

dung der jodidkatalysierten Reaktion zwischen  $\text{Ce}^{IV}$  und  $\text{As}^{III}$  (A und B).

Derartige Titrationen, bei denen ein Katalysator die Reaktion am Endpunkt auslöst, wurden auf fällungsmaßanalytische<sup>[3]</sup> und chelatometrische<sup>[3,4]</sup> Bestimmungen angewendet. Der große Stoffumsatz am Endpunkt kann visuell oder auch instrumentell, z. B. potentiometrisch<sup>[5]</sup> oder thermometrisch<sup>[6]</sup>, indiziert werden. Weiterhin läßt sich das von der Chelatometrie her bekannte Substitutionsprinzip für solche Titrationen heranziehen<sup>[7]</sup>: Der Katalysator wird in

„gebremster“ inaktiver Form als KR zusammen mit A und B der zu titrierenden Probelösung zugesetzt und nach Überschreiten des Endpunkts durch den Titranten T deblockiert.

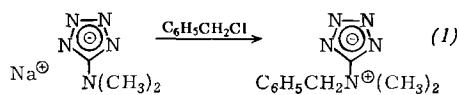


Hierdurch wird gleichzeitig die Indikatorreaktion gestartet.

[GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 15. Mai 1970 in Freiburg] [VB 253]

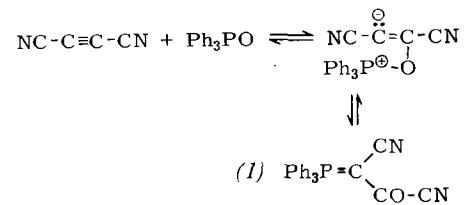
## RUNDSCHAU

5-Tetrazolyl-ylide untersuchten *L. Huff, D. M. Forkey, D. W. Moore und R. A. Henry*. Bei der Umsetzung von 5-Dimethylaminotetrazol mit Benzylchlorid in wäßrig/äthanolischer Natronlauge entstand neben den erwarteten 1- und 2-Benzylderivaten auch das wasserlösliche Ylid (I),  $\text{Fp} =$



205 °C, 29% Ausbeute. Analog ließ sich das Äthylderivat erhalten. Die Struktur wurde durch das NMR-Spektrum gestützt. Eine Suspension von (I) in wasserfreiem Äthanol ist bei Raumtemperatur wochenlang haltbar. / *J. Org. Chem.* 35, 2074 (1970) / —Kr. [Rd 245]

Umgekehrte Wittig-Reaktionen untersuchte *E. Ciganek*. Während sich bei der Wittig-Reaktion eine P—O-Bindung bildet, wird sie bei der umgekehrten Wittig-Reaktion gespalten. So reagieren Dicyanacetylen und Triphenylphosphinoxid in Benzol bei 160 °C in 78% Ausbeute zum Phosphoran (I). Beim Erhitzen auf 300 °C zerfällt es wieder in die Ausgangsverbindungen. Andere Acetylene geben diese Re-



aktion nicht. Mit Triphehylarsinoxid dagegen lassen sich u.a. auch Methyl-propiolat, Dimethyl-acetylendicarboxylat und Hexafluor-2-butin zu analogen Verbindungen umsetzen. / *J. Org. Chem.* 35, 1725 (1970) / —Kr. [Rd 246]

Die Darstellung von Selenaheptathiocen,  $\text{S}_7\text{Se}$ , gelang *R. Cooper und J. V. Culka* durch Kondensation von  $\text{S}_7\text{Cl}_2$  mit  $\text{H}_2\text{Se}$ . Beide Reaktionspartner, in  $\text{CS}_2$  gelöst, wurden getrennt sehr langsam in wasserfreien, auf 15 °C gekühlten Diäthyläther eingetropft. Nach Abziehen eines Teils des Lösungsmittels und Abkühlen kristallisierte  $\text{S}_7\text{Se}$  in gelben Nadeln aus. Bei höheren Temperaturen disproportioniert die Verbindung zu selenreicheren achtatomigen Molekülen, wie sich massenspektroskopisch nachweisen ließ. Sehr starke Massenlinien werden von  $\text{S}_8$  und  $\text{S}_2$  verursacht. / *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 1857 (1970) / —Kr. [Rd 242]

## 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 unter der Direktion von *Margot Becke-Goehring*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. [\*\*].

**System-Nr. 6: Chlor. Ergänzungsband, Teil B, 2.** Schluß der Verbindungen. Nachweis und Bestimmung. Hauptredakteur: *Hans Karl Kugler*. 1969. IV, XIX, 308 S., 40 Abb., Ln. DM 376.—.

Der vorliegende Ergänzungsband beschreibt die Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff, Stickstoff und Fluor. Die Literatur ist bis Ende 1966 vollständig ausgewertet und bis 1968 weitgehend berücksichtigt. Die Lieferung schließt die Monographie des Elements Chlor ab. Sie ist jedoch auch unabhängig von den früheren Teilen benutzbar, soweit es sich um das bearbeitete Sachgebiet handelt. Ein auf den neuesten Stand gebrachtes Sammelwerk über den behandelten Gegenstand ist gerade deshalb von großem Wert, weil im zurückliegenden Jahrzehnt auf der Suche nach starken Oxidationsmitteln für Raketentreibstoffe die Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff, Stickstoff und Fluor Mittelpunkt einer intensiven Forschung waren.

Von den erst kürzlich bekannt gewordenen Chlor-Sauerstoff-Verbindungen sei nur das  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  erwähnt. Fortgeschrittenen Techniken erlauben mehr und mehr auch eingehende Untersuchungen an unbeständigen Radikalen, von denen hier

[\*\*] Vgl. *Angew. Chem.* 79, 105 (1967).

$\text{ClClO}$ ,  $\text{ClO}$ ,  $\text{ClOO}$  und  $\text{ClO}_4$  genannt seien. 106 Seiten sind den Sauerstoffsäuren des Chlors gewidmet, ohne daß jedoch auf diesem Gebiet prinzipiell Neues hervorzuheben wäre. Ähnliches gilt für eine Reihe lange bekannter Chlor-Stickstoff-Verbindungen wie  $\text{NCl}_3$  oder Nitrosyl- und Nitrylchlorid. Zahlreich sind dagegen die neuen Befunde bei den entsprechenden Perchloraten oder beim Dichlorfluoramin,  $\text{NCl}_2\text{F}$ , und Chlordifluoramin,  $\text{NClF}_2$  (S. 588: Druckfehler in der Überschrift!).

Von den brandneuen Verbindungen aus dem Kapitel Chlor und Fluor sei auf das aus den Elementen beim Erhitzen unter Anwendung eines großen Fluorüberschusses zugängliche  $\text{ClF}_5$  sowie auf die Difluorochlorate(I) und Tetrafluorochlorate(III) hingewiesen.

Auch die Klasse der Chlor-Sauerstoff-Fluor-Verbindungen ist um einige neue Vertreter bereichert worden. Es sind jetzt die Verbindungen  $\text{ClOF}$ ,  $\text{ClO}_2\text{F}$ ,  $(\text{ClO}_2\text{F}_3)_n$ ,  $\text{ClO}_3\text{F}$  und  $\text{ClO}_4\text{F}$  bekannt.

Ein abschließendes Kapitel vermittelt einen Überblick über die Nachweis- und Bestimmungsmethoden für Chlor und seine Verbindungen sowie für die Chlorisotopen.

**System-Nr. 47: Blei. Teil C, Lieferung 1:** Technische Darstellung von Blei, Verbindungen des Bleis (Blei und Edelgase, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Fluor, Chlor). Hauptredakteur: *G. Hantke*. 1969, IV, XXII, 346 S., 69 Abb., Ln. DM 421.—.

Lieferung 1 beschreibt zunächst auf 46 Seiten die Metallurgie des Bleis. Einer kurzen Übersicht über die Rohstoffe folgt

die Beschreibung der trocken- und naßmetallurgischen Verfahren zur Verarbeitung der Bleierze. Besondere Gründlichkeit und Ausführlichkeit zeichnet den Abschnitt über das heute in der Praxis am häufigsten angewendete Verfahren der Röstreduktion aus. Den Zugang zu Monographien und Artikeln in Sammelwerken über die Metallurgie des Bleis vermittelt eine das Kapitel einleitende Literaturzusammenstellung.

Der Hauptteil der Lieferung (300 Seiten) ist den Verbindungen zwischen Blei und den oben angeführten Elementen gewidmet. Während die Systeme Blei-Edelgase und Blei-Wasserstoff nur wenige Seiten umfassen, nimmt das System Blei-Sauerstoff mehr als 150 Seiten in Anspruch. Zu den Sauerstoffverbindungen des Bleis gehören eine Reihe technisch viel benutzter Produkte wie Bleiglätte,  $PbO$ , Mennige,  $Pb_3O_4$ , und  $PbO_2$ . Wie bei allen Verbindungen wird ihr chemisches und physikalisches Verhalten eingehend erörtert. Daneben wird aber speziell auf Betriebsbeispiele für die Darstellungsprozesse, Normen und Reinheitsprüfungen eingegangen. Unter den Blei-Stickstoff-Verbindungen nimmt die Chemie der Nitrit- und Nitratverbindungen, die zahlreiche basische Salze bilden, den größten Raum ein. Auch bei den Chlorverbindungen des Bleis sind es die — allerdings oft wenig gut charakterisierten — basischen Salze, die neben den Komplexverbindungen zu der Vielzahl der Stoffe beitragen.

**System-Nr. 47: Blei. Teil C. Lieferung 2: Blei und Brom, Jod, Schwefel, Selen, Tellur, Polonium, Bor, Kohlenstoff.** Hauptredakteur: G. Hantke. 1969, IV, XXII, 460 S., 115 Abb., Ln. DM 555.—

Lieferung 2 setzt die Beschreibung der Bleihalogenide mit den Brom- und Jodverbindungen fort. Allein der Umfang dieses Abschnitts mit 65 Seiten zeigt die Mannigfaltigkeit der Verbindungen, aber auch die Bedeutung, die diesen Verbindungsklassen heute zugemessen wird. Ein großer Teil der zitierten Arbeiten ist in den beiden letzten Jahrzehnten entstanden, wobei der erhebliche Anteil russischer Literaturstellen auffällt. Die sorgfältigen Recherchen der russischen Literatur, die ja im Original oder auch in Übersetzungen in den meisten Bibliotheken unterrepräsentiert ist, seien besonders positiv vermerkt, da auf diese Weise der Zugang zu den interessierenden Arbeiten ermöglicht wird.

Der Behandlung des Systems Blei-Schwefel und innerhalb dieses der Verbindung  $PbS$  sind die folgenden 194 Seiten gewidmet. Erstaunlich umfangreich sind auch die Systeme Blei-Selen und Blei-Tellur besprochen, wobei es wie im System Blei-Schwefel insbesondere die elektrischen Eigenschaften der Verbindungen sind, mit denen sich die Literatur ausgiebig befaßt und die für die Elektrotechnik große Bedeutung haben. Größerem Interesse des Chemikers dürfte der Rest der Lieferung begegnen, wenn man von den Systemen Blei-Polonium und Blei-Bor absieht. Das erste umfaßt nur eine halbe Seite, das letzte wird mehr durch die Chemie der Borsäure als durch die des Bleis beherrscht. Sehr anregend ist jedoch die Durchsicht des Abschnittes über das System Blei-Kohlenstoff, in dem neben Bleicarbonat die zahlreichen Bleisalze organischer Säuren, wie der Blau-, Cyan-, Thiocyan-, Ameisen-, Essig-, Oxal- und Citronensäure abgehandelt werden.

Zum Schluß sei der Hinweis gestattet, daß an vielen Stellen meßtechnische, für das Ergebnis wenig relevante Daten vermieden werden könnten (z. B. die Meßfrequenz bei Kernresonanzspektren, S. 691).

**System-Nr. 63: Ruthenium. Ergänzungsband.** Hauptredakteur: E. Schleitzer-Steinkopf. 1970, VI, XVIII, 586 S., 86 Abb., Ln. DM 689.—

Die vorliegende Lieferung ergänzt den ersten, 1938 erschienenen Band zum System Ruthenium. In diesem Ergänzungsband findet man in mancher Hinsicht Unterschiede zur bisherigen Konzeption des Gmelinschen Handbuches. Am wichtigsten scheint dem Rezessenten die gelungene Überwindung der historisch gewachsenen, aber längst überholten Einteilung der Chemie in einen anorganischen und einen organischen Zweig: Ein erheblicher Teil des Buches ist den ruthenium-„organischen“ Verbindungen gewidmet. Wird zukünftig mit anderen Bänden in entsprechender Weise verfahren, so wird der „Gmelin“ für den Chemiker ungeheuer an Wert gewinnen. Allein schon die flüchtige Durchsicht des vorliegenden Bandes vermittelt den Eindruck, ein *chemisches Nachschlagewerk* und weniger, wie es bei den älteren Bänden oft der Fall ist, nur eine Sammlung physikalischer Konstanten in der Hand zu haben.

Neu ist weiter, daß die bisherige, oft allzu starre Ordnung des Materials zugunsten einer chemisch sinnvolleren Einteilung aufgegeben worden ist. Salze von komplexen Säuren des Rutheniums sind jetzt bei den jeweiligen Nichtmetallen abgehandelt.  $LiRuF_6$  ist beispielsweise im Abschnitt „Ruthenium und Fluor“ zu finden.

Schließlich besteht eine sehr begrüßenswerte Neuerung darin, daß der vorliegende Band nahezu die Aktualität von Fortschrittsberichten erreicht. Die Literatur ist bis Ende 1968 vollständig ausgewertet; viele wichtige Publikationen des Jahres 1969 sind noch berücksichtigt.

Die beiden ersten Hauptabschnitte der Lieferung befassen sich mit den Eigenschaften des Elements und seiner Legierungen. Ruthenium, das vor verhältnismäßig kurzer Zeit in der Praxis keine sonderlich wichtige Rolle spielte, gewann in den letzten Jahren rasch an Bedeutung. Bei vielen Hydrierungsreaktionen ist es ein wirksamer Katalysator, der Kernchemiker muß sich mit seinen als Spaltprodukt von Uran und Plutonium auftretenden Isotopen befassen, einige seiner Legierungen haben supraleitende Eigenschaften.

Im dritten Hauptabschnitt sind die Verbindungen des Rutheniums beschrieben. Einen breiten Raum nimmt die Behandlung der sehr zahlreichen Nitosylverbindungen ein. Ihnen folgt die Beschreibung der Verbindungen mit neutralen und innerkomplexbildenden Liganden, der Carbonylverbindungen und der metallorganischen Verbindungen des Rutheniums.

Auch der Abschluß des Bandes bringt noch eine Neuheit: Ein alphabetisches Sachverzeichnis und ein Formelregister für die Liganden sind eine große Hilfe für das Auffinden von Verbindungsgruppen und einzelnen Verbindungen.

*Ekkehard Fluck [NB 894]*

---

*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: 6900 Heidelberg 1, Ziegelhäuser Landstraße 35; Ruf: (0 62 21) 4 50 75; Fernschreiber 46 18 45 kemia d.

© Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970. 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. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die foto-mechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dipl.-Chem. Gerlinde Kruse, Heidelberg. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. — Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 6940 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher (0 62 01) 36 35, Fernschreiber 46 55 16 vchwh d — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.