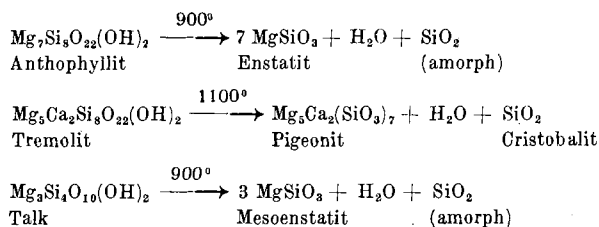


pher Kieselsäure, aus Tremolit Pigeonit neben Kieselsäure in Form von Cristobalit, aus Talk ebenfalls amorphe Kieselsäure und Mg-meta-silikat, hier aber in Form des Mesoenstatits:



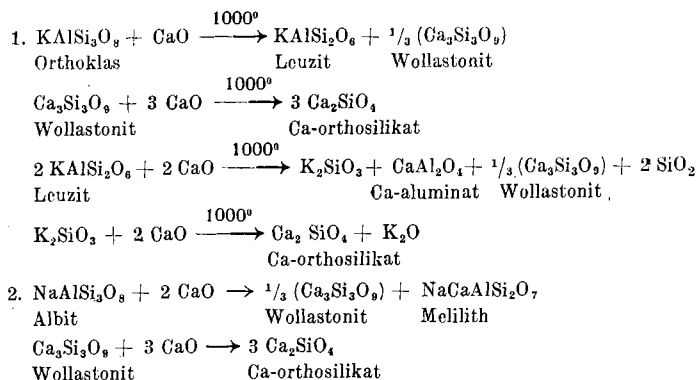
Bei 1100° entsteht auch aus Anthophyllit Mesoenstatit.

Daß beim Erhitzen von Anthophyllit und Tremolit, welche Doppelketten als Anion enthalten, und der dabei erfolgenden Bildung von Enstatit bzw. Pigeonit, die aus einfachen Ketten aufgebaut sind, äußerlich keine Strukturänderung eintritt, ist durch folgenden Mechanismus zu erklären: H₂O entsteht aus jeweils benachbarten OH-Gruppen der Ausgangssilikate; dabei wird O frei, der die Si-O-Bindung aufricht unter Sprengung der Doppelketten in einfache Ketten. Jedes achte SiO₂ tritt aus dem Verband aus. Die verbleibenden Kettenbruchstücke aus je 7 Tetraedern treten sofort zu langen Ketten zusammen, die wegen der engen Packung parallel zu den ursprünglichen Doppelketten angeordnet sind.

Bei höherem Erhitzen von Enstatit entsteht Mesoenstatit, was im Röntgendiagramm an dem Auftreten von *Debye*-Ringen, die eine eingetretene Gefügeänderung anzeigen, bewiesen werden kann. Schwache *Debye*-Ringe treten auch beim Erhitzen des Tremolits auf durch wahllos angeordnetes, d. h. nicht orientiertes SiO₂ (Cristobalit).

Aus Talk entstehen durch das Austreten jedes vierten Tetraeders Bruchstücke aus je 3 Tetraedern, jedenfalls kein orientiertes Gebilde, da die kleinen Teilchen nicht so fest eingelagert sind und sich freier zusammenschließen können: Bildung von Mesoenstatit, der also ein komplizierteres Anion als Enstatit enthält (*Debye*-Ringe!). Für den Talk ist die Entstehung dieses komplizierten Anions Mesoenstatit charakteristisch, dessen Struktur noch nicht bekannt ist.

Silikate mit räumlich gebautem Anion sind bisher wenig untersucht. Vom SiO₂ ist bekannt, daß es in allen Modifikationen mit CaO oder MgO, unabhängig vom Mengenverhältnis, immer zuerst Mg₂SiO₄ (bzw. Ca₂SiO₄) (mit einem einfachen Tetraeder als Anion) bildet: 2 MgO + SiO₂ → Mg₂SiO₄. *Jander* erklärte dieses Verhalten durch die Annahme, daß CaO wesentlich schneller diffundiert als SiO₂. Vortr. hat nun das Verhalten von Albit und Orthoklas gegenüber CaO untersucht, das ein vollkommen anderes und bei beiden Feldspäten vollkommen verschieden ist. Aus Orthoklas entsteht zunächst bis zum fast völligen Verbrauch des Feldspats Leuzit und Wollastonit, aus Albit dagegen Melilith, dessen Menge ebenfalls bei Verbrauch von 2 CaO ein Maximum erreicht. Bei Mehrverbrauch von CaO nimmt die Leuzit-Menge ab, weil es weiter mit CaO reagiert. Wollastonit reagiert ebenfalls mit CaO, seine Menge durchläuft ein Minimum, da er nur in dem Maße mit CaO weiter reagieren kann, wie er aus Leuzit nachgebildet wird. Die Menge gebildeten Meliliths bleibt dagegen auch bei wachsendem CaO-Verbrauch konstant:



Während also Kalk und SiO₂ miteinander ausschließlich unter Bildung von Orthosilikat als Primärprodukt reagieren, bildet sich aus den Feldspäten Wollastonit, das kompliziertere Silikat. Hierfür ist noch keine Erklärung zu finden. Orthoklas schmilzt bei 1170° unter Zersetzung zu Leuzit und SiO₂. Vielleicht findet diese Zersetzung unnachweisbar schon bei niederen Temperaturen statt, so daß SiO₂ hier schneller diffundiert als CaO. Leuzit entsteht wahrscheinlich orientiert aus Orthoklas im Gegensatz zu Wollastonit. Es ist ungeklärt, ob Leuzit ein „Relikt“ des Orthoklas ist oder ob bei der Reaktion das System zusammenbricht und sich die neuen Produkte erst dann bilden. Beim Albit ist bisher noch gar keine Erklärung möglich, da hier sowohl SiO₂ als auch CaO leicht beweglich sein müßten.

Aussprache: L. Holzapfel, Berlin: weist darauf hin, daß der Name „Mesoenstatit“ (nach *Thilo*) nicht eingeführt zu werden braucht, da diese Form i. allg. als „Protoenstatit“ bezeichnet wird. Ferner werden die Arbeiten von *Goldschmidt* erwähnt, die die Vorstellungen von *Jander* über die Diffusion von CaO und SiO₂ ergänzen. K. Plieth, Berlin: Ist die Kettenlänge von 7 Gliedern des bei der Erhitzung von Anthophyllit entstehenden Primärproduktes röntgenographisch nachgewiesen? Vortr.: Sie kann nicht nachgewiesen werden, da die Bruchstücke mit ihren freien Valenzen nicht beständig sind, sondern sich sofort zusammenschließen. — K. Plieth, Berlin: Bei Mesoenstatit treten neue Schichtlinien auf. Stehen diese in einem rationalen Verhältnis zu den vorher vorhandenen? Vortr.: Ja, in doppeltem Verhältnis. — *Stranski*, Berlin: fragt nach der Natur des „amorphen“ SiO₂. Vortr.: Es handelt sich um ungeordnete Subkriställchen. — *Stranski*, Berlin: Sind die Versuche auch mit Lithiumfeldspäten vorgenommen worden? Vortr.: Diese sind bisher sowohl natürlich als auch künstlich nicht bekannt. — *Kallmann*, Berlin: Wie ist das Bindungsverhältnis im SiO₄-Tetraeder? Vortr.: Nach Untersuchungen von *Brill* und *Grimm* handelt es sich genau um ein Mittel zwischen Ionen- und Atombindung. — L. Holzapfel, Berlin: Das „amorphe“ SiO₂ geht aus einem „glasigen“ Zwischenzustand hervor. B. Reuter, Berlin: Gegen die Glasphase spricht hier ein viel zu geringes Mengenverhältnis des SiO₂. — *Kallmann*, Berlin: fragt nach dem Zusammenhang der Einzelketten. Vortr.: Die Kationen zwischen den Ketten halten diese zusammen. — *Maus*, Berlin: fragt nach der Geschwindigkeit der Umsetzungen. Vortr.: Der Hauptteil der Reaktion ist nach 2, sicher nach 10 Stunden abgelaufen, vorausgesetzt, daß die Teilchen fein pulverisiert sind, nach Erhitzen erneut pulverisiert werden usw.

Medizinisch-chemisches Kolloquium an der Universität Freiburg, 13. Mai 1947

Prof. Dr. R. MECKE, Freiburg: Assoziation und Wasserstoffbrücke.

Vortr. berichtete über Ergebnisse aus dem physikal.-chem. Institut der Universität, die im wesentlichen in den beiden letzten Jahren gefunden wurden. Assoziation ist Ursache und Sammelbegriff für eine Anzahl von anomalen Eigenschaften, z. B. des Wassers, bei dem Siedepunkt, Schmelzpunkt, Verdampfungswärme, Schmelzwärme, Dichte (Dichtemaximum), Molvolumen, spez. Wärme (Minimum der spez. Wärme) und Viskosität auf ein Molekulargewicht deuten, das höher liegt als das chemisch ermittelte. Treten bei der Mischung zweier Stoffe Eigenschaften auf, die sich nicht nach der Mischungsregel aus den Eigenschaften der Komponenten berechnen lassen, deutet man die Abweichungen als Assoziation. Es gibt 2 Ursachen: 1. Eine Eigenschaft *h* ist durch die andere Molekelsorte verändert. 2. Bei der Berechnung der Eigenschaften aus der Mischungsregel wurden falsche Molekulargewichte eingesetzt. Für eine flüssige Mischung, bzw. Lösung bestehen 2 Grenzmöglichkeiten. 1. Die verschiedenen Molekelsorten verteilen sich statistisch. 2. Es entstehen Assoziationskomplexe, deren Größe als Molekulargewicht bestimmt werden kann. Welche Möglichkeiten verwirklicht sind, das ist eine Frage der Zeit. Haften 2 Teilchen genügend lange aneinander, dann kann man von einer chem. Bindung sprechen. Bei dem größten Teil aller Verbindungen mit Assoziationserscheinungen bestehen spezifische Haftpunkte. Die Untersuchung der Wasserstoffbrücken-Bindung geschah nach folgenden drei Untersuchungsmethoden:

I. Das osmotische Verhalten. Für Assoziate wie Alkohole gilt die Gleichung $f(f-1) = k \cdot c$, wobei *f* die Zähligkeit (Assoziationsgrad), *c* die Konzentration bedeutet. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes, das Vorliegen von Kettenassoziaten, wobei beliebige Teilchengrößen vorhanden sein dürfen (praktisch: Zähligkeit 10–20), und eine Konstanz von *k* für alle Teilchengrößen. Die Assoziationswärme ist für die verschiedenen Alkohole nicht sehr verschieden, sie beträgt etwa 4,5 Kcal. Mit Hilfe obiger Gleichung lassen sich die „anormalen“ Dampfdruckkurven deuten.

II. Das spektroskopische Verhalten. Die Spektroskopie gibt mehr Aufschluß als osmotische und thermische Messungen. Die C-H Schwingung wird im UR-Gebiet gemessen. Lage und Stärke sind sehr empfindlich gegen innerkonstitutionelle Änderungen, aber unabhängig von Assoziationsvorgängen. Die O-H Schwingung wird dagegen durch Assoziationsvorgänge beeinflusst. Man mißt spektroskopisch die Zahl der Einermolekeln und der gebundenen Molekeln. Aus der Stärke der Extinktion wird der Assoziationsgrad bestimmt. Durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung kann der Extinktionskoeffizient für das Monomere bestimmt werden ϵ_0 . Es gilt die

Gleichung $1/\alpha = k \cdot \alpha \cdot c$, $\alpha = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ unter den gleichen Voraussetzungen wie oben. Durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurde mit Hilfe der

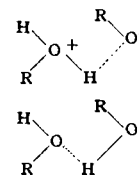
Reaktionsisochore die Assoziationswärme mit 4,5 Kcal (wie oben) bestimmt. Manchmal fällt die Assoziation trotz einer OH-Gruppe aus, da das Hydroxyl durch eine innere H-Brücke blockiert wird. Das ist der Fall, wenn in der Nachbarschaft der OH-Gruppe ein Atom vorhanden ist, das H innermolekular binden kann. Ein Beispiel ist das o-Chlorphenol. Beim Vorliegen einer inneren H-Brücke wird die OH-Bande verlagert, es bleibt jedoch noch eine kleine Bande an der ursprünglichen Stelle stehen. Die beiden Banden werden als cis-trans-Isomerie gedeutet.

Ob eine H-Brücke ausgebildet wird, ist eine Zeitfrage. Befindet sich der H genügend lange in der Nachbarschaft eines anziehenden Atoms, so entsteht ein teilweises Ineinanderfließen des Elektronenplasmas der beiden Atome eine H-Brücke wird ausgebildet. Ob im speziellen Fall eine innere H-Brücke ausgebildet wird, ist eine Frage der sterischen Verhältnisse. Eine innere H-Brücke ist vorhanden beim o-Chlorphenol, Guajakol, Chloralhydrat, dagegen nicht beim Äthylenchlorhydrin und beim Glykolmonomethyläther. Bei den ersten 3 Substanzen besteht für die OH-Gruppe infolge des Benzolringes bzw. der voluminösen Cl-Atome aus räumlichen Gründen keine freie Drehbarkeit, während die OH-Gruppen der beiden letzten Substanzen freie Drehbarkeit haben.

III. Das elektrische und dielektrische Verhalten. Alle Verbindungen mit H-Brücken dissoziieren. Die Dissoziationsvorgänge von Alkoholen und Wasser in nichtpolaren Lösungsmitteln waren bisher wenig untersucht. Es treten Gesetzmäßigkeiten auf, die völlig von den bekannten Gesetzen des Leitvermögens abweichen, z. B. nimmt das Leitvermögen von Alkohol in CCl₄ mit steigender Verdünnung exponentiell ab. Bei unendlicher Verdünnung besteht keine Ionisation mehr. Der log des Ionisationsgrades ist umgekehrt proportional der Temp. und der Dielektrizitätskonstanten. Diese Abhängigkeit gab einen Hinweis für die Deutung des Vorganges. Die Zersetzung in Ionen geht nur über eine H-Brücke. Wenn der Elektronenaustausch

stattfindet, können positive und negative Ladungen entstehen. Nebeneinander

bestehen eine polare Oxoniumform



und eine unpolare Oxanform

Aus der Temp. und Konz.-Abhängigkeit der Leitfähigkeit kann der Energieunterschied der beiden Formen als O berechnet werden. Man beobachtet nur die Neutralisationswärme bzw. Trennarbeit; das ist die Arbeit, die nötig ist, um die Ionen im äußeren Felde auseinanderzuführen. Je größer die DK, umso kleiner ist die Trennarbeit.

Das Dipolmoment ist eine Voraussetzung für die Ausbildung einer H-Brücke. OH und NH haben sehr starke Dipolmomente. Das schwächere C-H Moment wurde nach einer neuen Methode aus Intensitätsmessungen im ultraroten Schwingungsspektrum berechnet. Es beträgt bei aromatischen Verbindungen $0,25 \cdot 10^{-18}$, während das OH-Moment $1,6 \cdot 10^{-18}$ beträgt. Bei der C-H Bindung sind die Kräfte zu gering, um eine Annäherung auf eine bestimmte Minimalzeit, die zur Herstellung einer H-Brücke nötig ist, zu bewirken. Experimentell stellt man bei Alkoholen bei kleiner Konz. ein Minimum der Polarisation und bei mittleren Konz. ein Maximum der Polarisation fest. Dieser Verlauf ist typisch für assoziierende Stoffe. Mit Hilfe von Modellvorstellungen gelang es unter der Voraussetzung, daß mindestens 5 Komplexe vorliegen, die experimentellen Kurven theoretisch zu begründen.

Es besteht nun die Aufgabe, zu untersuchen, wo H-Brücken wirksam sind, und zu prüfen, ob dieser Mechanismus der H-Brücken genügt, um spezifische physikalische, chemische oder biologische Prozesse und Eigenschaften zu erklären.

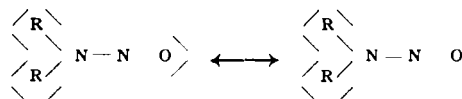
Ge. B. —VB 5—

Göttinger Chemische Gesellschaft

259. Sitzung am 21. Juni 1947

J. GOUBEAU u. INGE FROMME: Beiträge zur Stickstoff-Sauerstoff-Bindung.

Aus den teilweise neu aufgenommenen Raman-Spektren der kaum mesomeriefähigen Verbindungen Hydroxylamin, α -Nitroso-isopropylacetone und Nitrosylperchlorat lassen sich die Kraftkonstanten ableiten für eine N-O-Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung zu $f_{N-O} = 4,0$, bzw. 11,4 bzw. $23,4 \cdot 10^5$ dyn/cm. Die entsprechenden Werte für einige anorganische Molekeln, wie Stickoxyd (15,4), Stickstoffdioxid (9,1), Nitrit-Ion (6,5) und Nitrat-Ion ($\sim 6,0 \cdot 10^5$ dyn/cm) zeigen eindeutig, daß auch die N-O-Bindung mesomeriefähig ist, wie die C-C-, C-N- und C-O-Bindung. Dabei ergibt sich eine einfache Beziehung zwischen den f-Werten und der Zahl der Bindungselektronen, die sich nach dem einfachen Lewischen Schema ergeben. Schließlich werden noch die N-O-Bindungen in einigen organischen Substanzen, deren Spektren teilweise neu aufgenommen wurden, untersucht. So ergibt beim Trimethylaminoxid sowohl die Ähnlichkeit des Spektrums mit dem von tert. Butylalkohol, wie die Modellrechnung, daß der f-Wert dieser semipolaren N-O-Bindung ($\sim 4,0$) einer Einfachbindung entspricht. Die Spektren verschiedener Nitrosamine beweisen schon durch das Fehlen von Linien über 1450 cm^{-1} im Gebiet der Doppelbindungslinien das Vorliegen folgender Mesomerie, bei der beide Grenzformen ungefähr gleichmäßig beteiligt sind:



Die Auswertung der Frequenzgleichungen dieses Molekeltyps, die von K. Schäfer u. I. Fromme durchgeführt wurde, konnte wegen der niederen Symmetrie nur numerisch ausgeführt werden. Sie führte zu den Kraftkonstanten $f_{N-O} = 6,8$ bzw. $f_{N-N} = 5,9 \cdot 10^5$ dyn/cm, also zu Werten, die für beide Bindungen zwischen den Werten einer Einfach- und einer Doppelbindung liegen. Das Auftreten einer Linie 1641 cm^{-1} bei den Alkylnitriten, der eine Kraftkonstante $f_{N-O} = 11,9 \cdot 10^5$ dyn/cm entspricht, zeigt eindeutig, daß dort die bei den Nitrosaminen beobachtete Mesomerie von untergeordneter Bedeutung ist, was auf den Unterschied in der Elektronenaffinität und Polarisierbarkeit zwischen dem Sauerstoff- und Stickstoffatom zurückzuführen ist.

A. EUCKEN u. U. FRANCK: Innere Rotationen in Alkoholen und Äthern.

Die Bedingungen der gehemmten Rotationen um CO- und CC-Bindungen in Methylalkohol, Äthylalkohol, Dimethyläther, Methyläthyläther und Diäthyläther wurden untersucht. Als experimentelle Unterlage diente die Molwärme der gasförmigen Stoffe bei 200 und 278° K.

Mit einer Apparatur ähnlich der von Eucken und Bertram für schwerkondensierbare Gase benutzten, wurde die Wärmeleitfähigkeit der Dämpfe bei etwa 10^{-4} bis 10^{-3} Torr gemessen und daraus die Molwärme ermittelt.

Ein mit dem Meßgefäß verbundenes großes, geheiztes Gefäß erlaubte die verhältnismäßig starke Adsorption solcher Stoffe an den Gefäßwänden zu vernachlässigen. Die Akkommodationskoeffizienten ließen sich durch Vergleich mit Methylchlorid abschätzen. Bei der Berechnung der Rotationshemmung wurden die von Pitzer und Gwinn angegebenen Tabellen verwendet.

Für Methylalkohol ergab sich die Hemmung der CO-Rotation zu 4200 cal. Die ihr bei tiefer Temperatur entsprechende Torsionsfrequenz sollte hiernach etwa zwischen 500 und 550⁻¹ liegen. Beim Äthylalkohol wurden 3000 cal für die Hemmung der CC- und 8000 cal für die der CO-Rotation gefunden. Die gebeugte Form der CCOH-Kette ist bei tiefen Temperaturen vermutlich bevorzugt. Für die Rotationen des Dimethyläthers ergaben sich je 3000 cal, als Hemmung; für die beiden äußeren des Methyläthyläthers je 1400 und für die mittlere 2500 cal. Die Meßkurve des Diäthyläthers ließ sich am besten durch 2 äußere Hemmungen von 3000 und 2 mittlere von 2500 cal darstellen.

Von den Methyläthyläther-Molekeln scheint bei den gewählten Temperaturen im Gasraum zumindest ein großer Teil in gebeugter Form vorzukommen. Über die Gestalt des Diäthyläthers läßt sich auf Grund der Molwärme-Bestimmung keine genaue Angabe machen. Gebeugte Formen bei tiefer und allmählicher Streckung mit steigender Temperatur sind zu vermuten. Zusammen mit den benutzten Normalfrequenzen erlaubten die genannten Hemmungswerte die gemessenen Molwärme-Temperatur-Kurven der fünf Stoffe mit weniger als 1% Abweichung z. T. bis zu 600° K wiederzugeben.

H. WICHMANN: Über die Darstellung synthetischer Analoga zu den Abbauprodukten des Colchicins.

Aus dem 3,4,5,6-Dibenzcycloheptadien-1-on gelang die Darstellung des 3,4,5,6-Dibenzcycloheptadiens, das nach Cook¹⁾ der Grundkohlenwasserstoff des Dihydro-desaminocolchinol-methyläthers ist. Abweichend von in der Literatur beschriebenen Wegen²⁾ wurde ebenfalls der Grundkohlenwasserstoff des Desaminocolchinol-methyläthers, das 3,4,5,6-Dibenzcycloheptatrien dargestellt und das daselbst beschriebene Trien als 9-Methylphenanthren erkannt.

Bei der Untersuchung der Kohlenwasserstoffe auf ebenen Bau nach Merkel und Wiegand³⁾, die die Gesetzmäßigkeit zwischen UV-Spektren und ebenem Bau beschreiben, zeigte es sich, daß die Kohlenwasserstoffe nicht eben gebaut sind. Die qualitative Ähnlichkeit der Spektren zum Spektrum des Diphenyls ist größer als zu dem des Phenanthrens. Weiter stellte es sich heraus, daß die Spektren der synthetischen Analoga denen des Dihydro-desaminocolchinol-methyläthers und des Desaminocolchinol-methyläthers ähnlich sind.

Die synthetischen Analoga der Abbauprodukte des Colchicins zeigen in Vielem ihm ähnliches Verhalten. Der Übergang vom Colchinolmethyläther durch Erhitzen des Hydrochlorids über den Schmelzpunkt in das Tetramethoxy-9-methylphenanthren ist nicht bekannt, eine Reaktion, die beim syn-

¹⁾ Barton, Cook, Loudon, J. Chem. Soc. [London] 1945, 179.

²⁾ Kenner u. Turner, J. Chem. Soc. [London] 99, 2101 [1911]; 103, 613 [1913].

³⁾ Wiegand u. Merkel, Liebigs Ann. Chem. 557, 242 [1947], Naturwiss. 1947 im Druck.