschnitte Geochemie, Topographie und Mineralien. Aus dem geochemischen Abschnitt sind die umfangreichen tabellarischen Zusammenstellungen über den Chromgehalt von Mineralien, über Diadochie-Beziehungen zu anderen Elementen und über die Bildung und Umwandlung der Chromlagerstätten hervorzuheben. Die topographische Übersicht beginnt mit einer Wirtschaftsstatistik, aus der zu entnehmen ist, daß die Chromerz-Weltproduktion zur Zeit auf fast 5 Millionen Tonnen pro Jahr angewachsen ist, sich also seit Beginn des 1. Weltkrieges etwa verdreißigfach hat. Der topographische Abschnitt geht dann auf die abbauwürdigen Vorkommen, insbesondere in den sechs hauptproduzierenden Ländern (Sowjetunion, Südafrikanische Union, Philippinen, Südrhodesien, Türkei, Albanien) ein und endet mit einer umfangreichen Zusammenstellung der chromhaltigen Mineralien. Das Kapitel ist von besonderer Bedeutung, da die Friedens- und Kriegswirtschaft moderner Staaten ohne eine angemessene Chromerz-Versorgung nicht mehr denkbar ist.

Die Bedeutung des Chroms in der modernen Wirtschaft kommt weiterhin im Kapitel über die Technologie des Chroms und seiner anorganischen Verbindungen zum Ausdruck. Hier wird im einzelnen eingegangen auf die Aufbereitung der Erze, auf den Aufschluß des technisch wichtigsten Chromerzes, des Chromeisensteins FeCr_2O_4 , auf die Herstellung von metallischem Chrom sowie der wichtigsten anorganischen Chromverbindungen [Chrom(III)- und Chrom(VI)-oxid, Chrom(III)-hydroxid, -nitrat, -chlorid, -sulfat, Kaliumchromalaun und Alkalichromate und -dichromate] und auf die Gewinnung der wichtigsten anorganischen Chromfarben (Chromgelb, Chromrot, Chromgrün und viele chromhaltige Mischpigmente). Hier erstet ein eindrucksvolles Bild der technologischen Verarbeitung und Bedeutung von Chromerzen, die zu ca. 50 % von der metallurgischen (chromhaltige Legierungen), zu ca. 35 % von der keramischen (feuerfeste Steine) und zu ca. 15 % von der chemischen Industrie (Chromverbindungen) verbraucht werden.

Der Abschnitt über Toxikologie erläutert an Hand zusammenfassender Fachliteratur die physiologische Schädigung durch Chromverbindungen (Symptome, toxische Dosis, Prophylaxe, Therapie).