

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 Jahresproduktion des „Gmelins“ betrug 1964 sieben Bände mit zusammen 3521 Seiten und 1078 Abbildungen zum Gesamtpreis von DM 2898.—; eindrucksvolle Zahlen, sowohl in redaktioneller wie in preislicher Hinsicht!

System-Nr. 3: Sauerstoff. Lieferung 6: Gewöhnliches Wasser (elektrochemisches Verhalten, Systeme mit organischen Lösungsmitteln), isotope Wasserarten, Ionen des Wassers. 1964. IV, XXIII, 364 Seiten mit 60 Abb. Ganzleinen DM 278.—. Bearbeitet von Anna Bohne-Neuber, Erna Brennecke, P. Koch, Margarete Lehl-Thalinger, Gertrud Pietsch-Wilcke.

Die vorliegende Sauerstoff-Lieferung 6 setzt die mit der Lieferung 5 (1963) [1] begonnene Beschreibung der Verbindungen des Sauerstoffs, als welche nach dem „Gmelin-Prinzip“ nur Wasser und Wasserstoffperoxid in Frage kommen, fort.

Zunächst wird auf 87 Seiten das Kapitel über das gewöhnliche Wasser mit zwei Abschnitten „Elektrochemisches Verhalten“ (17 S.) und „Systeme mit organischen Lösungsmitteln“ (70 S.) abgeschlossen. Im ersten wird insbesondere auf die spezifische Leitfähigkeit von natürlichem und destilliertem Wasser sowie auf die in flüssigem Wasser auftretenden elektrokinetischen Erscheinungen eingegangen. Der zweite gibt eine allgemeine Übersicht über das Verhalten von Gemischen organischer Lösungsmittel mit Wasser, namentlich vom Standpunkt der Phasenlehre aus, wobei sich die Beschreibung auf einige besonders wichtige Solventien (Benzol, Methanol, Äthanol, Diäthyläther, Dioxan, Essigsäure) beschränkt.

Der Hauptteil ($\approx 2/3$) der Lieferung befaßt sich mit den isotopen Wasserarten (237 S.). Entsprechend der Existenz der drei Wasserstoffisotopen $^1\text{H} = \text{H}$, $^2\text{H} = \text{D}$, $^3\text{H} = \text{T}$ und der drei Sauerstoffisotopen ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O hat man mit 18 Wasserarten zu rechnen. Da von diesen nur das „schwere Wasser“ D_2O — zusammen mit dem in Gemischen mit H_2O stets vorhandenen, in reiner flüssiger Phase nicht existenzfähigen HDO — praktische Bedeutung erlangt hat (O = natürliches Gemisch der Sauerstoffisotopen), beschäftigen sich allein 205 Seiten (über $6/7$) dieses Kapitels mit D_2O und HDO , während den übrigen Wasserarten, unter denen insbesondere auf das schwere Wasser H_2^{18}O und das überschwere (radioaktive) Wasser T_2O eingegangen wird, die restlichen 32 Seiten dieses Kapitels gewidmet sind. Hervorzuheben sind aus diesem Teil der Lieferung die Angaben über die Bildung von D_2O (bzw. HDO) durch Kernreaktion aus H_2O , durch Synthese aus den Elementen sowie durch Isotopenaustausch zwischen Wasser und Wasserstoff sowie Wasser und Wasserstoffverbindungen, über die Anreicherung und Reindarstellung von D_2O im laboratoriumsmäßigen und großtechnischen Maßstab — elektrolitische Zersetzung von Wasser, fraktionierte Destillation von Wasser und von Wasserstoff, Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff, Wasserstoffverbindungen (Schwefelwasserstoff, Mercaptanen, Ammoniak, Cyclohexan, Benzol) und Wasser, mit Erörterung der Grundlagen und Abbildungen von Apparaturen —, über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von D_2O und HDO , über das Verhalten von schwerem Wasser als Lösungsmittel und über die Analyse von schwerem Wasser. Das letzte Kapitel „Ionen des Wassers“ (40 S.) befaßt sich mit den Ionen H_3O^+ und OH^- einschließlich ihrer hydrierten und deuterierten Formen.

[*] Vgl. Angew. Chem. 76, 930 (1964).

Die Lieferung berücksichtigt die Literatur vollständig bis Ende 1949 und ergänzt sie bis zur Gegenwart durch Angabe weiterführender Literatur, die allerdings nicht in allen Fällen erschöpfend ausgewertet wurde. Die System-Nr. „Sauerstoff“ umfaßt zusammen mit der vorliegenden Lieferung nunmehr bereits 2096 Seiten und 372 Abbildungen (Gesamtpreis DM 1311.—).

System-Nr. 16: Phosphor. Teil B: Technologie, physiologische Schädigung, das Element. 1964. IV, XXX, 458 Seiten mit 32 Abb. Ganzleinen DM 350.—. Bearbeitet von M. Atterer, Vera Haase, G. Hantke, A. Hirsch, G. Kirschstein, H. K. Kugler, A. Kunze, Gertrud Pietsch-Wilcke, K. Rumpf, F. Seufferling, Ph. Stiess, Hildegard Wendt.

Der vorliegende Teil B ist der erste Band der 8. Gmelin-Auflage über das so wichtige Element Phosphor, das seit dem entsprechenden 385-seitigen Band der letzten Auflage (1911) unbearbeitet geblieben war. Er beschäftigt sich mit der Technologie des Phosphors und der Phosphorsäure (86 S.), der physiologischen Schädigung durch Phosphor und Phosphorverbindungen (11 S.) und dem elementaren Phosphor (361 S.).

Im Kapitel „Technologie“ werden insbesondere die Methoden zum nassen Aufschluß und zur thermischen Reduktion von Rohphosphaten sowie zur Oxidation von Phosphor, zur Aufarbeitung (Reinigung, Konzentrierung) der technischen Phosphorsäure, zur Gewinnung von weißem Phosphor und zu seiner Umwandlung in die rote Form behandelt.

Der Abschnitt „Physiologische Schädigung“ befaßt sich mit Schädigungen (z.B. Verbrennungen, Vergiftungen) durch weißen Phosphor und Phosphorverbindungen (Phosphorwasserstoff, Phosphorsäuren, Phosphorhalogenide, Phosphorsulfide, radioaktiver Phosphor).

Der Hauptteil (80 %) der Lieferung ist dem elementaren Phosphor gewidmet. Nach kurzen Angaben (6 S.) über allgemeine Eigenschaften, Stellung im Periodensystem, Wertigkeit und Atomgewicht wird auf die Bildung und Darstellung des Elements im Laboratorium eingegangen (4 S.). In Anbetracht der Tatsache, daß in den letzten Jahrzehnten die radioaktiven Phosphorisotopen ^{32}P (Halbwertszeit 14,3 d) und ^{33}P (Halbwertszeit 25,0 d) in Wissenschaft und Praxis zunehmende Bedeutung erlangt haben, wird über ihre Bildung, Anreicherung und Abtrennung sowie ganz allgemein über die Systematik der Phosphorisotopen ausführlich berichtet (53 S.). Die Abschnitte über Atom und Atomionen, über Molekeln und Molekelionen und über Zustandsformen des Phosphors referieren eingehend (72 S.) über die Eigenschaften des Atoms im Grund- und angeregten Zustand (optische Spektren, Röntgenspektren, Absorption und Streuung von Röntgen- und γ -Strahlen), über die Wechselwirkungen bei der Valenzbetätigung des Phosphors, über die P_2 - und P_4 -Molekel und über die Übergänge zwischen den Zustandsformen des weißen, roten, violetten und schwarzen Phosphors. Im Kapitel über die physikalischen Eigenschaften (26 S.) wird in gewohnter Weise die Makrophysik des elementaren Phosphors, unterteilt nach Aggregatzuständen und Modifikationen, behandelt. Im Kapitel über das chemische Verhalten (80 S.) sind von besonderem Interesse die Ausführungen über das Verhalten des weißen Phosphors gegen Licht, beim Erhitzen und gegenüber Sauerstoff, über die Reaktionen des Phosphors mit Säuren, Nichtmetallen, Nichtmetallverbindungen, Metallen und Metallverbindungen sowie über die Lösungen des Phosphors in anorganischen und organischen Lösungsmitteln. Ausführliche Angaben finden sich weiter im Kapitel „Nachweis und Bestimmung“ (120 S.). Da im Handbuch der analytischen Chemie von Fresenius-Jander die Bände über qualitative (1956) und quantitative (1953) Analyse des Phosphors bereits erschienen sind, beschränkt sich dieses Kapitel auf den Zeitraum von etwa 1950 bis Ende 1960.

Der vorliegende, durch zahlreiche Abbildungen aufgelockerte und, wie seit Jahren üblich, mit einem deutsch/englischen Inhaltsverzeichnis und mit englischen Marginalien versehene Teil B über Phosphor ist 1965 durch zwei weitere Bände fortgeführt worden, über die später berichtet werden wird.

System-Nr. 19: Wismut. Ergänzungsband 1964. IV, LVIII, 866 Seiten mit 212 Abb. Ganzleinen DM 652.—. Bearbeitet von Hildegard Banse, Elisabeth Bienemann-Küspert, G. Czack, H. Engst, Inge Flachsbarth, H. Golder, Eleonore Kirchberg, G. Kirschstein, Marie-Luise Klaar, K. Koeber, Imberta Leitner, Ellen von Lindeiner-Schön, Wolfgang Müller, Gertrud Pietsch-Wilcke, N. Polutoff, H. Rieger, K. Rumpf, W. Schaffernicht, P. Schubert, F. Seufferling, Hildegard Wendt.

Der vorliegende Ergänzungsband zu dem 1927 erschienenen 229-seitigen Hauptband „Wismut“ berücksichtigt die bis Ende 1960 publizierte Literatur und behandelt in gewohnter Weise das Vorkommen des Wismuts, die physiologischen Schädigungen durch Wismut, das elementare Wismut und die Verbindungen des Wismuts.

Das im Hauptband auf nur wenigen Seiten behandelte Vorkommen des Wismuts erfährt im Ergänzungsband nunmehr eine neue und ausführliche Darstellung (153 S.), wobei wie üblich in die Abschnitte außerirdisches Vorkommen, Geochemie, Topographie und Mineralien unterteilt wird.

Nach einigen Angaben über physiologische Schädigungen durch elementares Wismut und seine Verbindungen (8 S.) wird im Hauptkapitel (über die Hälfte des Textes) das elementare Wismut beschrieben (460 S.). Dieser Teil beginnt mit kurzen Ausführungen (3 S.) über die Stellung des Wismuts im Periodensystem, seine Wertigkeit und sein Atomgewicht und geht dann auf Bildung und Darstellung (46 S.) des Elements ein. Behandelt wird hier sowohl die Technologie des Wismuts (Aufbereitung der Rohstoffe, Gewinnung des Metalls aus Wismuterzen, Reinigung von Rohwismut und Reaktorwismut, Reinstdarstellung, Reinheitsprüfung, Verwendung) als auch die Darstellung besonderer Wismutformen (insbesondere kolloide Lösungen, dünne Schichten und Filme, Einkristalle).

Bei den physikalischen Eigenschaften (251 S.) trägt das Handbuch der modernen Entwicklung Rechnung und behandelt die Eigenschaften des Atomkerns, des Atoms, der Ionen, der Molekel und der Molekelionen (zusammen 98 S.) getrennt von denen des kompakten Metalls (153 S.). So beginnt dieses Kapitel mit der Beschreibung der bis jetzt bekannten 18 Wismutisotopen, wobei abweichend vom Hauptband die natürlichen Isotopen ^{209}Bi , $^{210}\text{Bi}(\text{RaE})$, $^{211}\text{Bi}(\text{AcC})$, $^{212}\text{Bi}(\text{ThC})$ und $^{214}\text{Bi}(\text{RaC})$ gemeinsam mit allen anderen Nukliden abgehandelt werden und u.a. über die Bildung, die Anreicherung und Abtrennung, den Zerfall und die Kernreaktionen der Wismutisotopen sowie über das Verhalten von Bi-Aktivitäten in praktisch gewichtslosen Mengen berichtet wird. Daran schließen sich Angaben über das Bogen- und Röntgenspektrum des Wismutatoms, über Absorption, Streuung und Reflexion von Röntgen- und γ -Strahlen, über positive und negative Wismutionen sowie über die Bi_2 -Molekel und das Bi_2 -Anion. Der Abschnitt über das kompakte Wismut beginnt mit Angaben über das Einstoffsystem Wismut (Zustandsdiagramm, Verdampfung und Kondensation, latente Wärmen) und geht dann in üblicher Weise auf die Makrophysik des metallischen Wismuts ein, wobei die strukturell - kristallographischen, mechanisch - thermischen, elektrisch-magnetischen Eigenschaften und das elektrochemische Verhalten (Potentiale, Ketten, Verhalten als Elektrode, elektrolytische Abscheidung von Wismut aus Lösungen und Schmelzen) im Vordergrund stehen.

Bei der Bearbeitung des Kapitels über das chemische Verhalten (40 S.) wurden auch die in den letzten Jahren im Zusammenhang mit der Verwendung von geschmolzenem Wismut in der Reaktortechnik durchgeführten Untersuchungen (Verhalten der Schmelze gegen Metalle, Legierungen und sonstige Reaktor-Materialien) berücksichtigt. Wertvoll ist

hier weiterhin der zusammenfassende Abschnitt über das chemische Verhalten des Wismuts. Das Kapitel über Nachweis und Bestimmung von Wismut (99 S.) schließt sich an die Kapitel über qualitative (1956) und quantitative (1951) Analyse des Wismuts im Handbuch der analytischen Chemie von *Fresenius-Jander* an und behandelt im wesentlichen die Literatur von 1950 bis Ende 1960. Von den Legierungen des Wismuts werden gemäß dem Gmelin-Prinzip nur die Bi/Sb-Legierungen behandelt (21 S.).

Bei den Verbindungen des Wismuts (245 S.) werden gemäß dem gleichen Prinzip die Verbindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Halogenen, Chalkogenen, Bor, Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Arsen und Antimon besprochen. Besonders ausführlich sind hier die Abschnitte über Wismuthalogenide und -chalkogenide, die allein 80 % des Kapitels ausmachen.

Mit dem vorliegenden Wismutband liegt nunmehr eine vollständige neuere Beschreibung der Elemente der 5. Hauptgruppe des Periodensystems vor.

System-Nr. 21: Natrium. Ergänzungsband, Lieferung 1: Technologie des Natriums und seiner Verbindungen. 1964. IV, XXIV, 399 Seiten mit 35 Abb. Ganzleinen DM 304.—. Bearbeitet von K. Beeker, E. Best, H. Bitterer, G. Hantke, A. Hirsch, H. K. Kugler, A. Kunze, F. Plessmann.

Die vorliegende Lieferung 1 des Ergänzungsbandes zu dem 1928 erschienenen, 992-seitigen Hauptband „Natrium“ umfaßt die Technologie des Natriums und seiner Verbindungen, wobei die Literatur bis einschließlich 1960 vollständig berücksichtigt wird. Der Band läßt die Entwicklungstendenzen während der Berichtsperiode deutlich erkennen.

Bei der Gewinnung des metallischen Natriums vollzog sich der Übergang von der Elektrolyse geschmolzenen Natriumhydroxids (Castner-Methode) zu der von geschmolzenem Natriumchlorid (Downs-Methode): 1925 noch 75 % der Weltproduktion (15240 t) nach *Castner*, 1957 bereits 98 % der inzwischen weit mehr als verzehnfachten Weltproduktion (203708 t) nach *Downs*.

Die Darstellung von Natronlauge — früher fast ausschließlich durch Kaustifizierung von Soda — wird weitgehend abgelöst durch die Elektrolyse von Natriumchloridlösungen, insbesondere nach dem Amalgamverfahren, wobei das zeitweilig als lästiges Nebenprodukt betrachtete Chlor mehr und mehr zum Hauptprodukt wird (mit der Konsequenz einer NaOH-Überproduktion).

Im Abschnitt über die Gewinnung von Natriumnitrat wird u.a. auf das in den dreißiger Jahren durch den Konkurrenzkampf des Synthese-Salpeters erzwungene Guggenheim-Verfahren der Kaltlaugung von Caliche eingegangen.

Bei der Beschreibung der Natriumchlorid-Gewinnung interessieren die Abschnitte über moderne Flotationsprozesse, über Fortschritte bei der Herstellung, Reinigung und Konzentrierung von Solen und über gelenkte Kristallisation. Der Abschnitt über Natriumsalze von Chlorsauerstoffsäuren berichtet u.a. über die Herstellung verdünnter, überwiegend zum Bleichen von Papier und Textilien verwendeter Natriumhypochloritlösungen, über die Darstellung des um 1940 als Faser- und Textilbleichmittel eingeführten Natriumchlorits, über Fortschritte bei der elektrochemischen Gewinnung des als Oxidationsmittel wichtigen Natriumchlorats und des als Zwischenprodukt der anorganischen Industrie dienenden Natriumperchlorats.

Beim Natriumsulfid nimmt die klassische Methode der Reduktion von Natriumsulfat mit Kohle den Hauptraum ein. Aus dem Abschnitt über Natriumsalze von Schwefelsauerstoffsäuren seien die Ausführungen zur Regeneration von Natriumsulfid aus Sulfitzellstoffablaugen, zur Gewinnung von Natriumsulfat aus Salzsolen und zur Technologie von Natriumthiosulfat und Natriumdithionit herausgegriffen.

Besonderes Interesse beanspruchen die Angaben über die großtechnische Darstellung des als selektives Reduktionsmittel und als Ausgangsstoff zur Borwasserstoffgewinnung zunehmend verwendeten NaBH_4 .