

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 .

Die Ausführungen über die Sodaherstellung lassen den weitgehenden Ausbau des Solvay-Verfahrens sowohl in theoretischer wie in praktischer Hinsicht erkennen. Im Rahmen der Technologie des Natriumcyanids wird vor allem auf die Fortschritte beim Castner-Verfahren (Gewinnung aus Ammoniak, Natrium und Kohle) und beim Bucher-Verfahren (Gewinnung aus Luftstickstoff, Soda und Kohle) eingegangen.

Im Abschnitt über die Darstellung von Natriumsilicat (Wasserglas) werden neben den heute überwiegend durchgeführten Methoden des Zusammenschmelzens der Rohstoffe und des Auflörens des Schmelzgutes auch die zahlreichen Vorschläge zur Herstellung auf nassem Wege behandelt. Ein wichtiger Abschnitt bei der Schilderung der Technologie der Natriumphosphate beschäftigt sich mit den kondensierten Natriumphosphaten, die seit etwa 1925 zunehmend an Bedeutung gewonnen haben und heute über 75 % der gesamten Phosphaterzeugung umfassen.

Unter den Peroxoverbindungen des Natriums werden insbesondere Natriumperoxid, die Natriumperoxosulfate und die Peroxyhydrate von Natriumborat, -carbonat und -phosphat behandelt.

Ein abschließender Abschnitt befaßt sich mit der physiologischen Schädigung durch Natrium und Natriumverbindungen (Betriebsgefahren bei Herstellung und Gebrauch von metallischem Natrium, Natriumhydrid, -oxid, -peroxid, -hydroxid, -amid usw., radioaktives Natrium). Über die 1965 erschienene Lieferung 2 wird später berichtet werden.

System-Nr. 58: Kobalt. Teil B, Ergänzungsband, Lieferung 2: Komplexverbindungen des dreiwertigen Kobalts. 1964. IV, XXXIX, 507 Seiten mit 71 Abb. Ganzleinen DM 471.—. Bearbeitet von *K.-Chr. Buschbeck, H. Feicht, R. Gagarin, Ursula Hettwer, G. Krause, Irmgard Kreuzbichler, H. Lehl, W. Schaffernicht, G. Schleitzer †, Edith Schleitzer-Steinkopf*.

Die vorliegende Lieferung 2 bringt die ein Jahr zuvor erschienene 314-seitige Lieferung 1 (Komplexverbindungen des ein- und zweiwertigen Kobalts) des Ergänzungsbandes zum Hauptband B der System-Nr. „Kobalt“ zum Abschluß.

Die Lieferung ist in zwei Teile gegliedert: Teil 1 (317 S.) umfaßt die komplexen Co(III)-Verbindungen mit normal gebundenen, Teil 2 (142 S.) die komplexen Co(III)-Verbindungen mit innerkomplex gebundenen Liganden. Eingeleitet wird der Band durch dreiseitige Angaben zur Systematik, zur Konfigurationsbezeichnung und zum trans- und cis-Effekt, abgeschlossen durch einen 45-seitigen Anhang mit Nachträgen, einer Zusammenstellung von Abkürzungen häufig vorkommender Liganden sowie mit einem besonders begrüßenswerten Formel- und alphabetischen Verzeichnis der in den Hauptbänden Kobalt A (1931/32) und Kobalt B (1930) und den beiden zugehörigen Ergänzungsbänden A (1961) und B (1963/64) als Liganden und Addenden vorkommenden organischen Komplexbildner.

Der Textteil 1, der sich in Kapitel über einkernige und mehrkernige Komplexe gliedert, beginnt bei den einkernigen Komplexen (297 S.) mit Verbindungen vom Typus der Hexammine $[\text{CoA}_6]^{3+}$ (86 S.) mit sechs (gleichen oder verschiedenen) neutralen Liganden A. Es folgen entsprechend der Koordinationszahl 6 des Kobalts die Komplexe vom Typus der Pentammine $[\text{CoXA}_5]^{2+}$ (74 S.) mit einem acidischen Liganden X, der Tetrammine $[\text{CoX}_2\text{A}_4]^+$ (108 S.) mit zwei, der Triammine $[\text{CoX}_3\text{A}_3]$ (14 S.) mit drei, der Diammincobaltate(III) $[\text{CoX}_4\text{A}_2]^-$ (14 S.) mit vier und der Monoammincobaltate(III) $[\text{CoX}_5\text{A}]^{2-}$ (1 S.) mit fünf (gleichen oder verschiedenen) acidischen Liganden X[*]. Bei den mehrkernigen Komplexen (20 S.) geht die Betrachtung aus von den zweikernigen Kobalt(III)-Verbindungen mit einer, zwei und drei Brückenbindungen und führt dann über die drei- und vierkernigen Komplexe zu den polymeren mehrkernigen Verbindungen. Behandelt werden nicht nur die Dar-

stellung und die physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen Komplexe, sondern auch Fragen der Stereoisomerie solcher Verbindungen mit optisch inaktiven und optisch aktiven Liganden, wobei im letzten Falle ja bisweilen recht komplizierte Verhältnisse auftreten (z. B. acht stereoisomere Formen bei Tris(propyldiamin)-kobalt(III)-Komplexen $[\text{Copr}_3]^{3+}$).

Der Textteil 2 behandelt Kobalt(III)-Verbindungen mit innerkomplex, also gleichzeitig durch neutrale und acidische Gruppen des Liganden an das Kobalt gebundenen Komplexbildnern (wie Porphyrinen, Aminosäuren, Äthylendiamintetraessigsäure, Dimethylglyoxim). Die Verbindungen in diesem Teil sind nicht wie im ersten Teil nach Komplextypen, sondern nach Liganden in Analogie zur Anordnung in Lieferung 1 des Ergänzungsbandes B eingeteilt. Hervorgehoben seien die Kobaltkomplexe mit α -Aminosäuren und Peptiden mit ihren Isomeren und optischen Aktivitäten, die in letzter Zeit zunehmend untersuchten Verbindungen mit Äthylendiamintetraessigsäure, in denen der Ligand 6- und 5-zählig auftreten kann, die Komplexe mit Schiffischen Basen, mit Dimethylglyoxim („Tschugaevs Reagens“), mit Biguanid und seinen Derivaten und mit Cystein.

Die Literatur ist bis Ende 1949 vollständig erfaßt, mit weitgehenden Ergänzungen für den Zeitraum 1950–1960 unter Berücksichtigung der Entwicklung bis zur Gegenwart. Die System-Nr. „Kobalt“ umfaßt nunmehr zusammen mit der vorliegenden Lieferung 2585 Seiten mit 342 Abbildungen zum Gesamtpreis von DM 1718.—, wozu noch Ausführungen über Kobalt in legierten Werkstoffen in der System-Nr. 59 „Eisen“, Teil D, 2. Ergänzungsband (Magnetische Werkstoffe) kommen.

System-Nr. 59: Eisen. Gmelin-Durrer: Metallurgie des Eisens, 4. völlig neu bearbeitete Auflage, Band 1: Geschichtliches, Begriffsbestimmung, allgemeine physikalisch-chemische Grundlagen, thermische Vorbehandlung von Eisenerzen, (zugleich Ergänzung zum Hauptband „Eisen“, Teil A, Lieferung 3 bis 5). Band 1a: 1964. IV, VII*, XXII, 583 Seiten; Band 1b: 1964. IV, 344 Seiten mit 668 Abb. Ganzleinen zusammen DM 843.—. Bearbeitet von *F. Cappel, E. Franke, B. Ilschner, W. John, H. Meiler, K. Meyer, H. Rausch, F. Rex, Brigitte Schenkel, G. von Struve, H. Viereck, Hertha Winkler*.

Mit dem vorliegenden Band 1 der 4. Auflage des „Gmelin-Durrer“ nimmt das Gmelin-Institut die 1933 in 1. Auflage begonnene und nunmehr auf vier Bände erweiterte Bearbeitung des weitgespannten Themas der Metallurgie des Eisens wieder auf. Das Werk ist zugleich eine Ergänzung zu den sich ebenfalls mit der Metallurgie des Eisens befassenden Lieferungen 3 (1930), 4 (1932) und 5 (1933) von Teil A des Gmelin-Hauptbandes „Eisen“. Abweichend von der bisherigen Bearbeitungsform ist jeder der geplanten vier Bände in einen Textband a und einen Figurenband b unterteilt, da die Zahl der Abbildungen so groß ist (in Band 1 entfallen z. B. auf 583 Textseiten 668 Abb.), daß eine übersichtliche Einordnung in den Text unmöglich wäre.

Band 1, in dessen Kapiteln der jeweilige Erkenntnisstand durch vier Gmelin-Bearbeiter unter Heranziehung von acht auswärtigen Experten eindrucksvoll herausgearbeitet wird, zeichnet sich dadurch aus, daß für jeden in sich geschlossenen Teilbereich ein zusammenfassender, literaturfreier Überblick vorausgestellt oder als Zusammenfassung nachgestellt wird, so daß das Werk nicht nur ein stofflich erschöpfend bearbeitetes Handbuch, sondern zugleich ein übersichtlich orientierendes Lehrbuch darstellt.

Nach kurzen allgemeinen Ausführungen (13 S.) zum Geschichtlichen und zur Begriffsbestimmung „Eisen“ und „Stahl“ beschäftigt sich ein 165-seitiges Kapitel zunächst mit den physikalisch-chemischen Grundlagen der Eisenhüttenprozesse, und zwar einerseits mit den „Zuständen“ (thermodynamische Begriffe und Bezeichnungen, thermochemische Zahlenwerte zur Metallurgie des Eisens, Struktur der flüssigen Metalle und Schlacken, Grenzflächengleichgewichte), andererseits mit den „Vorgängen“ (Grundlagen der

[*] Die Cobaltate(III) des Typus $[\text{CoX}_6]^{3-}$ mit sechs acidischen Liganden wurden bereits im Ergänzungsband A (1961) behandelt.