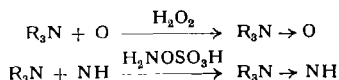


Die Verbindungen I scheinen – im Gegensatz zu den Aminen – nicht mit Wasserdampf flüchtig zu sein und liegen in wäßriger Lösung als starke Basen  $[R_3N-NH_2]^+OH^-$  vor, deren Salze neu-



tral reagieren. Die neue Reaktion zwischen tert. Amin und  $H_2N \cdot O \cdot SO_3H$  eröffnet einen bequemen Weg zu ihnen; sie ist der Gewinnung von Aminoxyden an die Seite zu stellen.

Eingegangen am 11. November 1957 [Z 542]

<sup>1)</sup> C. Harries u. T. Haga, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 56 [1898]. —  
<sup>2)</sup> E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 199, 316 [1879]. — <sup>3)</sup> P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1166 [1926].

## Versamlungsberichte

### IUPAC-Symposium über Wasserstoff-Brücken\*)

vom 29. Juli bis 3. August 1957 in Laibach

Aus den Vorträgen:

L. PAULING, Pasadena: *Die Struktur des Wassers.*

Im flüssigen Wasser sind die  $H_2O$ -Molekeln über Wasserstoff-Brücken assoziiert. Dennoch läßt sich die Annahme, daß die quaskristalline Struktur des Wassers der Kristallstruktur des Eises ähnlich sei, nicht mit allen experimentellen Befunden in Einklang bringen. Hingegen lassen sich alle Eigenschaften des Wassers, vor allem auch die Dispersion der Dielektrizitätskonstanten, befriedigend deuten, wenn man die Existenz kleiner Assoziate  $(H_2O)_n$  annimmt, die sich mit großen Hydraten umgeben. Diese Deutung kann gestützt werden durch Vergleich mit den Ergebnissen von Untersuchungen über die Hydratation der Ionen  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $CH_3^+$  und  $NH_4^+$ . Einleitend wurde über neuere Untersuchungen über die Struktur von Polypeptiden<sup>1)</sup> berichtet, insbesondere über den Zusammenhang zwischen der Elektronenkonfiguration des Carbonylsauerstoff-Atoms und dem Winkel  $\angle CHO$  in der Wasserstoff-Brücke  $\angle C=O \cdots H-N$  zwischen zwei Amid-Gruppen.

#### Kristallstruktur-Bestimmungen

J. D. BERNAL, London: *Die Funktion der Wasserstoff-Brücke in festen Körpern und Flüssigkeiten.*

Die Molekelkristalle werden nach den Assoziationsformen unterteilt, zu denen die H-Brücken führen: a) Abgeschlossene Gruppen, z. B. die Dimeren der Monocarbonsäuren. b) Ketten unbestimmter Länge, z. B. der Dicarbonsäuren und Alkohole. c) Schichtstrukturen, z. B. beim Succinimid. d) Räumliche Vernetzungsstrukturen, z. B. des Eises. Die Länge der Brücke  $X-H \cdots Y$  ist bestimmt durch die Natur des Brückenatoms (H oder D), des Donoratoms X, des Acceptoratoms Y, der Liganden an diesen Atomen X und Y, sowie auch durch andere Faktoren, deren Ursache nicht in der Brücke selbst liegt (sondern z. B. in der Form und Größe der Liganden). Als Anwendungsbeispiele werden die Strukturen von Cellulose, Proteinen und Nucleinsäuren behandelt.

G. E. BACON, Harwell: *Die Untersuchung von H-Brücken mit Neutronenbeugung.*

Einkristalle von Kaliumdihydrophosphat, Eis, Harnstoff,  $\alpha$ -Resorcinol, Oxalsäure-dihydrat und anderen kristallinen Hydraten werden bei verschiedenen Temperaturen (ferroelektrischer Zustand) und bei Anlegen von größeren elektrischen Feldern parallel zur Richtung der H-Brücken untersucht. Es zeigt sich u. a., daß die Ellipsen, die die Lagen der Brückenprotonen in den Strukturdiagrammen bei Normalbedingungen darstellen, in allen betrachteten Fällen auf die statistische Verteilung der Protonen auf zwei verschiedene Lagen und nicht auf eine Verschmierung der Lage des Protons längs der Brücke zurückzuführen sind. Der Zusammenhang zwischen den Abständen  $r_{XH}$  und  $r_{XY}$  wurde diskutiert.

S. F. DARLOW, Cambridge: *Untersuchungen mit Röntgenstrahlen an Ammoniumbifluorid und Monokalium-maleat.*

Mit Hilfe von Kristallstrukturbestimmungen mit Röntgenstrahlen werden im  $[NH_4]^+[HF_2]^-$ -Kristall je zwei Brücken  $FHF$  und  $NHF$  verschiedener Länge festgestellt. Die Länge der starken inneren H-Brücke im Monokalium-maleat-Kristall beträgt nur 2,42 Å.

K. J. GALLAGHER, Melbourne: *Eine neue Deutung des Isotopeneffektes in Kristallen mit H-Brücken.*

Die experimentellen Befunde über die Aufweitung der H-Brücken bei Deuterierung lassen sich durch die Annahme zweier Effekte deuten, die einander entgegen wirken, nämlich durch eine Kontraktion infolge erhöhten Dipolmomentes und durch eine Expansion infolge geringerer Schwingungsamplitude der  $XH$ -Valenz.

\*) Die gesammelten Vorträge sollen als Buch erscheinen.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 67, 241 [1955].

#### Protonenresonanzabsorption

W. G. SCHNEIDER, Ottawa: *Magnetische Protonenresonanzmessungen an H-Brücken.*

Die H-Brückenbildung bewirkt eine Änderung der negativen Ladungsdichte in der Umgebung des Brückenprotons und damit eine Frequenz- bzw. Feldverschiebung der Resonanzstelle, und zwar zu größeren oder kleineren Feldstärken hin. Die Verschiebungen sind von der gleichen Größenordnung wie die „chemical shifts“, die bei der Resonanzabsorption verschiedener  $XH$ -Molekeln beobachtet werden. Bei Äthanol z. B. liegt die Resonanzstelle der Monomeren (gasförmig, 195 °C) bei größerer, die der Multimeren (reine Flüssigkeit, -114 °C) bei kleinerer Feldstärke als die beiden Resonanzstellen der  $CH_2$ - und der  $CH_3$ -Gruppe.

An Lösungen von Essigsäure wird eine starke Abhängigkeit der Verschiebung von der Konzentration, also vom Assoziationszustand beobachtet. In Mischungen von Chloroform mit verschiedenen Protonen-Acceptoren hängt die Größe der Verschiebung von der Acceptorstärke ab. Die Protonenresonanzmethode gibt viele Möglichkeiten für die Untersuchung von H-Brücken.

J. A. POPLE, Cambridge/England: *Die Deutung der Verschiebungen der kernmagnetischen Resonanz in H-Brücken.*

Durch die Ausbildung einer H-Brücke ändert sich die Elektronenstruktur der  $XH$ -Bindung und damit die abschirmende Ladung in der Umgebung des Protons. Ferner tritt eine direkte Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Protons und demjenigen der Elektronen des Atoms Y ein.

C. REID, Vancouver: *Eine Kernresonanz-Untersuchung über die H-Brückenbindung.*

Der Einfluß der Temperatur und des Molekelrumpfes (sterische Hinderung) auf den Assoziationsgrad von Alkoholen und Phenolen in verdünnten Lösungen wird untersucht. Mit dieser Methode ist es möglich, die Signale der Dimeren von denen der Multimeren zu trennen und zuzuordnen.

#### Elektronenspektren

F. LIPPERT, Stuttgart: *Der Einfluß von H-Brücken auf Elektronenspektren.*

H-Brücken können die Lage, die Form und die Intensität von Absorptions- und Fluoreszenzbanden beeinflussen. Eine Bande wird blauverschoben, wenn die Energie des Grundzustandes durch die H-Brückenbildung stärker erniedrigt wird als die Energie des Anregungszustandes. Das ist bei den  $n \rightarrow \pi^*$  Absorptionsbanden der Fall. Andernfalls tritt Rotverschiebung auf, wie z. B. bei der  $\pi \rightarrow \pi^*$  Absorptionsbande  ${}^1L_b$  von 2-Naphthol bei der Assoziation mit Triäthylamin. Die stärkere Erniedrigung des Anregungszustandes beruht hier auf der Zunahme des Anteils der dipolaren

Resonanzstruktur  $\overset{\oplus}{R}O-H-\overset{\ominus}{N}R'_3$  an der Elektronenstruktur des Assoziates  $RO-H \cdots NR'_3$ . Daher ist 2-Naphthol im Anregungszustand auch ein stärkerer Protonendonator als im Grundzustand und assoziiert im Anregungszustand stärker. Solche Verschiebungen des Assoziationsgleichgewichtes beim Übergang zwischen verschiedenen Elektronenzuständen lassen sich aus absorptions- und fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen bestimmen. In welchem Maße das Gleichgewicht des Anregungszustandes in assoziierenden Flüssigkeiten während der kurzen Lebensdauer dieses Zustandes tatsächlich erreicht wird, hängt u. a. von den Relaxationszeiten und damit stark von der Temperatur ab.

A. BURAWOY, Manchester: *Der Einfluß der H-Brückenbildung auf die Elektronenspektren von phenolischen Substanzen.*

Beim Übergang von n-Hexan zu Äthanol als Lösungsmittel werden die  $n \rightarrow \pi^*$ -Banden von Phenol-Derivaten ohne innere Wasserstoffbrücke blauverschoben, während die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden

rotverschoben werden. Beim o-Nitrophenol kehren die Frequenzverschiebungen ihr Vorzeichen um, weil die indirekte H-Brücke im Grundzustand energetisch günstiger ist als die zwischenmolekulare H-Brücke.

**D. N. SCHIGORIN**, Moskau: *Die Natur der H-Brücke und ihr Einfluß auf die Schwingungs- und Elektronenspektren von Molekeln.*

An einer Reihe von Beispielen wird gezeigt, daß bei Chelation in konjugierten Systemen das gesamte  $\pi$ -Elektronensystem beeinflußt wird.

**R. BLINC**, **D. HADŽI** und **E. PIRKMAJER**, Laibach: *H-Brückenbindung in Naphthazarinen.*

Als wahrscheinlichste Struktur wird diejenige ermittelt, in der ein Ring aromatisch und der andere chinoid ist. Die H-Brücken sind nicht symmetrisch.

**T. URBANSKI**, Warschau: *Über H-Brücken zwischen Nitro- und Oxy- oder Amino-Gruppen.*

Die Ausbildung der inneren H-Brücken in Verbindungen, die die genannten Gruppen an benachbarten Kohlenstoff-Atomen tragen, führt zu 6-gliedrigen Chelat-Ringen, die mit Hilfe der UV-Bande bei 270 m $\mu$  sowie der Valenzschwingungsbanden der funktionellen Gruppen nachgewiesen und untersucht werden.

**V. ZANKER**, München: *Über den spektroskopischen Nachweis der innermolekularen Wechselwirkung von CH<sub>3</sub>- und NH<sub>2</sub>-Gruppen in o-Stellung an Aromaten und den innermolekularen Protonenaustausch.*

Die Einführung von CH<sub>3</sub>-Gruppen in o-Stellung zur basischen NH<sub>2</sub>-Gruppe führt in einigen Acridin-Kationen zu einer hypsochromen Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande. Beim 4-Aminoacridin-Kation findet eine Protonaustauschreaktion von der 10- zur 4-Stellung statt, wenn man von Normaltemperatur zur Temperatur der flüssigen Luft übergeht. Die möglichen Ursachen für diese Effekte werden diskutiert.

**M. D. COHEN**, Rehovot: *Struktur und Phototropie von Anilen des Salizylaldehyds.*

Durch Untersuchung des Einflusses des Lösungsmittels, der Temperatur, des Aggregatzustandes und der Methylierung der Oxy-Gruppe auf die Elektronenspektren der Anile wird gezeigt, daß die Existenz der inneren H-Brücke und die Möglichkeit zur Ausbildung der chinoiden Form notwendige Voraussetzung für das Auftreten der Phototropie sind.

## Halbwertsbreiten von Assoziationsbanden

**N. SHEPPARD**, Cambridge/England: *Bandenbreiten und Frequenzverschiebungen in den IR-Spektren von Molekeln mit H-Brückenbindungen.*

Mit zunehmender Festigkeit einer Brücke X-H...Y nimmt die Wellenzahl der XH-Valenzschwingung ab, während die Breite und die Gesamtintensität der Bande zunehmen. Die große Bandenbreite bleibt auch beim Übergang zu tiefen Temperaturen erhalten. Die Banden der Deformationsschwingungen  $\gamma$ XH und  $\delta$ XH hingegen werden mit zunehmender Stärke der H-Brücke zu größeren Wellenzahlen verschoben. Dabei nimmt zumindest die Breite der  $\gamma$ XH-Bande ab (Schwingung senkrecht zur Ebene).

Von besonderem Interesse ist die Verbreiterung der OH-Valenzschwingungsbande bei der Assoziation. Die Ursache dafür dürfte weitgehend auf einer Koppelung dieser Schwingung mit der Schwingung der Atome X und Y gegeneinander beruhen sowie auf einer Dämpfung der XH-Schwingung infolge der Annäherung des Atoms Y an die XH-Bindung. Die Erniedrigung der Wellenzahl der XH-Valenzschwingung beruht auf der Schwächung und Verlängerung der XH-Bindung durch die Assoziation.

**C. G. PIMENTEL**, Berkeley: *Das Verhalten der Spektren von H-Brücken bei tiefen Temperaturen.*

Die „matrix isolation method“ wurde auf die Untersuchung der OH-Valenzschwingung angewandt. Untersucht wurden verdünnte Lösungen von Wasser, Methanol und Ammoniak in festem Argon bei 20°K. Bei dieser Temperatur werden die Assoziationsbanden relativ scharf, so daß zwischen den Banden von Dimeren, Trimeren und höheren Multimeren unterschieden werden kann.

**R. BLINC** und **D. HADŽI**, Laibach: *Einige Beispiele von doppelten OH-Banden in IR-Spektren.*

Solche doppelten Assoziationsbanden werden u. a. an Benzolseleninsäure und Benzolsulfinsäure in festem Zustand beobachtet. Da der Potentialwall zwischen den Minima der Brücke in diesen

Fällen noch unterhalb der Energie des nullten Valenzschwingungszustands liegt, kann die Ursache für die Aufspaltung nicht in einem Tunneleffekt des Protons liegen.

**E. F. GROSS**, Leningrad: *Das Schwingungsspektrum der H-Brücke.*

Ameisensäure wird ramanpektroskopisch in flüssigem Zustand und als Einkristall untersucht. Aus der Folge der Obertöne der XH...Y-Schwingung der Brücke, die bei 200 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden, wird der Potentialverlauf und die Trennungsenergie der Brücke sowie die Boltzmann-Verteilung auf die angeregten Schwingungszustände berechnet. Für den Ameisensäure-Einkristall ergibt sich  $D = 6,2$  kcal/Mol in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Methoden.

## Schwingungsspektren und Assoziationszustand.

**R. MECKE**, Freiburg/Br.: *IR-Untersuchungen zur H-Brückenbindung.*

Untersuchungen über die Eigenschwingungen der COH-Gruppe an Alkoholen, Phenolen, Oximen und  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen (Enolform) zeigen, daß nicht nur die Deformationsschwingungsbanden und die Valenzschwingungsbanden bei der Assoziation stark verschoben und verbreitert werden, sondern daß auch eine Auswahl weiterer Banden des IR-Absorptionsspektrums bei der Assoziation verändert werden. Die Schwingungen der COH-Gruppe sind also relativ stark mit den Molekel-Rümpfen der genannten Verbindungen gekoppelt.

Das Bindungsmoment der OH-Gruppe wurde aus Messungen der Intensitäten von Grund- und Oberschwingungen der OH-Valenzschwingung bestimmt. Das Bindungsmoment nimmt bei der Assoziation zu.

Die Energie innerer Wasserstoffbrücken ist in Verbindungen wie o-Halogenphenolen oder Acetylaceton besonders groß, und zwar infolge der Resonanz-Stabilisierungs-Energien, die durch die im Chelatring befindlichen Doppelbindungen ermöglicht werden.

**E. G. HOFFMANN** und **G. SCHOMBURG**, Mülheim: *Über anionische und kationische H-Brücken.*

Außer den Hydriden des Stickstoffs, Sauerstoffs und Fluors zeigen noch einige weitere Hydride von Elementen der ersten drei Gruppen die Eigentümlichkeit der Assoziation, und zwar solche, denen eine geringere Elektronegativität als die des Kohlenstoffs zukommt, die eine Oktettlücke besitzen und die in der Lage sind, kovalente (Elektronenpaar-)Bindungen einzugehen. An substituierten Aluminiumhydriden lassen sich die Besonderheiten der über „anionischen“ Wasserstoff bewirkten Assoziation IR-spektroskopisch und dielektrisch verfolgen. Es werden die Gemeinsamkeiten und Unterschiede dieser Assoziationsform mit der der gewöhnlichen („kationischen“) H-Brücken erörtert.

**E. FUNCK** und **R. MECKE**, Freiburg/Br.: *IR-spektroskopische Bestimmung der Keto-Enol-Umlagerungsenergie im gasförmigen Acetylaceton.*

Mit Hilfe einer Gasheizküvette wird die Temperaturabhängigkeit der C=O-Bande der Keto-Form bei 1724 cm<sup>-1</sup> und der intensiven und charakteristischen Bande der Enol-Form bei 1622 cm<sup>-1</sup> möglichst genau gemessen. Ausgewertet wird nach verschiedenen Methoden, wobei die gegenseitige Überlappung der beiden Banden berücksichtigt wird, ebenso wie die Veränderung des maximalen Temperaturkoeffizienten bei steigender Temperatur, die durch die Verlagerung der Intensitäten der Banden in die Seitenteile bei zunehmender Besetzung höherer Rotationsniveaus verursacht wird. Als bester Wert für die bei der Umlagerung Keton  $\rightarrow$  Enol freiwerdende Energie ergibt sich 3,9 kcal/mol.

**G.-M. SCHWAB** und **G. GLATZER**, München: *Untersuchung innermolekularer Wechselwirkungen durch H-Brücken in binären Gemischen mit Siedemaximum (Dampfdruckminimum) mittels Raman-spektren.*

Die spektroskopischen Befunde an Mischungen von Carbonsäuren mit Pyridin, Dioxan, Diäthylketon und Acetylaceton sprechen für die Existenz zweier verschiedener Typen von Brückenbindungen mit überwiegend heteropolarem bzw. überwiegend homopolarem Charakter.

**H. J. BECHER**, Stuttgart: *IR-spektroskopischer Nachweis von inner- und zwischenmolekularen H-Brücken in Methylolharnstoffen.*

Für die Deformationsschwingung  $\delta$ OH im kristallinen Zustand wurden folgende Werte gefunden: Monomethylolharnstoff 1430 cm<sup>-1</sup>, Dimethylolharnstoff sowie Methylol-methylen-

harnstoff 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Der hohe Wert für Monomethylol-harnstoff läßt auf die Existenz von innermolekularen H-Brücken  $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{R}$  schließen, während die beiden anderen Verbindungen zwischenmolekulare H-Brücken bilden.

E. D. BECKER, Bethesda: IR-Untersuchungen an H-Brücken in Methanol, Äthanol und t-Butanol.

Aus Intensitätsmessungen an OH-Valenzschwingungsbanden von Lösungen in  $\text{CCl}_4$  zwischen  $-15$  und  $+60^\circ\text{C}$  wurden für die Bindungsenthalpien der Dimeren 9,3 bzw. 7,2 bzw. 4,8 kcal/Mol Dimere gefunden. Daraus wird der Schluß gezogen, daß die Dimerisierung von Methanol und Äthanol zur Bildung eines Ringes mit zwei nicht linearen H-Brücken führt.

ARMIN WEISS, Darmstadt: Einfluß von H-Brücken auf ein- und zweidimensionale innerkristalline Quellungsvorgänge.

Ausgehend von den Arbeiten von U. Hofmann wird IR-spektroskopisch und röntgenographisch gezeigt, wie sich H-Brücken fördernd oder hemmend auf die Quellung von Glimmern und Polyphosphaten auswirken, in die man zuvor große organische Kationen (Alkylammoniumsalze) einbaut.

## Dielektrisches Verhalten. Kinetik

M. MAGAT, Paris: Dielektrische Dispersion und H-Brücken.

Während die Bestimmung der statischen DK an Gasen und verdünnten Lösungen von polaren Verbindungen Aussagen über die Struktur der Molekeln erlaubt, kann man aus Messungen an Flüssigkeiten und Kristallen Aussagen über die Struktur von Assoziaten, insbesondere über die Lage des Protons in H-Brücken machen.

Die Messung der DK als Funktion der Frequenz gibt Aufschlüsse über die Bewegung von Molekeln in Flüssigkeiten, z. B. über die Lebensdauer von Assoziaten, über die Bildungsgeschwindigkeit der Assoziate sowie ihre mittlere Zähigkeit.

Messungen bei verschiedenen Temperaturen erlauben die Berechnung der Dissoziationsenergie der H-Brücke. Meßergebnisse erlauben folgende Folgerungen:

1. Von wenigen Ausnahmen ( $\text{KHF}_2$ ) abgesehen, nimmt das Proton in der H-Brücke eine unsymmetrische Lage ein.
2. Die durch die H-Brücken bedingte zusätzliche dielektrische Polarisierung beruht auf einer Reorientierung der Molekeln.
3. Die Lebensdauer der Assoziate ist von der Größenordnung  $10^{-10}$  sec in Wasser und  $10^{-9} \cdots 10^{-8}$  sec in Alkoholen bei  $20^\circ\text{C}$ .
4. Die mittlere Stoßlänge von Alkoholen, etwa von n-Heptanol bei  $20^\circ\text{C}$ , beträgt 5–6 Molekeln.
5. Die Dissoziationsenergie der H-Brücke in Alkoholen bei Raumtemperatur beträgt 5,8 kcal/mol.
6. Die Lebensdauer der Monomeren in n-Heptanol bei  $20^\circ\text{C}$  beträgt  $3,2 \cdot 10^{-10}$  sec. Ihre Relaxationszeit beträgt  $0,4 \cdot 10^{-9}$  sec.

M. EIGEN, Göttingen: H-Brückenstruktur, Protonenhydratation und Protonenübergang in wäßriger Lösung.

Die Hydratation des Protons führt zu  $\text{H}_3\text{O}_4^+$ -Komplexen. In diesen Komplexen ist die Lebensdauer des jeweiligen  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ions kleiner als die reziproken IR-Frequenzen, denn das  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion ist IR-spektroskopisch nicht nachweisbar. Der effektive Stoßquerschnitt des Protons wird durch die große Beweglichkeit im Komplex so groß, daß die Neutralisierungsreaktion  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$  bereits erfolgt, wenn sich die Ionen auf 2 oder 3 H-Brückenlängen genähert haben. Die geringere Beweglichkeit des Protons über größere Entfernungen ist durch die Bildung von H-Brücken zwischen dem Komplex und Molekeln der äußeren Hydrathülle bestimmt. — In Eis ist zwar die Protonenkonzentration sehr viel kleiner als in Wasser, aber die Beweglichkeit größer, so daß die elektrische Leitfähigkeit in beiden Medien von gleicher Größenordnung ist.

WILHELM MAIER, Freiburg/Br.: Bestimmung der Assoziations- und Dissoziationsgeschwindigkeiten von H-Brückenassoziationen mittels Ultraschallabsorption.

Die Geschwindigkeitskonstanten sowie die Aktivierungsenergien und die Reaktionsenthalpie werden aus Messungen der Frequenz-, Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Ultraschallabsorption in Lösungen von Benzoesäure in Tetrachlorkohlenstoff bestimmt. Die Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den Resultaten anderer Methoden.

L. SOBCZYK, Breslau: Dielektrische Polarisierung dreifacher Systeme Säure-Base-Benzol.

In benzolischer Lösung von Basen wie Piperidin oder Äthylamin und Säuren wie Benzoesäure oder Chloressigsäure ist die Polarisierung unabhängig von der Dissoziationskonstanten der Säure.

Diese Anomalie verschwindet bei Substitution der H-Atome am Stickstoff-Atom durch Alkyl-Gruppen.

P. RUMPF, Bellevue: H-Brücken und Reaktionsgeschwindigkeiten.

Die Reaktionsenthalpie bei der Umwandlung zwischen zwei isomeren Formen von thermochromen Spiranen, bei der eine CO-Bindung in einem heterocyclischen Ring gespalten wird, wird beim Übergang von Lösungsmitteln ohne OH-Gruppen zu Alkoholen gleicher DK etwa um 50 % erniedrigt (z. B. von 4 auf 2 kcal/Mol).

## Thermodynamik. Allgemeine physikalische Chemie

M. DAVIES, Aberystwyth: Energien von H-Brücken.

Die Bindungsenthalpien der H-Brücken werden zumeist aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes  $\text{X-H} + \text{Y} \rightleftharpoons \text{X-H} \cdots \text{Y}$  bestimmt. Man erhält Werte, die sich über den ganzen Bereich von wenigen 100 bis zu mehreren 1000 Kalorien verteilen. In der Gasphase kann man die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes am besten aus der Messung des Dampfdruckes oder der Virialkoeffizienten bestimmen. Daneben kommen vor allem Leitfähigkeits- und Ultraschallabsorptions-Untersuchungen in Frage. Die meisten bekannten  $\Delta\text{H}$ -Werte wurden an Lösungen erhalten, und zwar neben Messungen des osmotischen Druckes, Verdampfungswärmen und Lösungswärmen vor allem mit spektroskopischen Methoden. Besondere Probleme sind mit der Untersuchung solcher Systeme verbunden, in denen Assoziate verschiedener Zähigkeit auftreten können. Dies ist umso mehr der Fall, als sich neben den stöchiometrischen Assoziaten auch Dipolschwärme in den weitreichenden elektrostatischen Feldern der polaren Molekeln ausbilden werden.

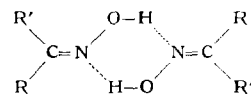
Zusätzliche Informationen erhält man deshalb aus der Gegenüberstellung von  $\Delta\text{H}$ -Werten, die an Gasen und Flüssigkeiten erhalten worden sind.

J. S. ROWLINSON, Manchester: H-Brücken in wäßrigen Lösungen von Nichteлектроlyten.

Die untersuchten Verbindungen wurden nach der Abhängigkeit von thermodynamischen Größen wie der Enthalpie, der Entropie und des Volumens vom Mischungsverhältnis in drei Klassen eingeteilt: 1. schwache Protonen-Acceptoren (Ketone, Nitrile); 2. starke Protonen-Acceptoren (Dioxan, aliph. Amine, Pyridin); 3. Verbindungen, die eine relativ große Anzahl von Hydroxyl-Gruppen besitzen (Wasserstoffperoxyd, Methanol, Zucker).

A. REISER, Prag: Assoziation von Oximen und Eigenschaften der Brücke  $\text{O-H} \cdots \text{N}$ .

Kryoskopische und dielektrische Messungen lassen auf eine ähnliche Ringassoziation schließen, wie sie bei der Bildung der Carbonsäure-Dimeren eintritt.



Der Einfluß der Substituenten von Oximen auf die Bindungsenthalpie wurde untersucht.

R. J. GILLESPIE, London: H-Brücken und Leitfähigkeit von Lösungen in Schwefelsäure.

Die starke Assoziation der Schwefelsäure führt ähnlich wie beim Wasser zu anomal hohem Siedepunkt, zu sehr großer Zähigkeit, zu einer teilweisen Dissoziation in Kationen  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  und Anionen  $\text{HSO}_4^-$  und damit auch zu einer entsprechend großen Leitfähigkeit. Der Mechanismus der Leitfähigkeit schließt die Protonenleitfähigkeit längs Assoziaten höherer Zähigkeit ein. Die Beweglichkeiten der genannten Ionen werden zu 208 (174) und 174 (83) bestimmt (in Klammern die entsprechenden Daten für  $\text{D}_2\text{SO}_4$ ).

M. LILER und D. J. KOSANOVIĆ, Belgrad: H-Brücken von Nitro-Verbindungen mit Schwefelsäure: Gleichgewichtsdiagramme, Viscosität, elektrische Leitfähigkeit, Brechzahl und Dichte von binären Mischungen einiger Mononitro-Verbindungen mit Schwefelsäure.

Die Bindungsfestigkeit der Brücke nimmt mit der Basizität der Nitro-Verbindung zu, z. B. Nitromethan < Nitrobenzol < Nitrotoluol.

C. H. GILES, Glasgow: H-Brücken in Adsorptionsprozessen.

Die Adsorption von Oxy-Verbindungen aus nichtwäßrigen und wäßrigen Lösungen auf Aluminium, ebenso auf Nylon, Wolle u. a. geschieht weitgehend unter Ausbildung von H-Brücken.

## Theorie

C. A. COULSON, Oxford: *Theoretische Darstellungen der H-Brückenbindung*.

Der Charakter der H-Brücke ist durch das Zusammenwirken von vier Faktoren bestimmt, die im allgem. Beträge gleicher Größenordnung zur Energiebilanz beitragen. Diese Faktoren sind:

1. Elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ladungsverteilungen benachbarter Molekeln; 2. Delokalisierung von Elektronen derart, daß bei der Beschreibung der Elektronenstruktur eines Assoziates neben der Valenzformel  $-O-H-O\cdot$  auch die Valenzformel  $\overset{\oplus}{O}-H-\overset{\ominus}{O}\cdot$  mitberücksichtigt werden muß; 3. Dispersionskräfte; 4. Abstoßungskräfte.

Es wurde gezeigt, daß die Polarisierbarkeit des Atoms bzw. der Molekel Y das zusätzliche Dipolmoment, das bei der Assoziation auftritt, keinesfalls allein erklären kann. Die Form der Potentialkurve in Bezug auf die XH-Valenzschwingung in der Brücke und mögliche Ursachen für die große Breite der zugehörigen IR-Absorptionsbande wurden diskutiert.

E. R. LIPPINCOTT und R. SCHROEDER, College Park: *Potentialfunktions-Modell für H-Brücken*.

Der Potentialansatz der Vortr., der aus einer Reihe von Summanden entsprechend der Anzahl der wirksamen Faktoren besteht und die speziellen, von den Vortr. eingeführten Exponentialfunktionen benutzt, gestattet unter anderem erstmals, den experimentell gefundenen Zusammenhang zwischen Valenzschwingungsfrequenz und Kernabstand richtig zu beschreiben.

D. N. SOKOLOV, Moskau: *Über die quantenmechanische Theorie der H-Brücke*.

Die Darstellung der Eigenfunktion des Assoziates geschieht durch Linearkombination von solchen Valenzfunktionen, wie sie auch von Coulson benutzt werden, und führt u. a. zu einer quantitativen Deutung der langwelligen Verschiebung der Valenzschwingungsbande bei der Assoziation.

L. HOFACKER, Göttingen: *Die Behandlung der H-Brückenbindung nach der Methode der Molekelzustände*.

Unsymmetrische H-Brücken werden als 2 Elektronen - 2 Zentrenproblem behandelt. Der Hauptteil der Brückenenergie rührt von der Wechselwirkung eines einsamen Elektronenpaares von Y mit der X-H-Bindung her. Bei Alkohol und Wasser wird ein vorwiegend kovalenter Charakter für die Brückenenergie erhalten.

## Allgemeine Diskussion

Die allgemeine Diskussion wurde von L. Pauling geleitet. Unter den vorgeschlagenen Themen wurden vor allem die Fragen nach der Definition und Natur der H-Brücke behandelt. Die Diskussion entspann sich hauptsächlich zwischen Pauling, Sokolow und Wolkenstein. Nach Meinung des Referenten herrschte unter den Versammelten weitgehende Einmütigkeit über Nachstehendes:

1. Die allgemeinste Definition einer H-Brücke ist die, daß ein H-Atom gleichzeitig mit zwei (oder mehr) Atomen in Wechselwirkung steht und daß der Abstand zwischen diesen Atomen kleiner ist als die Summe ihrer Radien.

2. Da die Wechselwirkungsenergien sehr viel kleiner sind als die Energien von Hauptvalenzen und da sie außerdem in einem sehr großen Bereich variieren, ist es nicht sinnvoll, eine Grenze festzusetzen derart, daß man von einer H-Brückenbindung nur dann sprechen will, wenn die Wechselwirkungsenergie über dieser Grenze liegt.

3. Als H-Brücken im engeren Sinne sollen diejenigen bezeichnet werden, die sich durch folgende Kriterien noch näher beschreiben lassen<sup>2)</sup>:

a) Die XH-Bindung muß einen teilweise ionischen Charakter  $X\delta^-H\delta^+$  besitzen oder wenigstens leicht in diesem Sinn polarisierbar sein, so daß der H-1s-Zustand nicht vollständig zur Bildung der  $\sigma$ -XH-Bindung benötigt wird.

b) Das Y-Atom muß ein einsames Elektronenpaar in einem asymmetrischen Zustand haben, z. B. in einer gemischten  $sp\alpha$ -Funktion.

c) Maximale Überlappung und damit maximale Brückenenergie dürfte im allgem. dann gegeben sein, wenn die Symmetrieachsen der XH-Bindung und der Funktion des einsamen Elektronenpaares zusammenfallen.

Diese Definition schließt Sonderfälle wie die anionischen H-Brücken oder das  $HF_2^-$ -Anion aus.

4. Die theoretische Behandlung ist nicht mit Hilfe der klassischen Elektrostatik, sondern nur auf dem Boden der Quantenmechanik möglich.

5. Die wirksamsten Methoden zum Nachweis von H-Brücken beruhen auf IR-spektroskopischen und auf Protonenresonanz-Absorptions-Messungen.

6. Die mit Protonenresonanzmessungen erzielten Ergebnisse sowie biochemische Fragestellungen sollen beim nächsten Symposium besonders berücksichtigt werden. [VB 970]

<sup>2)</sup> Vgl. C. G. Cannon, J. chem. Physics 24, 491 [1956].

## Deutsche Mineralogische Gesellschaft

Freiberg/Sachsen, 22. bis 25. August 1957

Aus den Vorträgen:

A. NEUHAUS und W. SCHILLY, Bonn: *Absorptionsspektrum und Koordinationsverhältnisse allochromatisch durch  $Cr^{3+}$  gefärbter Kristalle und Minerale<sup>1)</sup>* (vorgetr. von A. Neuhaus).

H. WONDRAUSCHEK, Würzburg: *Über Lücken in der Apatit-Struktur*.

Viele Apatite zeigen Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung, die man durch Adsorption von Fremdstoffen oder durch Lücken im Kationen-Gitter erklärt hat. Versuche an Blei-Verbindungen (Pyromorphiten) ergaben, daß bei diesen keine Lücken im Kationen- oder Anionentetraeder-Gitter nachzuweisen waren. Es zeigen sich in diesen Teilgittern lediglich weitreichende Ersatzmöglichkeiten durch andere Kationen oder Anionen. Dagegen besteht anscheinend auf den Halogen-Plätzen des Apatits nicht nur die Möglichkeit des Ersatzes. Die Versuchsergebnisse sprechen dafür, daß alle oder ein Teil der Halogenplätze unbesetzt sein können. Beispiele (Alkali-Pyromorphite, Silicat-Pyromorphite, Oxy-Pyromorphite und Mischkristalle zwischen diesen und den Halogen-Pyromorphiten) wurden angeführt.

H. G. F. WINKLER, Marburg: *Experimentell gebildete anatektische Schmelzen granitischer Zusammensetzung*.

Kalkfreie kaolinitische und illitische Tone liefern bei 2000 atm  $H_2O$ -Druck zwischen 700 °C und 725 °C eine Teilschmelze, welche aus den Komponenten Quarz und Alkalifeldspat besteht. Unter Berücksichtigung, daß in der Tiefe das Porenvolumen von salinaren Lösungen ausgefüllt ist und daß vor allem NaCl vorhanden ist, wurden hydrothermale Versuche mit Tönen unter Zugabe von wenigen Prozenten NaCl unternommen. Es ergab sich, daß Illit-Quarz-Tone bereits bei 660 °C eine Schmelze zu bilden beginnen,

welche zunächst nur aus Quarz und Alkalifeldspat besteht; bei 665 °C geht auch zusätzlich Plagioklas ( $An \sim 26$ ) in die Schmelze, und bei 675 °C ist eine Schmelze erreicht, welche Quarz, Alkalifeldspat und Plagioklas im Verhältnis von Graniten enthält. Ihre Menge beträgt 55–60 Gew.-% des vor der Schmelzbildung aus dem Ton metamorph gebildeten Cordierit-Plagioklas-Alkalifeldspat-Quarz-Gneises.

J. WEIS, Berlin: *Über Epitaxie von Eis (I) auf anorganischen Trägerkristallen*.

Hexagonale Plättchen von Eis (I)  $\parallel$  (0001) zeigen auf Spaltflächen von Jodargyrit ( $AgJ$ ) Epitaxie. Ebenso wachsen Eiskristalle auf aus der Lösung gezüchteten  $PbJ_2$ - und  $CdJ_2$ -Plättchen nach (0001) auf. Die Orientierung auf  $CdJ_2$  ist nur unter  $-30$  °C und bei Anwendung einer Vakuumbaue zu beobachten. Für die angegebenen Aufwachsungen gelten folgende Orientierungen:

(0001) Eis  $\parallel$  (0001) Träger und  $a_{Eis} \parallel a_{Träger}$ .

Die Deutung der Orientierungen gelingt ohne Schwierigkeiten auf gittergeometrischer Grundlage. Die Ränder und Stufen der Trägerkristalle von  $PbJ_2$  und  $CdJ_2$  zeigen bevorzugte Besetzung mit Eiskristallen. Diese Randwirkung kann durch Anlöseprozesse weitgehend zurückgedrängt werden. Auf Biotit zeigt Eis ebenfalls Orientierungseffekte von verschiedenem Charakter. Die strukturellen Beziehungen sind nicht genau anzugeben. Orientierungsversuche mit Gips und Graphit verliefen negativ.

H. SCHLOEMER, Tübingen: *Die Löslichkeit von Orthoklas unter hydrothermalen Bedingungen*.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit von Orthoklas in reinem Wasser bis 600 °C und Drucken bis 3000 atm war gleichzeitig die Frage zu beantworten, ob Orthoklas kongruent oder inkongruent löslich ist. Die Experimente ergeben drei Löslichkeitsgebiete:

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 69, 718 [1957].