

Der äußere Durchmesser liegt zwischen 300 und 700 Å. Die Wandstärke der Hohlfasern liegt zwischen 60 und 150 Å, soweit man sie aus den Konturen der Fasern abschätzen darf.

Die Hohlfasern liegen in einem Gemisch, das außer ihnen volle Fasern ähnlichen Durchmessers, feine verknäuelte Fasern und Körner der verschiedensten Größe enthält. Die Oberfläche der Hohlfasern ist oft mit sehr feinen Gebilden bedeckt, die Reste feiner Fasern sein können.

Es gelang noch nicht, die Hohlfasern zu isolieren. Da die Röntgen- und Elektroneninterferenzen des Gemisches nur Silicium und amorphe Kieselsäure erkennen lassen, vermuten wir, daß die Hohlfasern aus amorpher Kieselsäure bestehen.

Unsere Hohlfasern besitzen ähnliche Maße wie die durch die Untersuchungen von Bates, Hildebrand und Swineford<sup>4</sup> sowie von Noll und Kircher<sup>5</sup> bekannten Hohlfasern des Metahalloysits, Chrysotils und Garnierits.

Die Ursachen, die zur Ausbildung unserer hohlen Fasern führten, können wir noch nicht übersehen. Eine diskutierbare Erklärung wäre es, daß sie aus den in unserer ersten Mitteilung beschriebenen Spiralen durch Verwachsen der Windungen entstanden sind. Der äußere Durchmesser der Hohlfasern stimmt mit dem Durchmesser dieser Spiralen ungefähr überein<sup>6</sup>.

Für die Deutung unserer eigenartigen morphologischen Beobachtungen an amorpher Kieselsäure ist es ohne Zweifel von Interesse, daß es A. und A. Weiss gelang, auf ähnlichem Wege eine kristalline Modifikation der Kieselsäure mit Faserstruktur<sup>7</sup> herzustellen, die sich bereits bei Hinzutritt von Spuren Wasserdampf in amorphe Kieselsäure umwandelt.

Der Firma Heraeus, Hanau, sind wir für die Überlassung der Nebenfraktion zu besonderem Dank verpflichtet.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit durch Bereitstellung des Elektronenmikroskops mit Zusatzgeräten.

<sup>4</sup> T. F. Bates, F. A. Hildebrand u. A. Swineford, *Amer. Mineralogist* **35**, 463 [1950].

<sup>5</sup> W. Noll u. H. Kircher, *Naturwissenschaften* **37**, 540 [1950]; *Neues Jb. Mineralog., Mh. Okt.* **1951**, 219; *Naturwissenschaften* **39**, 188, 233 [1952].

<sup>6</sup> Vgl. Abb. 4 u. 5 bei Th. Nemetschek u. U. Hofmann, *Z. Naturforschg.* **8b**, 410 [1953].

<sup>7</sup> A. u. A. Weiss, *Naturwissenschaften* **41**, 12 [1954].

### Zur Frage der Thermochromie, III. Mitt.: Ist die thermochrome Form des Dehydro-dianthrone ein Triplettzustand bzw. ein Biradikal?

Von W. Theilacker, G. Kortüm  
und H. Elliehausen

Organisch-chem. Institut der Techn. Hochschule Hannover  
und Physikalisch-chem. Institut der Universität Tübingen

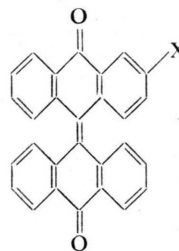
(*Z. Naturforschg.* **9b**, 167–168 [1954]; eingeg. am 23. Febr. 1954)

Für die thermochrome Form des *Dehydro-dianthrone* (I) (Molekülzustand B) wurde von Grubb und Kistiakowsky<sup>2</sup> ein echtes Biradikal, von uns dagegen<sup>1,3</sup> ein

$H^2$ in Gauss $\cdot 10^{-5}$	Temp. [°C]	$Z_g \cdot 10^6$ Lösung	$Z_g \cdot 10^6$ Lösungsm.	$Z_{mol} \cdot 10^6$ Lösungsm. ber. –110	$Z_{mol} \cdot 10^6$ Substanz	$Z_{mol} \cdot 10^6$ diamag- net ber.	$Z_{mol} \cdot 10^6$ ber. für Bi- radikal
28,9	21	–0,5698	–0,5730	–111	–250	251	+ 2560
	165	–0,5670	–0,5667	–110	–251		+ 1713
	210	–0,5668	–0,5665	–110	–251		+ 1553
21,2	21	–0,5683	–0,5684	–110	–250	251	+ 2560
	165	–0,5695	–0,5650	–110	–254		+ 1713
	210	–0,5668	–0,5680	–110	–250		+ 1553
12,9	21	–0,5632	–0,5713	–111	–244	251	+ 2560
	165	–0,5689	–0,5682	–110	–252		+ 1713
	210	–0,5630	–0,5718	–111	–244		+ 1553

Tab. 1. 43,4-proz. Lösung von III in Phthalsäuredimethylester.

annähernd ebener Triplettzustand, ein sog. Biradikalett, angenommen. Da beide paramagnetisch sind, müßten magnetische Messungen hierüber Aufschluß geben können. Eine magnetische Untersuchung von I ist indessen durch die geringe Löslichkeit der Substanz sehr erschwert. Wir suchten deshalb nach einem geeigneteren Derivat und fanden es in der *Dehydro-dianthron-carbonsäure*-(3) (II) und deren *Methylester* (III), die beide überraschend viel leichter löslich sind. Sie weisen nach vorläufigen Messungen eine wesentlich kleinere Umwandlungswärme für den Übergang  $A \rightleftharpoons B$  auf als I, und zwar ergibt sich bei einer Steigerung der Temperatur von 20° auf 210°C eine Zunahme der Konzentration der Form B um rund 7%. Die ersten Messungen an einer verdünnten Lösung von



I: X = H  
II: X = COOH  
III: X = COOCH<sub>3</sub>

III in Phthalsäuredimethylester<sup>4</sup> ließen eine leichte Abnahme des Diamagnetismus mit steigender Temperatur erkennen, die auf eine Zunahme einer paramagnetischen Form hinzudeuten schien. Sorgfältige Messungen an hochkonzentrierten Lösungen, die sich in der Hitze leicht herstellen und genügend lange Zeit unterkühlen ließen, ergaben jedoch, wie aus Tab. 1 hervorgeht, daß die Suszeptibilität sich mit steigender Temperatur innerhalb der Meßgenauigkeit nicht ändert. Bei der Abschätzung der Meßfehler zeigte sich, daß selbst unter den ungünstigsten Verhältnissen der mittlere Fehler < 1% Biradikal ist. Da die Konzentration der thermochromen Form B

<sup>1</sup> II. Mitt.: *Chem. Ber.* **86**, 294 [1953].

<sup>2</sup> W. T. Grubb u. G. B. Kistiakowsky, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 419 [1950].

<sup>3</sup> W. Theilacker, G. Kortüm u. G. Friedheim, *Chem. Ber.* **83**, 508 [1950].

<sup>4</sup> W. Theilacker, *Angew. Chem.* **65**, 216 [1953].

bei 210° um ungefähr 7% größer ist als bei Zimmertemperatur, folgt aus den magnetischen Messungen, daß B weder ein Biradikal noch ein Biradikalett, sondern ein diamagnetischer Molekülzustand ist. Welcher Art dieser Molekülzustand ist, soll an anderer Stelle diskutiert werden. Diese Mitteilung wurde veranlaßt durch eine Ver-

öffentlichung von W. G. Nielsen und G. K. Fraenkel<sup>5</sup>, in der mit Hilfe der paramagnetischen Resonanzabsorption von Mikrowellen für den Zustand B Paramagnetismus festgestellt wird.

<sup>5</sup> W. G. Nielsen u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 21, 1619 [1953].

---

## BESPRECHUNGEN

---

**Chemische Analyse der Gesteine und silikatischen Mineralien.** Von J. Jakob. Verlag Birkhäuser, Basel 1952. 180 S., 210 Abb.; Preis geb. sFr. 18.70.

Im ersten Hauptteil wird die quantitative chemische Analyse der Gesteine abgehandelt. Dem Verf. kommt es darauf an, für den Studenten Methoden zusammenzustellen, welche eine verhältnismäßig große Gewähr für gute analytische Resultate und Vermeidung von experimentellen Fehlern bieten. Ein zweiter Teil gibt Hinweise auf notwendige methodische Abänderungen bei Mineralanalysen. 36 Minerale, darunter auch die Haupttypen gesteinsbildender Minerale, werden berücksichtigt. In einem Anhang wird schließlich die Darstellung der Standardlösungen für kolorimetrische und maßanalytische Bestimmungen behandelt.

Quantitatives Analysieren von Gesteinen und Mineralen ist nicht nur eine Wissenschaft, sondern auch eine Kunst. Das vorliegende Büchlein enthält die methodischen Anweisungen zur Erlangung der dazu notwendigen Kenntnisse und Fähigkeiten. Darüber hinaus hat der Verf. in ihm die reiche Erfahrung seines beruflichen Lebens niedergelegt. Dem Gesteins- und Mineralanalytiker ist mit Jakobs Werk ein wertvolles Hilfsmittel in die Hand gegeben.

Rudolf Mosebach, Tübingen.

**Lehrbuch der organischen Chemie.** 13./14., verbesserte und ergänzte Auflage. Von Wolfgang Langenbeck. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden 1953. XVI, 552 S. mit 5 Abb.; Preis geb. DM 15.—.

Die neu erschienene 13./14. Auflage des Langenbeck'schen Lehrbuches ist in der Einteilung und Behandlung des Stoffes unverändert geblieben, da sich diese den Studierenden ansprechende Darstellungsweise bewährt hat. Der Verf. hat sich darauf beschränkt, einige Heilmittel, synthetische Faserstoffe und biologisch interessierende Verbindungen ergänzend einzuflechten.

Es wäre zu begrüßen, wenn das Gebiet der makromolekularen Chemie, das sich wissenschaftlich wie technisch ausgeweitet hat und bedeutsam weiterentwickelt, den ihm gebührenden Platz in einem Sonderkapitel erhalte. Die Stoffgliederung, die vom didaktischen Standpunkt aus hier als besonders gelungen erscheint, erleich-

tert die Zusammenraffung der über das Buch verstreuten Angaben zu einem Spezialkapitel.

G. Wittig, Tübingen.

**Erzmikroskopisches Praktikum.** Von H. Schneiderhöhn. E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1952. XII, 274 S. mit 113 Abb.; Preis geb. DM 40.60.

Das in 12 Teile gegliederte Buch behandelt das Instrumentarium zur Untersuchung von Erzanschliffen, die Anfertigung und die optischen Untersuchungsmethoden der Anschliffpräparate sowie zusätzliche Methoden zur Diagnose von Erzmineralen. Ein Anhang von erzmikroskopischen Bestimmungstabellen, ein Literatur- und Sachverzeichnis beschließen das Buch.

Das „Erzmikroskopische Praktikum“ ist vorwiegend für Anfänger zur Ergänzung des Hochschulunterrichts und zum Selbststudium bestimmt. Als solches hat es die Aufgabe, über das Instrumentarium, die zu untersuchende Materie und die Untersuchungsmethoden zu unterrichten. Praktische Anweisungen sind ebenso notwendig wie theoretische Erklärungen. Letztere sollten wenigstens in solchem Umfang enthalten sein, welcher für die Anfangsgründe ein Rückgreifen auf andere Werke erübrigt.

Hinsichtlich praktischer Hinweise genügt das Buch weitaus den zu stellenden Anforderungen. Namentlich die Abbildungen auf 32 Tafeln zeigen mikroskopische Anschliffbilder von kaum übertreffbarer Schönheit. Leider läßt sich dies von den theoretischen Teilen des Buches nicht sagen. Besonders der Teil „Optische Untersuchungsmethoden“ bietet Anlaß zu sehr vielen Beanstandungen. Schon dem Fachkundigen fällt es bezüglich ganzer Abschnitte schwer, herauszufinden, was der Verf. meint. Die Schwäche der Darstellung erstreckt sich von Ungenauigkeiten, gedanklichen Inkonssequenzen bis zu schwerwiegenden Irrtümern. Dies ist um so bedauerlicher, als eine einführende Behandlung der Optik stark absorbierender Kristalle eine schwierige Aufgabe ist, die ohne äußerste Klarheit im Ausdruck nicht zu lösen ist. Eine erschöpfende Kritik der Einzelheiten würde einen selbständigen Aufsatz erforderlich machen. Nur hinsichtlich der praktischen Hinweise kann das Buch dem Leser empfohlen werden.

Rudolf Mosebach, Tübingen.

---

Nachdruck — auch auszugsweise — nur mit schriftlicher Genehmigung des Verlages gestattet.

Verantwortlich für den Inhalt: H. Friedrich-Freksa

Satz und Druck: Hoffmannsche Buchdruckerei Felix Kraus Stuttgart