

## Werk

**Titel:** Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

**Jahr:** 1903

**Kollektion:** Mathematica

**Digitalisiert:** Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

**Werk Id:** PPN360709532

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

**LOG Id:** LOG\_0172

**LOG Titel:** 6. Chemische Atomistik. Von F. W. HINRICHSEN in Aachen und L. MAMLOCK in Berlin. Nebst zwei Beiträgen von E. STUDY. (Abgeschlossen im März 1905.)

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

## Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

## Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen  
Georg-August-Universität Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen  
Germany  
Email: [gdz@sub.uni-goettingen.de](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

## V 6. CHEMISCHE ATOMISTIK.

VON

F. W. HINRICHSEN UND L. MAMLOCK  
IN AACHEN

IN BERLIN.

NEBST ZWEI BEITRÄGEN VON E. STUDY.

---

### Inhaltsübersicht.

#### I. Die Grundbegriffe der chemischen Atomistik in historischer Entwicklung. Von F. W. Hinrichsen.

1. Die Atomistik bis zum Ende des 18. Jahrhunderts.
2. *B. J. Richter.*
3. *Proust und Berthollet.*
4. *Dalton.*
5. *Gay-Lussac's gasvolumetrische Messungen.*
6. Die *Avogadro'sche Hypothese.*
7. *Berzelius' Atomgewichtsbestimmungen und elektrochemische Theorie der chemischen Verbindungen.*
8. Entwicklung der organischen Chemie.
9. Valenztheorie und Strukturchemie.
10. Das periodische System der Elemente.
11. Abhängigkeit der Eigenschaften von Elementen von ihrer Stellung im periodischen System.
12. Weitere Entwicklung der chemischen Atomistik.
13. Die absolute Grösse der Atome.
14. Bedeutung der chemischen Atomistik in erkenntnistheoretischer und systematischer Beziehung.

#### II. Stereochemie. Von L. Mamlock.

15. Einleitung.
  - A. Die Stereochemie des Kohlenstoffs.
    - a. Das asymmetrische Kohlenstoffatom.
16. Das Kohlenstofftetraeder.
17. Symmetrieebenen im Kohlenstofftetraeder.
18. Enantiomorphe Formen.
19. Die racemische (*r*) Verbindung

## b. Die Gewinnung optisch aktiver Verbindungen.

20. Spaltung durch Anwendung aktiver Verbindungen.
21. Spaltung durch Anwendung von Organismen.
22. Spontane Spaltung (Umwandlungstemperatur).
23. Spaltung durch fraktionierte Veresterung und Verseifung.
24. Zusammenhang zwischen der Konfiguration und der Enzymwirkung.
25. Die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden.
26. Die Bildung von Körpern mit asymmetrischem Kohlenstoff.

## c. Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

27. Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen.
28. Verbindungen mit drei und vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen.
29. Allgemeine Regeln über die Anzahl der Stereoerener.
30. Umlagerungen aktiver Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.
31. Konfigurationsbestimmung bei Stereoerener.

## d. Numerischer Wert des Drehungsvermögens.

32. Allgemeines.
33. Die Hypothese von Guye und Crum Brown.
34. Die optische Superposition.
35. Das Gesetz von Oudemans-Landolt.

## e. Ungesättigte Kohlenstoffverbindungen.

36. Geometrische Isomerie.
37. Konfigurationsbestimmung geometrisch Isomerer.

## f. Ringförmige Kohlenstoffverbindungen.

38. Bildung und Stabilität ringförmiger Verbindungen.
39. Die Stereochemie des Kamphers.
40. Die Stereochemie des Benzols.

## B. Die Stereochemie des Stickstoffs, Schwefels etc.

41. Dreiwertiger Stickstoff.
42. Fünfwertiger Stickstoff.
43. Das asymmetrische Stickstoffatom.
44. Das asymmetrische Schwefel-, Selen- und Zinnatom.

## III. Anhang. Von E. Study.

45. Spekulationen über die Atomgewichte.
  46. Kombinatorische Fragen.
- 

## Litteraturübersicht.

## Lehrbücher. Zu I.

H. Kopp, Geschichte der Chemie, Braunschweig 1844.

E. v. Meyer, Geschichte der Chemie, Leipzig 1894.

A. Ladenburg, Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie, Braunschweig 1887, 2. Aufl.

*W. Ostwald*, Lehrbuch der allgemeinen Chemie 2 (2) 1902/3.

*W. Nernst*, Theoretische Chemie, 1900, 3. Aufl., Stuttgart.

*Lothar Meyer*, Die modernen Theorien der Chemie, Breslau 1862; 6. Aufl., besorgt von *Rimbach* 1904.

*G. Rudorf*, Das periodische System, deutsch von *H. Riesenfeld*, Hamburg und Leipzig 1904.

**Lehrbücher. Zu II.**

*J. H. van't Hoff*, La chimie dans l'espace, Rotterdam 1875, deutsch von *F. Herrmann*, Braunschweig 1877.

*J. H. van't Hoff*, Dix années dans l'histoire d'une théorie, Rotterdam 1887.

*K. Auwers*, Die Entwicklung der Stereochemie, Heidelberg 1890.

*J. H. van't Hoff u. W. Meyerhoffer*, Stereochemie, Leipzig u. Wien 1892.

*J. H. van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume, Braunschweig 1894, 2. Aufl.

*A. Hantzsch*, Grundriss der Stereochemie, Breslau 1893. 2. Aufl. Leipzig 1904.

*C. A. Bischoff u. P. Walden*, Handbuch der Stereochemie, Frankfurt a. M. 1894.

*Ed. G. Monod*, Stéréochimie, Paris 1895.

*H. Landolt*, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, Braunschweig 1898.

*A. Werner*, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904.

**I. Die Grundbegriffe der chemischen Atomistik  
in historischer Entwicklung<sup>1)</sup>. Von F. W. Hinrichsen.**

**1. Die Atomistik bis zum Ende des 18. Jahrhunderts<sup>2)</sup>.** Die atomistische Hypothese ist auf chemischem Boden erstanden. Schon in den ältesten Zeiten hat man die Annahme gemacht, dass die Materie nicht bis in das Unendliche teilbar sei, sondern nur bis zu einer bestimmten Grenze. Jedoch sind die klassischen Anschauungen wesentlich von den heutigen chemischen Theorien verschieden. Man setzte wohl voraus, dass alle Körper aus diskreten kleinsten Teilchen zusammengesetzt wären, aber diese sollten aus einer hypothetischen, indifferenten Urmaterie bestehen, welche erst durch die Aufnahme bestimmter Mengen der zuerst von *Empedokles* angegebenen, später von *Aristoteles* aufgenommenen und meist nach ihm benannten Grundelemente Feuer, Wasser, Luft und Erde die Eigenschaften eines bestimmten Stoffes erhielt. Das Feuer war wesentlich für den Zustand warm und trocken, das Wasser für kalt und feucht, die Luft vereinigte in sich die Eigenschaften warm und feucht, die Erde endlich kalt und trocken. Die Thatsache, dass allen Körpern dieselbe indifference Urmaterie gemeinsam war, sowie der Umstand, dass die

1) Unter teilweiser Benutzung meiner Monographie „Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre“, Stuttgart 1902.

2) S. die in der Litteraturübersicht zitierten Werke über die Geschichte der Chemie, sowie *K. Lasswitz*, Geschichte der Atomistik 1890.

beiden letzteren Elementen des *Aristoteles* mit den beiden ersten immer je eine Eigenschaft teilten, liess von vornherein die gegenseitige Umwandlung chemischer Substanzen als möglich erscheinen, eine Anschauungsweise, die den Bestrebungen der gesamten Alchimie ihr charakteristisches Gepräge gab.

Auch während dieser grossen Periode in der Geschichte unserer Wissenschaft blieb die alte Anschauung in vollem Maasse bestehen, nur die Namen wechselten. An die Stelle der vier Elemente Feuer, Wasser, Luft und Erde traten mit *Geber* Quecksilber und Schwefel, mit *Basilius Valentinus* als drittes noch das Salz, Grundstoffe, welche mit den heute so bezeichneten nur den Namen gemeinsam hatten und oft direkt als „philosophisches Quecksilber“ u. s. w. von den betreffenden chemischen Individuen unterschieden wurden. Das Quecksilber war wesentlich für metallische Eigenschaften, der Gehalt an Schwefel bestimmend für Geruch und Brennbarkeit, das Salz endlich bedingte die Löslichkeit und den Geschmack der Verbindungen.

Der erste, der die Begriffe Element und chemische Verbindung schärfer präzisierte, war *Robert Boyle*. Dieser eigentliche Begründer der modernen Chemie verurteilt auf das schärfste die Bestrebungen seiner Zeitgenossen, nur in Verfolgung alchemistischer und iatrorchemischer Tendenzen sich mit der Wissenschaft zu beschäftigen, und stellt die Forderung auf, als Philosoph nur um der Erkenntnis willen chemische Versuche anzustellen und einzig und allein auf die That-sachen des Experimentes gestützt Theorien zu bilden. Er versteht unter Elementen die unzerlegbaren Komponenten der Substanzen. Durch Vereinigung mehrerer solcher Elemente zu grösseren Komplexen entstehen die Verbindungen, die er zuerst von mechanischen Gemengen und Lösungen unterscheidet. Nach seiner Korpuskulartheorie sind alle Körper aus kleinen Partikelchen zusammengesetzt, die unter dem Einflusse gegenseitiger Anziehung zu neuen Substanzen zusammenzutreten vermögen. Aber auch *Boyle* noch nahm als Stoff dieser Partikeln dieselbe indifferente Urmaterie wie seine Vorgänger an.

Erst um die Wende des 18. und 19. Jahrhunderts begann sich jener vollständige Wandel in den chemischen Anschauungen vorzubereiten, der zur Aufstellung der auch heute noch gültigen Theorien führte. Unter den Begründern der modernen Auffassungen ist neben *Lavoisier*<sup>3)</sup>, der als erster die Natur der Verbrennungserscheinungen aufklärte und genaue quantitative Messungen anstellte, vornehmlich *Richter* zu nennen, der Vater der chemischen Stöchiometrie.

---

3) *Lavoisier, Oeuvres*, 4 vol. 1864—1868.

**2. B. J. Richter<sup>4)</sup>.** Bei seinen stöchiometrischen Bestimmungen geht *Richter* von der Beobachtung aus, dass beim Vermischen zweier neutral reagierender Salze, auch wenn chemische Umsetzung zwischen ihnen eintritt, die Neutralität der Lösung doch erhalten bleibt. Er zieht aus dieser Thatsache den Schluss, dass zur Neutralisation bestimmter Mengen *a* und *b* von zwei Basen dieselbe Menge *c* einer Säure, ebenso aber auch eine bestimmte Menge *d* einer anderen Säure nötig sei. Mit anderen Worten: Säure und Base verbinden sich zu neutralem Salz in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen, dieselbe Säuremenge *c*, die eine bestimmte Basenmenge *a* zu neutralisieren vermag, ist auch erforderlich, um eine bestimmte Menge *b* einer anderen Base zu neutralisieren, und umgekehrt. Indem *Richter* die relativen Mengen von Säure und Base bestimmt, welche zur Neutralisation erforderlich sind, gelangt er zu der „Massenreihe“ der Säuren und Basen. In seiner mathematisch alchemistischen Art drückt er diesen „Lehrsatz, die quantitative chymische Ordnung betreffend“<sup>5)</sup> folgendermassen aus: „Wenn *P* die Masse eines determinierenden Elementes, wo die Massen seiner determinierten Elemente *a*, *b*, *c*, *d*, *e* u. s. w. sind, *Q* aber die Masse eines anderen determinierenden Elementes ist, wo die Massen seiner determinierten Elemente  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$  u. s. w. sind, doch so, dass jederzeit *a* und  $\alpha$ , *b* und  $\beta$ , *c* und  $\gamma$  *d* und  $\delta$ , *e* und  $\varepsilon$  einerlei Element bezeichnen, und sich die neutralen Massen *P+a* und *Q+β*, *P+a* und *Q+γ*, *P+c* und *Q+α* u. s. w. so durch die doppelte Verwandtschaft zerlegen, dass die daraus entstandenen Produkte wiederum neutral sind, so haben die Massen *a*, *b*, *c*, *d*, *e* u. s. w. eben das quantitative Verhältnis unter einander als die Massen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$  u. s. w. oder umgekehrt.“

Unter determinierendem bez. determiniertem Elemente ist Base bez. Säure zu verstehen.

In einem anderen Teile seiner stöchiometrischen<sup>6)</sup> Untersuchungen beschäftigt sich *Richter* mit der Ausfällung eines Metalles durch ein anderes und berechnet aus den so erhaltenen Äquivalenten die in den Oxyden enthaltenen Sauerstoffmengen.

Wie gross und unbestreitbar aber auch die Verdienste *Richter's*

4) *B. J. Richter*, „Über die neueren Gegenstände der Chemie“, I—IX. Stück Breslau und Hirschberg, 3 Bde., 1791—1798.

5) l. c. Bd. 2, p. 66, IV. Stück, 1795.

6) *Richter* selbst erdachte den Namen „Stöchiometrie“ von „στοιχεῖον“, welches ein Etwas bedeutet, was sich nicht weiter zergliedern lässt, und „μεροεῖν“, welches Grössenverhältnisse finden heisst“. *E. v. Meyer*, Geschichte der Chemie, 2. Aufl., Leipzig 1895, p. 160.

um das Gesetz der konstanten Proportionen sein mögen, so fanden sie doch zu seinen Lebzeiten wenig Beachtung und Anerkennung. Der Grund hierfür lag einmal in seiner unbeholfenen, schwer verständlichen Ausdrucksweise, von der oben ein Beispiel gegeben wurde, andererseits darin, dass er ausgehend von dem Satze, dass die Chemie nur ein Teil der angewandten Mathematik sei, mathematische Gesetzmässigkeiten auch dort aufzufinden bemüht war, wo in der That keine vorhanden waren. So glaubte er, dass die Massenreihe der Basen eine arithmetische, die der Säuren eine geometrische Reihe darstelle. Diese unrichtige Behauptung hielt er selbst für bedeutsamer als sein Neutralitätsgesetz, wenngleich er andererseits auch dessen Bedeutung wohl erkannte und mehrfach ausdrücklich betonte. Durch seine wiederholten vergeblichen Versuche seine Hypothese zu halten, untergrub er selbst seinen wissenschaftlichen Ruf. So konnte es geschehen, dass das Gesetz der konstanten Proportionen noch nach Richter's klassischen Untersuchungen erst wieder von neuem entdeckt werden musste. Dieses Verdienst kommt Proust<sup>7)</sup> zu und ist um so höher anzuschlagen, als gerade gleichzeitig die auf entgegengesetzter Grundlage fussenden Lehren Berthollet's vermöge der Autorität ihres Urhebers die Wissenschaft beherrschten.

**3. Proust und Berthollet<sup>8)</sup>.** Im Jahre 1803 erschien das berühmte Buch *Cl. L. Berthollet's „Essai de statique chimique“*, in welchem zuerst die chemische Verwandtschaft nicht als etwas Konstantes, sondern von den Versuchsbedingungen Abhängiges aufgefasst wurde. Indem Berthollet die chemische Verwandtschaft als der Gravitation analog betrachtete, konnte er die physikalischen Grundbegriffe auf die Chemie übertragen und gelangte so zu dem Begriffe der chemischen Masse als Mass der Verwandtschaft, welche sich ihrerseits als Produkt von Affinität und vorhandener Menge darstellen liess. Auch die Begriffe der umkehrbaren Reaktionen und des chemischen Gleichgewichtes führte er in die Wissenschaft ein und zeigte, dass z. B. bei doppelter Umsetzung zwischen zwei Salzen der Reaktionsverlauf in erster Linie von der Löslichkeit der einzelnen Salze, mithin, da die Löslichkeit eine Funktion der Temperatur ist, von letzterer abhänge. Haben wir z. B. in einer Lösung die Bestandteile Natrium, Magnesium, Schwefelsäure und Salzsäure, so scheidet sich bei niedriger Temperatur, 0°, Natriumsulfat ab, während Chlormagnesium in Lösung bleibt, bei höherer Temperatur dagegen tritt der umgekehrte Vorgang

7) J. de phys. 51 (1799), p. 173; Ann. de chim. 32 (1799), p. 26 ff.

8) Berthollet, „Essai de statique chimique“, 2 vols, Paris 1803.

ein, indem sich Chlornatrium und Magnesiumsulfat bilden. Dadurch, dass hier die Abhängigkeit der chemischen Verwandtschaft von der Temperatur erwiesen war, wurde gleichzeitig die Unbrauchbarkeit der damals üblichen Affinitätstabellen dargethan.

Insoweit enthielten *Berthollet's* Anschauungen durchaus richtige Prinzipien, die denn auch später in *Guldberg* und *Waage's*<sup>9)</sup> Gesetz der chemischen Massenwirkung wieder aufgenommen wurden. Dagegen beging er den Fehler, die Lösungen und Legierungen ebenfalls zu den chemischen Verbindungen zu rechnen, und gelangte dadurch zu der Annahme, dass die chemischen Verbindungen innerhalb bestimmter Grenzen variable Zusammensetzung haben könnten, eine Folgerung, die er namentlich an Oxyden und basischen Salzen nachzuweisen suchte. Indem *J. L. Proust* streng zwischen Verbindungen und Gemengen unterschied, gelang es ihm, die Richtigkeit des Gesetzes der konstanten Verbindungsverhältnisse und damit die Hinfälligkeit der *Berthollet'schen* Hypothese zu erweisen.

Der Streit zwischen *Proust* und *Berthollet* über die Konstanz der Verbindungsgewichte dauerte volle sieben Jahre — das klassische Beispiel einer wissenschaftlichen Diskussion, charakterisiert ebensowohl durch den sachlichen Ernst wie durch die zuvorkommende Höflichkeit, mit der sie von beiden Gegnern geführt wurde — und endete mit einem vollen Siege *Proust's* und der endgültigen Anerkennung des *Gesetzes der konstanten Proportionen*. Es gelang ihm nachzuweisen dass die von *Berthollet* angeführten Gegengründe bei scharfer Unterscheidung von Gemengen und Verbindungen hinfällig werden. Allerdings konnte *Proust* selbst für diese beiden Körperklassen keine absolut einwandsfreien Definitionen geben, aber dazu sind wir auch heute noch nicht imstande. Es giebt eben Gemenge, welche den Kriterien für das Vorhandensein von Verbindungen vollkommen genügen, z. B. konstanter Schmelzpunkt bei isomorphen Mischungen oder konstanter Siedepunkt bei gewissen Lösungen (Salzsäure in Wasser u. s. w.), so dass auch heutigen Tages noch häufig genug Verwechslungen vorkommen. Aber *Proust* konnte doch in vielen Fällen zeigen, wie man beide Körperklassen von einander trennen kann, und vor allem an den beiden Oxydationsstufen des Zinns wie den beiden Sulfiden des Eisens nachweisen, dass die Eigenschaften von chemischen Verbindungen sich nicht kontinuierlich, sondern *sprungweise* ändern. Er hatte bereits das Material zusammen, dessen man

9) *Guldberg* und *Waage*, „*Études sur les affinités chimiques*“, Christiania 1867. Ostwald's Klassiker Nr. 104.

zur Aufstellung der Atomhypothese bedurft hätte. Aber wie so oft in derartigen Fällen, begnügte sich der *kontinentale* Forscher damit, zur Erklärung von Naturerscheinungen eine mathematische Formulierung gefunden zu haben, während *englische* Forscher eine Thatsache erst „erklärt“ zu haben glauben, wenn sie ein anschauliches mechanisches Bild dafür herangezogen haben. So war es denn kein Zufall, dass auch die Atomhypothese von einem *Engländer* zuerst zur „Erklärung“ der Gesetze der chemischen Verbindungen verwertet wurde. Dieser englische Forscher war *John Dalton*.

**4. Dalton<sup>10)</sup>.** Zur gleichen Zeit wie *Proust* war auch *Dalton* mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt. Die Analyse der beiden Kohlenwasserstoffe Methan und Äthylen gab ihm auf die gleiche Menge Kohlenstoff berechnet im Falle des Methans doppelt so viel Wasserstoff als im Falle des Äthylens. Das gleiche Verhältnis zeigte sich bei den entsprechenden Sauerstoffverbindungen, dem Kohlenoxyd CO und der Kohlensäure CO<sub>2</sub>. Aus diesen Beobachtungen folgerte er, dass bei verschiedenen Verbindungen der gleichen Elemente mit einander die Gewichtsmengen des einen Grundstoffes, berechnet auf die stets gleiche Menge des anderen immer in einfachen ganzzahligen Verhältnissen stehen. Das *Gesetz der multipeln Proportionen* war gefunden.

Eine Bestätigung dieser Anschauungen ergaben seine weiteren Untersuchungen über die verschiedenen Oxyde des Stickstoffes. Vergleicht man die auf die gleiche Menge Stickstoff berechneten Mengen Sauerstoff in den Verbindungen Stickoxydul N<sub>2</sub>O, Stickoxyd NO, salpetrige Säure N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Stickstoffdioxyd NO<sub>2</sub> bez. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und endlich das Salpetersäureanhydrid N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, so erhält man die rationalen Verhältniszahlen 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Aber *Dalton* ging noch einen Schritt weiter, indem er zur Erklärung dieser Gesetzmässigkeiten die alte Atomhypothese in neuer, präzisierter Fassung heranzog. Zu diesem Zwecke sucht er zunächst nachzuweisen, dass die einzelnen Atome ein und desselben Stoffes unter einander vollkommen gleich sein müssten. „Ob die letzten Teilchen der Körper, z. B. des Wassers, alle gleich sind, d. h. dieselbe Gestalt, dasselbe Gewicht u. s. w. besitzen, ist eine Frage von einiger Wichtigkeit. Aus dem, was wir hierüber wissen, geht kein Grund hervor, in diesen Stücken eine Verschiedenheit anzunehmen. Findet dies aber im Wasser statt, so muss dies gleichfalls bei den

10) *J. Dalton*, „Ein neues System des chemischen Teiles der Naturwissenschaft“, übersetzt von *F. Wolff*, 2 Bände, Berlin 1812.

Elementen, welche das Wasser bilden, nämlich beim Wasserstoff und Sauerstoff stattfinden. Nun ist es kaum möglich zu begreifen, wie die Aggregate so unähnlicher Teilchen so gleichförmig dieselben sein können. Wären einige Teilchen des Wassers schwerer als die anderen, und bestände ein Teil dieser Flüssigkeit bei irgend einer Veranlassung vorzüglich aus diesen schweren Teilchen, so müsste man annehmen, dass dadurch das spezifische Gewicht der Masse affiziert werde, ein Umstand, welcher keineswegs bemerkt worden ist. Ähnliche Bemerkungen lassen sich bei anderen Substanzen machen. Man kann demnach schliessen: *dass die letzten Teilchen aller homogenen Körper vollkommen gleich in Gewicht, Figur u. s. w. sind.* Mit anderen Worten: jedes Teilchen Wasser ist gleich jedem anderen Teilchen Wasser, jedes Teilchen Wasserstoff ist gleich jedem anderen Teilchen Wasserstoff u. s. w.“<sup>11)</sup>.

Diese Schlussfolgerung ist von ausserordentlicher Bedeutung, denn erst durch sie war die Gelegenheit geboten, die relativen *Atomgewichte* aus den Verbindungsgewichten der Elemente abzuleiten. Die Atome stellen die letzte Grenze der Teilbarkeit mit chemischen Hilfsmitteln dar. „Die chemische Analysis und Synthesis gehen nicht weiter als auf die Trennung eines Teilchens von dem anderen und auf ihre Wiedervereinigung. Nun liegt aber eine neue Schöpfung oder Zerstörung der Materie ausserhalb der Grenze chemischer Wirksamkeit.“

„Mit Recht hat man bei allen chemischen Untersuchungen es als einen wichtigen Gegenstand angesehen, das relative Gewicht der einfachen Körper, welche einen zusammengesetzten bilden, auszumitteln. Allein unglücklicherweise endigte die Untersuchung hier; obgleich man aus den relativen Gewichten in der Masse die relativen Gewichte der letzten Teilchen oder Atome hätte schliessen können, woraus sich ihre Anzahl und Gewicht in verschiedenen anderen Zusammensetzungen würde ergeben haben, um künftige Untersuchungen zu unterstützen und zu leiten und ihre Resultate zu berichtigten. Nun ist es eine der Hauptrücksichten dieses Werkes, zu zeigen, wie wichtig und vorteilhaft es sei auszumitteln: die relativen Gewichte der letzten Teilchen sowohl der einfachen wie der zusammengesetzten Körper, die Anzahl der einfachen, elementarischen Teilchen, welche ein zusammengesetztes Teilchen bilden, und die Anzahl von weniger zusammengesetzten Teilchen, welche in die Bildung eines mehr zusammengesetzten Teilchens eingehen“<sup>12)</sup>.

11) Dalton, a. a. O. 1, p. 161.

12) Dalton l. c., p. 237.

Um nun die relativen Atomgewichte wirklich berechnen zu können, bedurfte es noch der Kenntnis der Anzahl, in welcher die Elementar- atome in eine Verbindung eintraten. *Dalton* definiert dementsprechend als *zweifache* Verbindung eine solche, die durch Zusammentreten von *einem* Atom *A* und *einem* Atom *B* entsteht, analog eine aus zwei Atomen *A* und einem Atom *B* oder aus einem Atom *A* und zwei Atomen *B* gebildete Verbindung als *dreifache* u. s. w. und stellt zur Berechnung der Atomgewichte folgende Regeln auf:

„1. Wenn nur eine Verbindung aus zwei Körpern erhalten werden kann, so muss man vermuten, dass dieselbe eine *zweifache* sei, es sei denn, dass sich eine Ursache zur Annahme des Gegenteiles vorfindet.

2. Werden zwei Verbindungen bemerkt, so muss man vermuten, dass es eine *zweifache und dreifache* sei.

3. Werden drei Verbindungen erhalten, so kann man erwarten, dass die eine eine *zweifache*, die beiden anderen *dreifache* sein werden.

4. Werden vier Verbindungen bemerkt, so sollte man eine *zweifache*, zwei *dreifache* und eine *vierfache* Verbindung erwarten u. s. w.

5. Eine *zweifache* Verbindung muss stets spezifisch schwerer sein als ein blosses Gemenge aus ihren Bestandteilen“<sup>13)</sup>.

Eine Folgerung aus diesen Regeln war z. B. die Annahme, dass im Wasser, der einzigen damals bekannten Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff, ein Atom Sauerstoff mit einem Atom Wasserstoff zusammengetreten sei, mithin die Atomgewichte, bezogen auf  $H = 1$  als Einheit sich wie  $1 : 7$  verhalten müssten. Abgesehen von der Un- genauigkeit der Analysen — *Dalton* stand z. B. *Proust* beträchtlich in experimenteller Geschicklichkeit nach — lag es auf der Hand, wie viel Willkürlichkeiten die oben zitierten Regeln aufwiesen. Man bedurfte daher zur Ermittelung der wahren Atomgewichte noch anderer Kriterien. Solche boten sich zunächst dar in den von *Gay-Lussac* eingehend studierten Volumverhältnissen bei gasförmigen Substanzen.

5. *Gay-Lussac's gasvolumetrische Messungen*<sup>14)</sup>. Nachdem *Gay-Lussac* bereits im Jahre 1805 in Gemeinschaft mit *A. v. Humboldt*<sup>15)</sup> nachgewiesen hatte, dass bei der Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff genau zwei Raumteile des ersten mit einem des letzteren sich vereinigen, legte er im Jahre 1808 in einer umfangreicher Abhandlung dar, dass ganz allgemein Gase nur nach einfachsten Volumenverhältnissen miteinander reagieren und dass auch

13) *Dalton*, l. c., p. 238.

14) *Gay-Lussac*, Mém. de la soc. d'Arcueil 2 (1808), p. 207.

15) J. de phys. 60 (1805), p. 129.

das Volumen der entstehenden Verbindung, im Gaszustande gemessen, in einfacherster Beziehung zu den Komponenten steht. So treten je ein Volumen Wasserstoff und Chlor oder Ammoniak und Salzsäure zu zwei Volumina Chlorwasserstoffsäure bez. einem Volumen Salmiak zusammen, so bilden ferner zwei Volumina Wasserstoff und ein Volumen Sauerstoff zwei Volumina Wasser (als Dampf), und das gleiche Verhältnis gilt für die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff zu Kohlendioxyd oder von Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid. Ein Volumen Stickstoff endlich giebt mit drei Volumina Wasserstoff zwei Volumina Ammoniak.

Das gleiche Verhalten der Gase in physikalischer Hinsicht gegen Anderungen von Druck, Volum oder Temperatur, wie es durch das *Boyle-Mariotte'sche* und *Gay-Lussac'sche* Gesetz geregelt wird, glaubte *Gay-Lussac* unter Zuhilfenahme der atomistischen Hypothese am einfachsten in der Weise deuten zu können, dass er bei allen Körpern im Gaszustande im gleichen Volum die gleiche Anzahl kleinster Teilchen annahm. Dem gegenüber machte *Dalton* mit Recht den folgenden Grund geltend: Im Stickoxyd NO sind zwei Volume aus einem Volum Stickstoff und einem Volumen Sauerstoff entstanden. Wäre die Voraussetzung, die *Gay-Lussac* macht, richtig, so dürfte sich nur ein Volum Stickoxyd bilden, da sonst die entstehende Verbindung NO nur halb so viel Teilchen im gleichen Volumen enthalten könnte als elementarer Stickstoff oder Sauerstoff. Es ist *Avogadro's* Verdienst, diese Schwierigkeit überwunden und die nahen Beziehungen zwischen Atomtheorie und Volumgesetz aufgefunden zu haben.

**6. Die Avogadro'sche Hypothese<sup>16)</sup>.** Der italienische Physiker *Avogadro* konnte die Hypothese, dass gleiche Gasvolumina verschiedener Substanzen die gleiche Anzahl kleinster Teilchen enthalten, mit den Resultaten *Gay-Lussac's* dadurch vereinen, dass er als erster streng zwischen den kleinsten Partikelchen einer Verbindung, die physikalisch nicht mehr, wohl aber chemisch noch teilbar sind, den *molécules intégrantes* und den auch chemisch nicht mehr zerlegbaren Partikelchen der Elemente, den *molécules élémentaires*, oder in unserer heutigen Ausdrucksweise zwischen *Molekülen* und *Atomen* unterschied. Da sich aus einem Volum Stickstoff und einem Volum Sauerstoff zwei Volumina Stickoxyd bilden, das Volum also vor und nach der Vereinigung dasselbe bleibt, so müssen, wenn anders die Anzahl der Teilchen in beiden Fällen die gleiche sein soll, die Atome nicht nur zusammengetreten sein, sondern sich gegenseitig ersetzt haben. Die

---

16) J. de phys. 73 (1811), p. 58.

einfachste Hypothese ist dann die, dass die physikalisch nicht mehr teilbaren Moleküle des Sauerstoffes und Stickstoffs aus je zwei auch chemisch nicht mehr teilbaren Atomen bestehen, und das Gleiche muss ceteris paribus für die Elemente Chlor und Wasserstoff gelten, wie aus den Volumverhältnissen bei der Bildung der Salzsäure hervorgeht.

Die *Avogadro'sche Hypothese* lässt sich auch in der Form aussprechen: Der von dem Grammmolekül<sup>17)</sup> eines Gases eingenommene Raum ist praktisch für alle Gase unter gleichen äusseren Bedingungen der gleiche und zwar beträgt er bei 0° und 760 mm Druck 22,42 Liter.

Damit war einerseits die Möglichkeit gegeben, die relativen Atomgewichte frei von Willkür zu bestimmen, da jetzt die Anzahl der in einer Verbindung enthaltenen Atome einwandsfrei zu messen war, andererseits, die Molekulargewichte von gasförmigen Substanzen direkt aus den spezifischen Gewichten, den Gasdichten, zu ermitteln. Da nämlich im gleichen Volum die gleiche Anzahl von Molekülen (im heutigen Sinne des Wortes gebraucht) vorhanden war, mussten sich die Gewichte gleicher Volumina verhalten wie die Gewichte der einzelnen Teilchen, d. h. wie die Molekulargewichte. Diese sind also den Gas- bez. Dampfdichten direkt proportional. Die Bestimmung des Molekulargewichtes einer Substanz war damit bei gegebener Einheit zurückgeführt auf die Ermittelung des Volumens eines bekannten Gewichtes oder des Gewichtes eines bekannten Volumens der betreffenden Substanz.

Trotz ihrer einleuchtenden Vorzüge blieb die *Avogadro'sche Hypothese* zunächst unbekannt. Erst durch die bewunderswerten Untersuchungen von *Berzelius* gelangten einwandsfreiere Werte der Atomgewichte zur Anwendung.

**7. Berzelius' Atomgewichtsbestimmungen und elektrochemische Theorie der chemischen Verbindungen.** Auch *Berzelius*<sup>18)</sup> erhob gegen die von *Dalton* aufgestellten Regeln über die Anzahl der in einer Verbindung vereinigten Atome den Einwand der Willkürlichkeit. Indem er bei einfachen Gasen die Volumverhältnisse als Mass für die relative Anzahl der in Reaktion tretenden Atome ansah, konnte er die Resultate *Gay-Lussac's* für Atomgewichtsbestimmungen ver-

17) Unter Grammmolekül versteht man die dem Molekulargewicht gleiche Anzahl von Grammen bez. die Gewichtsmenge, die im Gaszustande unter gleichen äusseren Bedingungen dasselbe Volumen einnimmt, wie 32 g Sauerstoff.

18) *J. J. Berzelius*, Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Elektrizität, übersetzt von *K. A. Blöde*, Dresden 1820.

werten. So schliesst er aus der Thatsache, dass zwei Volume Wasserstoff sich mit einem Volum Sauerstoff zu Wasser verbinden, dass ein „Atom“ Wasser aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff besteht. Als Basis der Atomgewichtszahlen nimmt er nicht wie *Dalton* den Wasserstoff = 1, sondern den Sauerstoff = 100. „Die Atomgewichte mit dem des Wasserstoffes zu vergleichen, bietet nicht nur keine Vorteile, sondern geradezu viele Ungelegenheiten, weil der Wasserstoff sehr leicht ist und selten in anorganische Verbindungen eingeht. Dagegen vereinigt der Sauerstoff alle Vorteile. Er ist sozusagen der Mittelpunkt, um den sich die ganze Chemie dreht“<sup>19)</sup>. Diese Stelle verdient besondere Beachtung, da auch heutzutage wieder der Streit um die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffeinheit als Basis der Atomgewichte von neuem entbrannt ist.

Ausser den volumetrischen Messungen *Gay-Lussac's*, deren Anwendbarkeit nach *Berzelius* nur auf elementare Gase beschränkt war, nicht aber auf Verbindungen sich übertragen liess, kamen zur Entscheidung über die Grösse von Atomgewichten zwei weitere Kriterien zu Hilfe: die beiden fast gleichzeitig aufgefundenen Gesetze der Konstanz der Atomwärme von *Dulong* und *Petit*<sup>20)</sup> sowie der Erscheinung der Isomorphie von *Mitscherlich*<sup>21)</sup> (1819).

Nach dem Gesetze von *Dulong* und *Petit* sind die Atomwärmen, das heisst die Produkte von Atomgewicht und spezifischer Wärme der Elemente in festem Zustande gleich, etwa = 6,4. Man brauchte nur die spezifische Wärme eines Grundstoffes zu ermitteln und fand durch Division in die Zahl 6,4 das betreffende Atomgewicht. Damit war eine Methode gewonnen, die zum mindesten erlaubte, zwischen verschiedenen möglichen Werten, die in einfachen rationalen Verhältnissen zu einander stehen mussten, eine Entscheidung zu treffen, wenn auch namentlich bei einigen Nichtmetallen der Satz nicht allgemein zutrifft<sup>22)</sup>.

Auch der von *Mitscherlich* entdeckte Satz vom Isomorphismus war vornehmlich auf Metalle anwendbar. Danach krystallisieren nur solche Substanzen miteinander, bilden also Mischkrystalle derart, dass ein Krystall ohne Änderung der Form in der Lösung der anderen Substanz weiterwächst, welche gleiche chemische Konstitution haben. Er beweist diesen Satz zunächst an einigen Salzen der Phosphor-

19) *Berzelius*, l. c. p. 123.

20) Ann. chim. phys. (2) 10 (1819), p. 395.

21) Ebenda 14 (1819), p. 172; 19 (1821), p. 350.

22) Vgl. hierzu die Kurve in Nr. 11, wo die Gültigkeitsgrenze des Gesetzes von *Dulong* und *Petit* eingetragen ist, sowie *Rudorf*, Das periodische System l. c.

und Arsensäure von gleichem Wassergehalt, ferner an den neutralen Sulfaten von Magnesium- und Zinkoxyd, Eisen- und Nickeloxydul. Umgekehrt führte also die Beobachtung des Isomorphismus dazu, gleiche chemische Zusammensetzung der miteinander krystallisierenden Körper vermuten zu lassen. Die Gewichtsmengen zweier sich gegenseitig in isomorphen Verbindungen ersetzender Elemente müssen daher im Verhältnis der Atomgewichte stehen.

Wenn auch das System der Atomgewichte von *Berzelius* noch nicht durchaus zuverlässig war, vor allem da er den von *Avogadro* eingeführten Unterschied zwischen Molekülen und Atomen nicht annahm und daher nicht die Dampfdichtebestimmung zur Ermittelung der Molekulargrösse von Verbindungen verwerten konnte, so zeichnet es sich doch vor allen vorhergehenden Versuchen durch weitaus grössere Genauigkeit sowohl in den Analysen selbst wie in der Auswahl der einzelnen Werte auf Grund allgemeinerer Kriterien aus. Die Verdienste von *Berzelius* um die chemische Wissenschaft liegen aber ausserdem noch auf einem anderen Gebiete, denn von ihm stammt auch die erste konsequent durchgeföhrte Theorie der chemischen Verbindungen, aufgebaut auf den Gegensatz der elektrochemischen Polarität

Nach der dualistischen Theorie von *Berzelius* besitzt jedes Elementaratom von vornherein einen positiven und einen negativen Pol, die Elektrizitätsmenge an beiden Polen ist jedoch im allgemeinen nicht gleich gross, sondern die meisten Substanzen erscheinen in höherem oder geringerem Grade unipolar, je nachdem die eine oder andere Polarität überwiegt. Ist der positive Pol stärker, so erscheint das Atom elektropositiv, im anderen Falle elektronegativ. Chemische Verbindungen entstehen, indem zwei entgegengesetzt elektrische Atome unter Ausgleich ihrer Elektrizitäten sich neben einander lagern. Auch die Verbindungen können noch unipolar erscheinen. So bildet der Sauerstoff mit den Metallen die positiv erscheinenden Basen, mit den Metalloiden die negativen Säuren, durch deren Vereinigung erst die elektrisch neutralen Salze entstehen, z. B.  $\text{Cu}^+ \text{O} + \text{SO}_3^- = \text{CuSO}_4$ . Es überwiegt also in den Basen der positive Charakter des Metalls, in den Säuren der negative des Sauerstoffs. Dementsprechend zerfällt auch wieder das Salz bei der Elektrolyse, also unter der Einwirkung des elektrischen Stromes, in Säure und Base.

Aber nicht nur die qualitativen, sondern auch die quantitativen elektrischen Verhältnisse sind von Bedeutung für das Zustandekommen einer Verbindung. So vermag z. B. der für gewöhnlich elektronegative Schwefel leichter mit dem Sauerstoff zusammen-

zutreten als das elektropositive Blei, weil der positive Pol des Schwefels mehr negative Elektrizität zu neutralisieren vermag als der des Bleies. Es können demnach sämtliche Elemente mit Ausnahme des stets elektonegativen Sauerstoffes bald positiv, bald negativ auftreten. Das Gleiche gilt auch für das Wasser, das z. B. in dem Hydrate des Kupferoxydes den negativen, in dem der Schwefelsäure den positiven Bestandteil bildet:  $\text{Cu}^+ \text{O} + \text{H}_2\bar{\text{O}}$ ,  $\text{S}\bar{\text{O}}_3 + \text{H}_2\text{O}^+$ .

Es ist daher möglich, mit dem Sauerstoff beginnend alle chemischen Grundstoffe derart in eine „Spannungsreihe“ einzuordnen, dass jedes Element sich gegen die vorhergehenden Glieder positiv, gegen die nachfolgenden negativ verhält.

Aber so stattlich und auf den ersten Blick bestechend auch das Gebäude war, das *Berzelius* errichtet hatte, sein System war doch nicht ohne Fehler. Die vornehmlich auf dem Boden der unorganischen Chemie erstandene dualistische Auffassung der chemischen Verbindungen konnte nicht mehr genügen, als beim eingehenderen Studium der Substanzen der organischen Chemie die ersten Fälle der Isomerie und die nicht elektrolysierten Körper aufgefunden wurden.

**8. Entwicklung der organischen Chemie.** Eine Folgerung der Auffassung, dass die Säuren die Oxyde der Metalloide darstellen, war gewesen, dass der Hauptbestandteil der Säuren der Sauerstoff sein müsse. Diese Anschauung wurde erschüttert, als es *Davy*<sup>23)</sup> gelang die elementare Natur des Chlors nachzuweisen und damit in der Salzsäure die erste sauerstofffreie Säure kennen zu lehren. Sie musste vollends aufgegeben werden, als *Liebig*<sup>24)</sup> an den mehrbasischen Säuren vornehmlich der organischen Chemie zeigte, dass durchaus nicht, wie es die Theorie von *Berzelius* verlangte, stets auf einen Teil Säureanhydrid nur ein Teil Base zur Absättigung erforderlich war. *Liebig* fasste daher die Säuren richtig als Wasserstoffverbindungen auf, deren typische Wasserstoffatome durch Metalle ersetztbar sind und so die Salze bilden.

Aber auch als sich jetzt das Hauptinteresse der organischen Chemie zuzuwenden begann, blieb die dualistische Auffassung zunächst noch bestehen. Auch die älteren Anschauungen über die Zusammensetzung der organischen Substanzen waren rein dualistisch. In den klassischen Untersuchungen von *Gay-Lussac*<sup>25)</sup> über das Cyan

23) London Phil. Trans. 1810, p. 231; 1811, p. 1.

24) Ann. d. Chem. u. Pharm. 26 (1838), p. 113.

25) Ann. de chimie 95 (1815), p. 136.

(CN)<sub>2</sub>, von *Liebig* und *Wöhler*<sup>26)</sup> über das Benzoyl (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O) und von *Bunsen*<sup>27)</sup> über das Kakodyl hatte sich ergeben, dass in den organischen Verbindungen gewisse Radikale, die durch Zusammentreten mehrerer Elementaratome entstanden waren, durchaus dieselbe Rolle spielten, wie die Elementaratome selbst in den Körpern der anorganischen Chemie. Man fasste demgemäß die organischen Verbindungen in derselben Weise wie die anorganischen, also dualistisch auf.

Schwieriger war es, die Thatsachen der *Isomerie* im Rahmen der alten Auffassung zu erklären. Der erste Fall dieser Art bot sich dar, als *Liebig*<sup>28)</sup> bei der Analyse des knallsauren Silbers genau die gleichen Zahlen erhielt, wie sie *Wöhler* kurz vorher bei der Untersuchung des entsprechenden cyansauren Salzes erhalten hatte. Damit waren zwei Substanzen gefunden, die bei gleicher prozentischer Zusammensetzung durchaus verschiedene Eigenschaften besassen. Bald darauf isolierte *Faraday*<sup>29)</sup> bei der Destillation des Steinkohlenteeres das Butylen, welches bei gleichem Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff wie das Äthylen sich doch von diesem in seinem Verhalten wesentlich unterschied. *Wöhler*<sup>30)</sup> endlich beobachtete im Jahre 1828 die Umlagerung des cyansauren Ammoniums in den isomeren Harnstoff, jene folgenschwere Entdeckung, bei der zum ersten Male die Darstellung eines spezifischen Stoffwechselproduktes des lebenden Organismus auf rein chemischem synthetischen Wege gelungen war. Auf Grund dieser Thatsachen schloss *Berzelius* selbst als erster auf eine verschiedene Anordnung der Atome im Molekül und unterschied zwischen den beiden besonderen Arten der Isomerie, der Metamerie und Polymerie, die er ganz im heutigen Sinne der Worte definierte. Danach sind *metamer* solche Körper, die bei gleicher Art und Anzahl der zusammensetzenden Atome nur durch ihre Lagerung verschieden sind, *polymer* die, welche die Atome zwar im gleichen Verhältnis aufweisen, aber verschiedenes Molekulargewicht besitzen.

Durch alle diese Beobachtungen, die sich durch die Theorie von *Berzelius* schwer erklären liessen, wurde die dualistische Auffassung stark erschüttert, sie erhielt den Todesstoss, als es *Dumas*<sup>31)</sup> gelang, durch die Einwirkung von Chlor auf die Essigsäure in letzterer ein Wasserstoffatom durch Chlor zu ersetzen, also ein typisch elektro-

26) Ann. d. Pharm. 3 (1832), p. 249.

27) Ann. d. Chem. u. Pharm. 31 (1839), p. 175 ff.

28) Ann. chim. phys. (2) 24 (1823), p. 264.

29) Phil. Trans. 1825; Ann. of philos. 11 (1825), p. 44, 95.

30) Pogg. Ann. 12 (1828), p. 253.

31) Ann. chim. phys. (2) 73 (1839). p. 73.

positives Atom durch ein solches elektronegativer Natur zu substituieren, ohne dass der Gesamtcharakter der Substanz wesentlich geändert wurde. Auf Grund dieser Erscheinung musste die einseitig dualistische Anschauung von *Berzelius* definitiv der allerdings nicht minder einseitigen unitären Betrachtungsweise weichen. Jede Verbindung bildet danach ein in sich geschlossenes Ganze. Das Verhalten eines Körpers ist gegeben durch Zahl und Lagerung der Atome und hängt nur unwesentlich von der chemischen Natur der Substituenten ab.

Zur Klassifizierung der organischen Verbindungen schuf *Gerhardt*<sup>32)</sup> die rein formale Typentheorie, wonach sich sämtliche Körper gewissen Typen unterordnen lassen. Es wurden folgende typische Verbindungen verwandt: Wasserstoff H—H zur Erklärung der Kohlenwasserstoffe, H—Cl für die organischen Halogenide, H<sub>2</sub>O für Alkohole, Äther und Säuren, NH<sub>3</sub> für Amine u. s. w. Die Typenlehre war nichts weiter als eine zweckmässige *Gruppierung* der organischen Verbindungen, eine *Erklärung* war erst ermöglicht durch die Aufstellung der Lehre von der *Valenz* oder *Wertigkeit* der chemischen Elemente durch *Frankland*.

**9. Valenztheorie und Strukturchemie.** Durch den Vergleich der von ihm entdeckten metallorganischen Verbindungen, d. h. der Substanzen, welche organische Reste mit Metall verbunden enthalten, mit Körpern der anorganischen Chemie wurde *Frankland*<sup>33)</sup> zu dem Schlusse geführt, dass jedes Elementaratom durch die Fähigkeit ausgezeichnet sei, sich stets mit einer ganz bestimmten Anzahl anderer Elementaratome oder Reste zu verbinden. Die Valenzlehre stellt sich somit als Erklärung des Gesetzes der multipeln Proportionen dar. Dass z. B. bei den Derivaten des Stickstoffes, Phosphors, Arsens und Antimons die Anzahl der mit dem betreffenden Grundstoff verbundenen Atome in der Regel 3 oder 5 beträgt, ist auf eine Fundamenteigenschaft dieser Elementaratome, ihr *Sättigungsvermögen* (Valenz, Wertigkeit, Atomigkeit) zurückzuführen.

Allgemeine Anerkennung fand jedoch die Lehre *Frankland's* erst, als *Kekulé*<sup>34)</sup> in seiner denkwürdigen Abhandlung „Über die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und die chemische Natur des Kohlenstoffs“ zuerst aus der Valenztheorie die

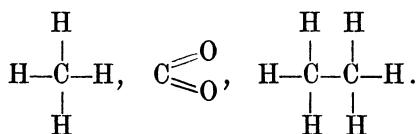
32) Ann. chim. phys. (3) 37 (1851), p. 331; *Traité de chimie organique*, 4, Paris 1856.

33) Ann. d. Chemie 85 (1858), p. 329.

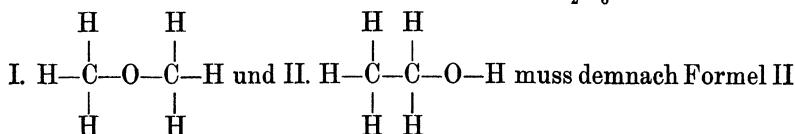
34) Ebenda 106 (1858), p. 129.

Konsequenzen für die organische Chemie zog und aus der Zusammensetzung der einfachsten organischen Substanzen die Vierwertigkeit des Kohlenstoffes folgerte. „Betrachtet man die einfachsten Verbindungen dieses Elementes  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  und  $\text{CNH}$ , so fällt es auf, dass die Menge Kohlenstoff, welche die Chemiker als geringst mögliche, als Atom erkannt haben, stets vier Atome eines ein- oder zwei eines zweiatomigen Elementes bindet, dass allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen Elemente gleich vier ist. Dies führt zu der Ansicht, dass der Kohlenstoff vieratomig ist.“ Indem Kekulé ferner die Annahme machte, dass auch mehrere Kohlenstoffatome mit einander in direkte Bindung treten können, war der Grund zur Strukturchemie gelegt.

Stellt man die einfache Bindung zweier Valenzen durch einen Strich, die sogenannte „doppelte Bindung“, wie sie z. B. zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff angenommen wurde, durch einen doppelten Strich dar, so gelangt man beispielsweise für das Methan  $\text{CH}_4$ , die Kohlensäure  $\text{CO}_2$  und das Äthan  $\text{C}_2\text{H}_6$  zu folgenden Konstitutionsformeln:



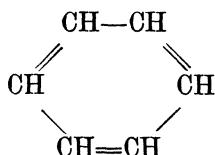
Die Isomerie zwischen z. B. Methyläther und Äthylalkohol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) findet folgendermassen ihren Ausdruck: Da im Äthylalkohol bei der Einwirkung von Salzsäure ein Chlorid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  entsteht, bei dem mithin eine OH-Gruppe durch Cl ersetzt ist, muss von vornherein ein Sauerstoffatom mit einem Wasserstoffatom in direkter Bindung gestanden haben. Von den bei Vierwertigkeit des Kohlenstoffes, Zweiwertigkeit des Sauerstoffes und Einwertigkeit des Wasserstoffes möglichen beiden Strukturformeln für eine Substanz  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ :



dem Alkohol, Formel I dem Äther zukommen, womit in der That sämtliche Reaktionen der beiden Isomeren durchaus übereinstimmen.

Die Frage nach der Anzahl der möglichen Isomeren hat gelegentlich eine weitergehende mathematische Behandlung erfahren. Vgl. hierzu den folgenden Beitrag von E. Study in Nr. 46.

Die Valenzlehre feierte ihre grössten Triumphe auf dem Gebiete der organischen Chemie, zumal nachdem *Kekulé* auch die aromatischen Verbindungen auf Grund seiner Benzolformel



zu erklären gewusst hatte. Dagegen war ihre Anwendbarkeit auf anorganischem Gebiete nur beschränkt, und zwar aus folgendem Grunde: die aus der rein formalen, unitären Typentheorie *Gerhardt's* hervorgegangene Lehre von der Wertigkeit der Elemente berücksichtigte nicht die elektrochemischen, qualitativen Verhältnisse, die ja gerade in der anorganischen Chemie die Hauptrolle spielen. Trotzdem sind diese Beziehungen auch für die Valenz von grosser Bedeutung. So kann der Stickstoff nur drei Atome des elektropositiven Wasserstoffes im Ammoniak  $\text{NH}_3$  binden, während er im Salpetersäureanhydrid  $\text{N}_2\text{O}_5$  mit fünf Atomen des elektronegativen Sauerstoffes verbunden ist. Die Wertigkeit des Stickstoffes beträgt daher je nach den Umständen 3 oder 5, und gerade derartige Beobachtungen veranlassten den auch heute noch nicht vollständig beendigten Streit um das Problem, ob das Sättigungsvermögen eines Elementes konstant ist oder eine veränderliche Grösse darstellt.

*Kekulé* selbst fasste die Valenz als Fundamenteigenschaft der chemischen Grundstoffe, daher als konstant, als ebenso unveränderlich wie die übrigen Eigenschaften der Atome, z. B. die Atomgewichte, auf. Als massgebend für die Grösse der Atomigkeit betrachtete er nur die Verbindungen eines Elementes, welche in dampfförmigem Zustande beständig sind. So folgerte er aus dem Zerfall des Salmiaks in Ammoniak und Salzsäure,  $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$ , sowie der Spaltung des Phosphorpentachlorides in Trichlorid und Chlor,  $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ , Reaktionen, die bei höherer Temperatur eintreten, dass die normale, konstante Wertigkeit des Stickstoffes und Phosphors drei betrage. Zur Deutung derjenigen Derivate, in denen die Elemente anscheinend eine höhere Valenz bethätigten, nahm er besondere von Molekül zu Molekül wirkende Kräfte an. Derartige Substanzen wurden als „Molekülverbindungen“ von den atomistischen unterschieden.

In dieser Form konnte sich die Theorie einer konstanten Wertigkeit nicht lange halten. Bald wurde das Phosphorpentafluorid bekannt, eine auch in Gasform beständige Substanz, in welcher der

Phosphor unzweifelhaft mit fünf Affinitäten fungiert. Ferner war es ja lange bekannt, dass sich der Stickstoff in den Oxyden  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  je nachdem als zwei-, drei-, vier- und fünfwertig erweist. Der Kohlenstoff betätigt im Kohlenoxyd  $\text{CO}$  zwei, im Kohlendioxyd  $\text{CO}_2$  vier Affinitäten. Alle diese Thatsachen führten zur Aufstellung der Lehre eines Wechsels der Valenz. Danach sollte dasselbe Atom bald mit der einen, bald mit einer anderen Wertigkeit auftreten. Die Verbindungen  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  z. B. finden leicht ihre Erklärung in der Annahme, dass der Kohlenstoff in dem ersten Derivate zwei-, im anderen Falle vierwertig ist.

Demgegenüber muss freilich betont werden<sup>35)</sup>, dass die Hypothese einer wechselnden Valenz in dieser Form überhaupt kein wissenschaftlicher Erklärungsversuch ist, sondern nichts weiter als eine blosse Umschreibung des Gesetzes der multipeln Proportionen. Von einer wirklichen Theorie kann erst die Rede sein, wenn man ausgeht von der Annahme eines konstanten maximalen Sättigungsvermögens und die Gründe aufsucht, weshalb in bestimmten Fällen das Maximum nicht erreicht ist. Als solche Gründe kommen in erster Linie die rein qualitativen, elektrochemischen Beziehungen in Betracht, und hier ist in der That der Punkt, an dem die lange vernachlässigte dualistische Theorie von *Berzelius* wieder einsetzen kann. Wirklich liegen aus der neuesten Zeit eine Reihe von Arbeiten vor, die auf Grund dieser Prinzipien die alte Lehre von der Wertigkeit der Elemente zu erneuern und erweitern suchen<sup>36)</sup>. Der Streit um konstante oder wechselnde Valenz ist eigentlich nur ein Streit um Worte, indem man mit dem Worte „Valenz“ zwei verschiedene Begriffe bezeichnet: 1) das Sättigungsvermögen, d. h. die grösste Anzahl von Atomen, die ein bestimmtes Atom zu binden vermag, die natürlich eine konstante Grösse ist; 2) den in einer Verbindung erreichten Substitutionswert, d. h. die Anzahl, die in einer Verbindung gerade eingetreten ist. Diese ist von äusseren Bedingungen (Temperatur, elektrochemischer Charakter u. s. w.) abhängig, mithin wechselnd.

Immerhin war aus den angeführten Gründen die Theorie einer wechselnden Valenz bei ihrer Einführung nicht imstande, ein genügendes Klassifizierungssystem auch für die anorganischen Verbindungen abzugeben. Man war infolgedessen auf einen andern Weg angewiesen. Ein solcher bot sich dar in dem periodischen System der Elemente.

35) F. W. Hinrichsen, Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre, Stuttgart 1902, p. 15.

36) S. z. B. Abegg, Ztschr. f. anorg. Chem. 39 (1904), p. 330; Hinrichsen, Ann. d. Chem. 336 (1904), p. 168.

**10. Das periodische System der Elemente<sup>37)</sup>.** Noch auf einem anderen Gebiete als dem der chemischen Verbindungen wurde die Autorität von *Berzelius* in der Folgezeit stark erschüttert; nämlich auf dem seiner Atomgewichtsbestimmungen. Schon im Jahre 1815 hatte *Prout*<sup>38)</sup> eine Hypothese aufgestellt, nach welcher die Atomgewichte aller Elemente ganze Zahlen darstellten und so Wasserstoff gleich 1 gesetzt, als Multipla dieses Wertes erschienen. Er schloss daraus, dass der Wasserstoff das schon von den Alten gesuchte Ur-element sei, durch dessen verschiedenartige Kondensation sich die übrigen Grundstoffe gebildet hätten. Der Streit um diese Hypothese führte zu einer grossen Reihe von Neubestimmungen der Verbindungsgewichte. Gegen die Annahme der *Prout'schen* Hypothese sprachen in erster Linie die Atomgewichtsbestimmungen von *Berzelius*, der beispielsweise für den Kohlenstoff den Wert 12,12 erhalten hatte. Es eregte daher nicht geringes Aufsehen, als *Liebig* und *Redtenbacher*<sup>39)</sup> für dieses Element nachwiesen, dass die Analyse von *Berzelius* gewisse Fehlerquellen enthielt und der wahre Wert des Verbindungsgewichtes genau 12,00 betrüge. Diese Zahl wurde sodann durch die folgenden Bestimmungen von *Erdmann* und *Marchand*<sup>40)</sup> sowie von *Dumas* und *Stas*<sup>41)</sup> bestätigt. Man brachte daher auch den übrigen Zahlen von *Berzelius* grosses Misstrauen entgegen, wie sich aber bald zeigte, durchaus zu unrecht, denn weitere Fehler waren in seinen Messungen nicht nachzuweisen. Die *Prout'sche* Hypothese musste daher wieder fallen gelassen werden, zumal nachdem *Stas*<sup>42)</sup> in seinen klassischen Untersuchungen über die Verbindungsgewichte der wichtigsten Elemente gezeigt hatte, dass die Annahme von ganzen Zahlen für die Atomgewichte keineswegs allgemein statthaft sei. Immerhin ist die Annäherung an ganze Zahlen bei einer Reihe von Elementen doch so gross, dass sie kaum auf Zufall beruhen kann. Vgl. hierzu den Beitrag von *E. Study* in Nr. 45.

Trotzdem finden wir, nachdem einmal in der *Prout'schen* Hypothese das Problem der relativen Beziehungen von Atomgewichten gegeben war, zahlreiche Versuche, die dahin zielten, genetische Zu-

37) *G. Rudorf*, Das periodische System, deutsch von *H. Riesenfeld*, Hamburg u. Leipzig 1904.

38) Ann. of philos. 6 (1815), p. 321; 7 (1816), p. 111.

39) Ann. d. Chemie 38 (1841), p. 113; Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. 22 (1843), p. 73.

40) Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. 22 (1843), p. 73.

41) Ann. d. Chemie 38 (1841), p. 141.

42) *Stas*, Oeuvres complètes, 3 Bände, Brüssel 1894.

sammenhänge zwischen den Elementen der anorganischen Chemie aufzufinden. So zeigte, um nur ein Beispiel anzuführen, Döbereiner<sup>43)</sup> im Jahre 1829 in Fortsetzung früherer Studien, dass es gewisse „Triaden“ von Grundstoffen giebt, deren charakteristisches Merkmal darin bestehe, dass die Eigenschaften des mittleren Elementes, z. B. das Atomgewicht, das arithmetische Mittel zwischen den Eigenschaften der beiden endständigen Elemente bilde. Solche Triaden sind z. B. die Halogene Chlor, Brom und Jod, ferner die Alkalien Lithium, Natrium und Kalium, die Erdalkalien Calcium, Strontium und Baryum, endlich die Elemente Schwefel, Selen und Tellur. Nehmen wir beispielsweise die Alkalien mit den Atomgewichten Li = 7, Na = 23, K = 39, so ist  $\text{Na} = \frac{7 + 39}{2} = 23$ . Eine umfassende Gesetzmässigkeit wurde jedoch erst erkannt, als Lothar Meyer<sup>44)</sup> und Mendeleeff<sup>45)</sup> unabhängig voneinander und gleichzeitig das periodische System der Elemente in seiner auch heute noch gültigen Gestalt veröffentlichten.

Die Prinzipien, die dem periodischen System zu Grunde liegen, lassen sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen: Ordnet man die chemischen Elemente nach steigenden Atomgewichten, so findet periodisch nach Verlauf einer bestimmten Anzahl anderer Elemente eine Wiederholung der charakteristischen Eigenschaften des typischen Grundstoffes der betreffenden Gruppe statt. Mit anderen Worten: die Eigenschaften eines Elementes sind periodische Funktionen des Atomgewichtes.

Dies geht aus der folgenden Tabelle hervor, der zweiten, die Mendeleeff aufgestellt hat und die mit der gleichzeitigen Lothar Meyer's so gut wie identisch ist. Um die Analogien gewisser Grundstoffe nicht zu verwischen, war es erforderlich, an einigen Stellen des Systemes Lücken zu lassen, die möglicherweise durch später zu entdeckende Elemente ausgefüllt werden konnten. Solche Lücken befinden sich z. B. hinter Bor, Aluminium und Silicium.

Mendeleeff wagte es daraufhin, neue Elemente Ekabor (Eb), Ekaaluminium (Ea) und Eksilicium (Es) vorauszusagen, deren Eigenschaften er aus ihrer Stellung im System bis in Einzelheiten erschloss. In der That stimmten die bald darauf entdeckten neuen

43) Ann. d. Phys. u. Chem. 15 (1829), p. 301.

44) Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie, 1. Aufl. Breslau 1864, p. 135—139; Ann. d. Chem. u. Pharm., 7. Suppl. 1870, p. 354—364; Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 68.

45) Mendeleeff, Ann. d. Chem. u. Pharm., 8. Suppl. 1871, p. 133—229; Ostwald's Klassiker Nr. 68.

Elemente *Scandium* (aufgefunden von *Nilson*<sup>46)</sup> 1879) mit dem *Ekabor*, *Gallium* (entdeckt 1875 von *Lecoq de Boisbaudran*<sup>47)</sup> mit *Ekaaluminium*, endlich *Germanium* (entdeckt 1886 von *Winkler*<sup>48)</sup> mit *Ekasilicium*

Reihe	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI	Gruppe VII	Gruppe VIII
	— R <sub>2</sub> O	— RO	— R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RH <sub>4</sub> RO <sub>2</sub>	RH <sub>3</sub> R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RH <sub>2</sub> RO <sub>3</sub>	RH R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	— RO <sub>4</sub>
1.	H							
2.	Li	Be	B	C	N	O	Fl	
3.	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
4.	K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni
5.	Cu	Zn	—	—	As	Se	Br	
6.	Rb	Sr	Yt	Zr	Nb	Mo	—	Ru, Rh, Pd
7.	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	
8.	Cs	Ba	Di	Ce	—	—	—	
9.	—	—	—	—	—	—	—	
10.	—	—	Er	La	Ta	W	—	
11.	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	Os Ir Pt
12.	—	—	—	Th	—	Ur	—	

licium in überraschender Weise überein. Als Beispiel seien die Voraussagen von *Mendeleeff* für das Germanium und die gefundenen Werte für dieses Element zusammengestellt.

## Ekasilicium:

Atomgewicht 72  
Spez. Gewicht 5,5

## Germanium:

Atomgewicht 72,3  
Spez. Gewicht 5,469

## vorhergesagt:

## aufgefunden:

Atomvolumen	13	Atomvolumen	13,2
Zusammensetzung d. Oxydes	EsO <sub>3</sub>	Zus. d. Oxydes	GeO <sub>2</sub>
Spez. Gewicht	4,7	Spez. Gew.	4,703
Chlorid	EsCl <sub>4</sub>	Chlorid	GeCl <sub>4</sub>
flüssig, Siedep. wohl unter	100°	flüssig, Siedep.	86°
Dichte des Chlorids	1,9	Dichte	1,9
Fluorid	EsFl <sub>4</sub>	Fluorid	GeFl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O
nicht gasförmig		weisse feste Masse	
Äthylverbindung	EsAe <sub>4</sub>	Äthylverbindung	Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>
Siedepunkt	160°	Siedepunkt	160°
Spez. Gewicht	0,96	Spez. Gew. etwas unter dem des Wassers	

46) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12 (1879), p. 554.

47) Paris C. R. 81 (1875), p. 493.

48) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19 (1886), p. 210.

Waren so einerseits die Lücken im ursprünglichen System berechtigt, so mussten andererseits, ebenfalls um natürliche Gruppen nicht auseinanderzureissen, manche alte Atomgewichte verdoppelt bzw. halbiert werden. So bot also die Stellung eines Elementes im periodischen System ein neues sehr wesentliches Kriterium für die wahre Grösse des relativen Atomgewichtes eines Grundstoffs dar. Ferner war dadurch die Anregung gegeben, einzelne Elemente, die nicht in das System hineinpassten, auf die Verbindungsgewichte hin von neuem zu untersuchen. So hatte nach den früheren Bestimmungen das Tellur, dessen Zugehörigkeit zum Schwefel und Selen wohl kaum fraglich ist, ein höheres Atomgewicht als das Jod, das wegen seiner Analogie zum Chlor und Brom unzweifelhaft hinter das Tellur gehört. Infolgedessen sind in neuerer Zeit eine grosse Anzahl von Neubestimmungen der Atomgewichte gerade dieser beiden Grundstoffe ausgeführt worden, allerdings bisher, ohne zu dem gewünschten Ziele geführt zu haben. Die letzten Werte  $\text{Te} = 127,6$  und  $\text{J} = 126,97$  rechtfertigen nicht die Umstellung der beiden Elemente im System. Hier liegt also ein schwacher Punkt der Anordnung der Grundstoffe nach ihren Verbindungsgewichten vor. Daraus scheint hervorzugehen, dass das periodische System zum mindesten in seiner heutigen Fassung noch kein streng gültiges Naturgesetz, sondern nur eine annähernde Regelmässigkeit darstellt. Immerhin weisen in weitaus den meisten Fällen die Eigenschaften der Elemente durchaus regelmässige Beziehungen zu ihrer Stellung im Systeme auf.

**11. Abhängigkeit der Eigenschaften von Elementen von ihrer Stellung im periodischen System.** Die deutlichste Abhängigkeit einer Eigenschaft vom Atomgewicht zeigt sich, wie schon aus der vorher mitgeteilten Tabelle *Mendelejeff's* hervorgeht, bei der Valenz. Wählen wir, wie früher betont, als Mass für die Wertigkeit das maximale Sättigungsvermögen, wie es sich von der vierten Gruppe an in der Valenz gegen Sauerstoff zeigt, so bemerken wir, dass die Wertigkeit von der ersten bis zur achten Gruppe kontinuierlich ansteigt, derart, dass die Gruppennummer gleichzeitig die Valenz gegen Sauerstoff angibt. Dagegen nimmt die Wertigkeit gegen Wasserstoff von der vierten Gruppe an stetig ab, so, dass die Summe der Wertigkeiten gegen elektropositive und elektronegative Elemente von der vierten Gruppe ab stets acht beträgt. Es wäre danach zu erwarten, dass in der letzten, der achtwertigen Familie, die Valenz ausser 8 auch 0 betragen müsste. In der That hat sich in neuester Zeit diese Lücke durch die Entdeckung der nullwertigen Elemente der Argonreihe durch

*Rayleigh* und *Ramsay*<sup>49)</sup> (1895) in befriedigender Weise ausfüllen lassen. Da ein näheres Eingehen auf diese Frage hier zu weit führen würde, sei auf die unten citierten Arbeiten verwiesen. Erwähnt sei nur noch, dass das Argon (Atomgewicht 40) vor dem Kalium (Atomgewicht 39) bei dieser Anordnung steht, somit hier ein Analogon zu der Unregelmässigkeit Tellur—Jod vorliegt.

Mit Einschluss der Edelgase der Argonreihe und des Radiums, das auch seinem Verbindungsgewichte nach als das nächst höhere Homologe des Baryums erscheint, stellt sich das periodische System der Elemente demnach heute in folgender Form dar:

	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1.	He 4	Li 7.03	Be 9.1	B 11	C 12.00	N 14.04	O 16.00	F 19	—
2.	Ne 20	Na 23.05	Mg 24.36	Al 27.10	Si 28.40	P 31.0	S 32.06	Cl 35.45	—
3.	A 39.9	K 39.15	Ca 40.1	Sc 44.1	Ti 48.1	V 51.2	Cr 52.1	Mu 55.0	Fe 55.9 Ni 58.7 Co 59.0
4.	—	Cu 63.6	Zn 65.4	Ga 70	Ge 72.5	As 75	Se 79.2	Br 79.96	—
5.	Kr 81.8	Rb 85.5	Sr 87.6	Y 89	Zr 90.6	Nb 94	Mo 96.0	—	Ru 101.7 Rh 103.0 Pd 106.5
6.	—	Ag 107.93	Cd 112.4	In 115	Sn 119.0	Sb 120.2	Te 127.6	J 126.97	—
7.	X 128	Cs 132.9	Ba 137.4	La 138.9	Ce 140.25	—	—	—	—
8.	—	—	—	Yb 173	—	—	—	—	—
9.	—	—	Au 197.2	Hg 200.0	Tl 204.1	Pb 206.9	Ta 183	W 184	Os 191 Ir 193 Pt 194.8
10.	—	—	Ra 225	—	Th 232.5	—	Bi 208.5	—	—
11.	—	—	—	—	—	—	U 238.5	—	—

Der stetige Übergang der einzelnen Familien ineinander zeigt sich noch deutlicher, wenn man sich mit *Lothar Meyer* die Grundstoffe auf einer um einen Cylinder beschriebenen Schraubenlinie aufgetragen denkt, wobei die achte Gruppe zwischen der siebenten und ersten liegt.

Die nahen Beziehungen nicht nur in den Vertikal-, sondern auch in den Horizontalreihen treten besonders in der stetigen Änderung des elektrochemischen Charakters der Elemente hervor. Die Positivität, die in den Alkalien am stärksten ausgeprägt ist, nimmt in den folgenden Vertikalreihen allmählich ab bis zum Kohlenstoff, der selbst elektrochemisch nahezu indifferent ist. Von hier aus nimmt die Negati-

49) Chem. News 71, 1895. S. *Hinrichsen*, Valenzlehre, p. 49 ff.

tivität zu bis zu den Halogenen. Zu betonen ist ferner, dass in den mit einem negativen Grundstoffe beginnenden Vertikalreihen die Negativität mit steigendem Atomgewicht ebenfalls abnimmt und in den letzten Gliedern mitunter sogar wieder der Positivität Platz macht. So zeigt in der Reihe des Stickstoffs das letzte Glied, das Wismuth, ausgesprochen metallischen Charakter. Besonders interessant ist die elektrochemische Indifferenz des Kohlenstoffes. Denn sie giebt erstens eine Erklärung für die gleichmässige Bindefähigkeit für positive und negative Elemente (Substitution), andererseits für das grosse Selbstverkettungsvermögen, das wieder die Sonderstellung gerade dieses Elementes in der organischen Chemie bedingt.

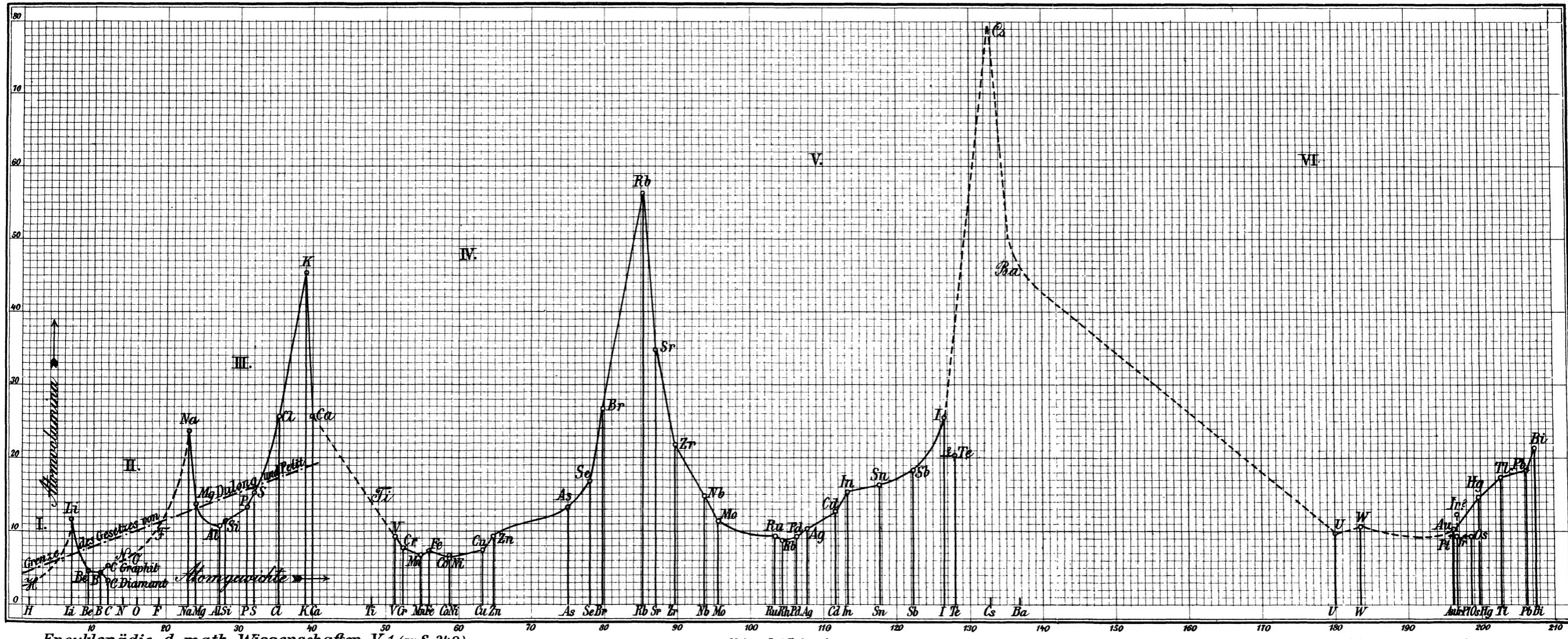
Von anderen Eigenschaften, die besonders auffällig die Periodizität zeigen, wie sie sich in dem System von *Lothar Meyer* zu erkennen giebt, sei nur noch die Dichte bezw. das damit in naher Beziehung stehende Atomvolumen genannt. In der beifolgenden Kurve (*Lothar Meyer* 1870) sind als Ordinaten die Atomvolumina<sup>50)</sup> (Atomgewichte : spezifische Gewichte)  $A/D$ , als Abscissen die Atomgewichte selbst aufgetragen. Analoge Elemente finden sich stets an korrespondierenden Stellen der einzelnen Kurvenabschnitte, teils, wie Li, Na, K bezw. K, Rb, Cs annähernd auf einer Geraden.

Trotzdem das periodische System der chemischen Elemente in seiner heutigen Form sicherlich noch nicht vollkommen ist, liegen doch schon eine Reihe von Versuchen vor, die darin ausgesprochenen Gesetzmässigkeiten in eine mathematische Formel zusammenzufassen. Am aussichtsreichsten scheint die Behandlung dieses Problemes durch *Rydberg*<sup>51)</sup> in Angriff genommen zu sein, der die Abhängigkeit mehrerer physikalischer Eigenschaften von der Grösse des Atomgewichtes studierte und periodisch verlaufende Kurven erhielt.

**12. Weitere Entwicklung der chemischen Atomistik.** Eine Erweiterung der Strukturchemie erwies sich als erforderlich, als auf dem Gebiete der organischen Chemie neue Isomerieerscheinungen bekannt wurden, welche sich im Rahmen der alten Anschauung nicht mehr erklären liessen. Es handelte sich hierbei um eine spezielle Art der physikalischen Isomerie, das Auftreten optischer Antipoden bei

50) Die Regelmässigkeiten werden noch deutlicher, wenn man anstatt des Atomvolumens das Äquivalentvolumen, d. h. Atomvolumen geteilt durch Maximalwertigkeit, benutzt. Vgl. *W. Borchers*, „Äquivalentvolumen und Atomgewicht“, Halle 1904.

51) *Bihang till k. Svenska Vet. Akad. Handl.* 12 (1885), p. 31. S. *Rudorf*, *Period. System*, p. 97.





optisch aktiven Verbindungen. Sie fanden ihre Deutung in der unabhängig von einander durch *Le Bel*<sup>52)</sup> und *van't Hoff*<sup>53)</sup> aufgestellten Stereochemie, d. h. in der Hypothese der räumlichen Konfiguration des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, welches mit vier verschiedenen Atomen oder Radikalen verknüpft ist. Auch bei anorganischen Verbindungen, also bei anderen Elementen als dem Kohlenstoff, sind in neuester Zeit Fälle von Asymmetrie und optischer Aktivität beobachtet worden. Vgl. dazu das folgende Kapitel von *Mamlock*.

Ein weiterer wesentlicher Fortschritt lag in der Übertragung der *Avogadro'schen* Hypothese auf Lösungen. Nach *van't Hoff*<sup>54)</sup> verhalten sich gelöste Körper wie gasförmige. Die Gasgesetze behalten ihre Gültigkeit, wenn man an Stelle des Gasdruckes den osmotischen Druck der gelösten Substanz setzt. Der osmotische Druck, die Ursache der Diffusion gelöster Körper, kann gemessen werden, wenn man durch eine „halbdurchlässige“ Wand Lösung und Lösungsmittel trennt. Die semipermeable Membran gestattet wohl dem Lösungsmittel, nicht aber der gelösten Verbindung den Durchgang, letztere übt infolgedessen einen Druck auf die Wand aus, der nach *Pfeffer*<sup>55)</sup> direkt messbar ist. Überträgt man die Hypothese *Avogadro's* auf Lösungen, so gelangt man zu dem Satze: Isotonische Lösungen, d. h. Lösungen von gleichem osmotischem Druck, enthalten im gleichen Volum die gleiche Anzahl kleinstter Teilchen. Daraus folgt: Äquimolekulare Lösungen, d. h. solche, bei denen die Gewichtsmengen der gelösten Substanzen im Verhältnis ihrer Molekulargewichte stehen, sind isotonisch. Man kann also aus dem osmotischen Druck einer Lösung, bezw. aus der damit proportionalen Dampfspannungsverminderung, gemessen durch Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunkterhöhung, einen Schluss auf die Molekulargrösse ziehen. Während man also früher bei den Dampfdichtebestimmungen nur auf *vergasbare* Substanzen angewiesen war, kann man jetzt das Molekulargewicht jeder *löslichen* Verbindung ermitteln.

Die anormalen Werte der Gefrierpunktserniedrigung bei anorganischen Salzen, Säuren und Basen führten im Verein mit den bei dem Studium der Elektrolyse gemachten Erfahrungen zur Aufstellung

52) Bull. de la soc. chim. (2) 22 (1874), p. 337.

53) La chimie dans l'espace, 1875; deutsch von *Herrmann* 1877, 2. Aufl. 1894, Braunschweig.

54) Vorlesungen über physikalische und theoretische Chemie, Braunschweig, 3 Bände, 1898/1900; Über die Theorie der Lösungen, Stuttgart 1900.

55) Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877.

der Theorie der elektrolytischen Dissoziation durch *Arrhenius*<sup>56)</sup> (1887), von welcher ebenfalls in einem folgenden Kapitel ausführlicher die Rede sein wird. Die Einführung des Begriffes der in wässerigen Lösungen enthaltenen freien Ionen drohte anfänglich mit der Atomhypothese nicht recht vereinbar zu sein. Auch diese Schwierigkeit wurde jedoch behoben, als in neuerer Zeit der Begriff des Elektrons in die Physik eingeführt wurde.

Nach dem *Faraday'schen*<sup>57)</sup> Gesetze scheidet derselbe elektrische Strom in Elektrolyten stets äquivalente Mengen ab. *Faraday* selbst folgerte daraus, dass äquivalente Mengen stets mit ein und derselben Elektrizitätsmenge (96 540 Coulomb pro Grammäquivalent) verbunden seien. Die atomistische Auffassung dieses Elementarquantums der Elektrizität durch *H. A. Lorentz*<sup>58)</sup> und *Helmholtz*<sup>59)</sup> führte zu dem heutigen Begriffe des Elektrons als elektrischen Atomes. Die Ionen in wässriger Lösung stellen sich demnach dar gewissermassen als gesättigte Verbindungen von Atom und Elektron. Der verschiedene Grad der Positivität bzw. Negativität ist nicht bedingt durch eine verschiedene Grösse der Ladung, sondern durch die verschiedene Festigkeit, mit der das Elektron von dem Atom gebunden wird, von der Haftintensität, der Elektroaffinität. Da diese Eigenschaft für die anorganischen Verbindungen wesentlich ist, suchten in neuester Zeit *Abegg* und *Bodländer*<sup>60)</sup> auf diesem Prinzip eine neue Klassifikation der unorganischen Verbindungen zu begründen. In der That gelang es ihnen, hierbei eine Reihe gesetzmässiger Beziehungen aufzufinden.

13<sup>61)</sup>. Die absolute Grösse der Atome<sup>62)</sup>. Wenn auch bei den weitaus meisten physikalischen und chemischen Messungen die absoluten Dimensionen der Moleküle und Atome nicht in Betracht kommen, so hat es doch nicht an Spekulationen gefehlt, welche bezweckten, Anhaltspunkte auch für die absoluten Grössen und Dimensionen der Moleküle und Atome zu liefern. Die erste darauf hinzielende Be-

56) Zeitschr. f. physikal. Chemie 1 (1887), p. 631.

57) Ostwald's Klassiker Nr. 81, 86, 87, Leipzig.

58) Vgl. *G. C. Schmidt*, Die Kathodenstrahlen, Braunschweig 1904; *H. A. Lorentz*, Sichtbare u. unsichtbare Bewegungen, Braunschweig 1902.

59) J. chem. Soc. June 1881; Vorträge u. Reden 2, p. 275.

60) Zeitschr. f. anorg. Chem. 20 (1899), p. 453.

61) Diese Nr. ist von Hrn. *L. Boltzmann* gütigst durchgesehen und wesentlich vervollständigt worden.

62) *Nernst*, Theoretische Chemie, 2. Aufl. 1898, p. 390; *J. Traube*, Grundriss d. physikal. Chemie, Stuttgart 1904, p. 96; *Maxwell*, Scientific papers 2, p. 460, Art. „Atom“.

rechnung stammt wohl aus dem Jahre 1805 von *Young*<sup>63)</sup>. Dieser fand für den Durchmesser  $d$  der Wirkungssphäre der Molekularkräfte den Wert  $3H/K$ , wobei  $K$  und  $H$  die beiden Konstanten der Laplaceschen Kapillartheorie sind, von denen die erste der von der Krümmung unabhängige Teil des Kapillardruckes ist. Durch die letztere ist der der Krümmung proportionale Anteil dieses Druckes charakterisiert. Indem *Young*  $H$  aus der Steighöhe des Wassers in Kapillarröhren berechnet,  $K$  aber ohne Angabe des Grundes für Wasser auf 23000 Atmosphären schätzt, findet er für Wasser  $d$  gleich dem 250millionten Teile eines englischen Zolls (d. i. etwa  $10^{-8}$  cm).  $K$  kann aus der Verdampfungswärme des Wassers<sup>64)</sup> oder aus der Konstanten  $a$  der van der Waals'schen Formel<sup>65)</sup> berechnet oder schätzungsweise gleich der Zerreissungsfestigkeit fester Substanzen gesetzt werden<sup>66)</sup>.

Mittelst der Annahmen, dass die Moleküle im flüssigen Wasser sich berühren und dass die Kondensation des Wasserdampfes beginnt, sobald der Abstand der Mittelpunkte zweier Nachbarmoleküle gleich ihrer Wirkungssphäre wird, wovon die letztere Annahme unseren heutigen Anschauungen wohl nicht mehr entspricht, findet *Young* dann für den Abstand der Mittelpunkte zweier Nachbarmoleküle flüssigen Wassers den 100000millionten Teil eines englischen Zolls (d. i.  $2,5 \cdot 10^{-10}$  cm), welche Zahl zwar bei weitem zu klein ist, aber doch nicht gänzlich von der Größenordnung der jetzt angenommen abweicht.

Eine obere Grenze für den Durchmesser der Moleküle liess sich aus der Bestimmung der Schichtdicke dünner Häutchen ableiten. So fanden Reinold und Riicker<sup>67)</sup> durch Untersuchungen über den schwarzen Fleck von Seifenblasen den Durchmesser zu  $12 \times 10^{-7}$  cm, während Drude<sup>68)</sup> in gleicher Weise den Wert  $17 \times 10^{-7}$  cm erhielt.

Röntgen<sup>69)</sup> und unabhängig von ihm Rayleigh<sup>70)</sup> stellten Ölhäutchen auf Wasser dar, deren Dicke sie zu  $10,6 \times 10^{-8}$  bzw.  $5,6 \times 10^{-8}$  cm feststellten.

63) On the cohesion of fluids, London Phil. Trans. 1805; vgl. Rayleigh, Phil. Mag. 30 (1890), p. 474.

64) Dupré, Théorie mécanique de la chaleur 1869, p. 152.

65) van der Waals, Die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes, 2. Aufl., 1. Teil, 9. Kapitel (über  $a$  siehe 10. Kap.). Deutsche Ausgabe, 1. Aufl. Leipzig 1881.

66) Boltzmann, Wien. Ber 66, Juli 1872; Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 30 (1890), p. 473.

67) London Phil. Trans. 2 (1883), p. 645; Rep. Brit. Assoc. 1885, p. 986.

68) Ann. Phys. Chem. 43 (1891), p. 158.

69) Ann. Phys. Chem. 41 (1890), p. 321.

70) London Proc. Roy. Soc. 47 (1890), p. 364

In seiner Abhandlung über die Grösse der Moleküle<sup>71)</sup> hat dann Lord Kelvin diese ebenfalls durch Vergleichung der zur Vergrösserung der Wasseroberfläche und zur Verdampfung des Wassers erforderlichen Arbeit also wieder mit Hilfe der Kapillarkonstanten  $H$  und  $K$  (letztere aus der Verdampfungswärme geschätzt) gefunden<sup>71)</sup>.

Die erste genauere Messung der absoluten Grösse der Moleküle wurde von Loschmidt (1865)<sup>72)</sup> und später von Stoney (1868) mit Hilfe der kinetischen Gastheorie ausgeführt. Aus dieser folgt die

$$\text{Gleichung } L = \frac{1}{\pi \sqrt{2 n s^2}}, \text{ wobei } L \text{ die mittlere Weglänge eines Moleküls,}$$

$s$  dessen Durchmesser,  $n$  die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit bedeutet.  $L$  kann aus dem Reibungs-, Diffusions- und Wärmeleitungskoeffizienten nach Maxwell, Clausius, Stefan u. a. berechnet werden. Eine zweite Gleichung zwischen den beiden Grössen  $n$  und  $s$  erhält Loschmidt, indem er aus den Versuchen Kopp's über die Molekularvolumina siedender Flüssigkeiten einen Schluss auf das Volumen des von den Molekülen in der Volumeneinheit wirklich erfüllten Raumes zieht. Da letzterer gleich  $4\pi n s^3/3$  ist, so hat man jetzt zwei Gleichungen zwischen  $n$  und  $s$ , aus denen Loschmidt für Luft (Stickstoff) findet  $s = 10^{-7} \text{ cm}$ ,  $n = 10^{31}$  bezogen auf den ccm flüssigen Stickstoff.

Die zweite Gleichung zwischen  $n$  und  $s$  erhält Lord Kelvin<sup>73)</sup>, indem er Argon zu Grunde legt und annimmt, dass das Volumen des flüssigen Argons gleich dem Volumen  $q^3 s^3 n$  wäre, welches dessen Moleküle einnähme, wenn ihre Mittelpunkte in Würfeln von der Seitenlänge  $qs$  angeordnet wären. Unter  $q$  ist eine von der Einheit wenig verschiedene Zahl zu verstehen.  $L$  resp.  $ns^2$  wird dabei durch Schätzung des Koeffizienten der Diffusion in sich selbst berechnet. Es ergibt sich für flüssiges Argon pro  $\text{cm}^3$   $n = 8,9 \cdot 10^{19}$ , wenn  $q$  gleich eins gesetzt wird.

Die zweite Gleichung zwischen  $n$  und  $s$  erhält van der Waals aus seiner Theorie. In der van der Waals'schen Zustandsgleichung der Gase

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

bedeutet  $b$  das Vierfache des von den Molekülen eines Mols wirklich eingenommenen Volumens. Es ist also  $b = 16\pi n s^3/3$ . Zur Bestimmung

71) Nature, März 1870; Thomson and Tait, Treatise on natural philosophy appendix F, p. 499; Phil. Mag. (6) 4 (1902), p. 182.

72) Wien. Ber. 52 (1865), p. 395.

73) Kelvin, Phil. Mag. (6) 4 (1892), p. 197.

von  $b$  sind eine Reihe von Methoden anwendbar, z. B. die Messung der Abweichungen eines Gases von den Gasgesetzen. Am meisten experimentelle Bearbeitung hat die Bestimmung aus kritischem Druck  $\pi_0$  und kritischer Temperatur  $\vartheta_0$  erfahren:

$$b = \frac{1}{8} \cdot \frac{\vartheta_0}{273 \cdot \pi_0}.$$

*Van der Waals* findet für Luft  $s = 2,7 \cdot 10^{-8}$  cm.<sup>74)</sup>

Über Bestimmung der Grösse der Moleküle aus Betrachtungen über Gastheorie oder Kapillarität vergleiche ferner *Jäger*<sup>75)</sup>, *Mache*<sup>76)</sup>, *Müller-Erzbach*<sup>77)</sup>, *Galitzine*<sup>78)</sup>, *Wilson*<sup>79)</sup>.

Aus den alten *Volta*'schen Anschauungen über die Kontaktelktrizität folgerte Lord *Kelvin*<sup>80)</sup>, dass der Abstand zweier benachbarter Moleküle für Kupfer und Zink zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-9}$  cm liegen müsse.

Die Grösse der Moleküle wurde bestimmt unter Zuziehung der *Clausius-Mosotti*'schen Formel für die Dielektrizitätskonstante von *Franz Exner*<sup>81)</sup>, aus Betrachtungen über die elektromotorische Kraft sehr dünner Gasschichten auf Metallen von *H. Kohlrausch*<sup>82)</sup>, über kapillar-elektrische Versuche von *J. Bernstein*<sup>83)</sup>, durch Vergleich der Lösungswärme von Zuckerstaub und massivem Zucker von *Gerstmann*<sup>84)</sup>.

*Rayleigh*<sup>85)</sup> hat auf Grund seiner Theorie der blauen Farbe des Himmels aus der Beziehung zwischen Grösse der kleinsten in der Luft befindlichen Teilchen und deren Brechungsvermögen ebenfalls derartige Schlüsse gezogen. Aus den Beobachtungen von *Zettwuch*<sup>86)</sup>, *Majorana*<sup>87)</sup> u. a. lassen sich folgende Werte erhalten: Es beträgt das Gewicht eines Atomes Wasserstoff (flüssig):  $0,45 \times 10^{-24}$  g, Sauer-

74) Die Kontinuität etc., 2. Aufl., 1. Teil, p. 115.

75) Wien. Ber. 99, p. 679, 860; 100, p. 245, 493, 1122, 1233; 108 (1891), p. 54; Wien. Monatsh. 3, p. 235.

76) Wien. Ber. 111 (1902), p. 381.

77) Wien. Ber. 109 (1900), p. 9; Ann. Phys. Chem. 67 (1899), p. 899.

78) Ztschr. f. phys. Chemie 4 (1889), p. 417.

79) Chem. News 73 (1896), p. 63.

80) Lord *Kelvin*, Proc. Manchester literary and phil. soc., Januar 1862; Lord *Kelvin* and *Tait*, Treatise on natural philosophy, 2, App. F, 1895, p. 494.

81) Wien. Ber. 91 (1885), p. 850

82) Gött. Nachr. 25. Sept. 1872, p. 453.

83) Ann. Phys. 14 (1904), p. 172.

84) Verh. d. deutsch. phys. Ges. 28. Okt. 1899.

85) *Rayleigh*, Collected papers 1, p. 87.

86) Ricerche sul Bleu del Cielo, Dissertation Rom 1901; Phil. Mag. (4) 6 (1902), p. 199.

87) Phil. Mag. 1901; vgl. Lord *Kelvin* l. c.

stoff (flüssig)  $7,15 \times 10^{-24}$  g, Stickstoff  $6,29 \times 10^{-24}$  g, Gold:  $88,52 \times 10^{-24}$  g. Diese Größen stimmen mit den Berechnungen Lord Kelvin's vorzüglich überein.

Mit Hülfe einer elektrischen Methode gelangte Ridout<sup>88)</sup> auf nicht näher angegebenem Wege für den Durchmesser des Wasserstoffatoms zu dem gleichen Werte.

In jüngster Zeit endlich hat Planck<sup>89)</sup> aus der Theorie der elektromagnetischen Strahlung abgeleitet, dass die Masse einer Moleköl das  $1,62 \times 10^{-24}$ -fache der Masse des gr-Moleküles beträgt. Diese Ableitung mag noch Hypothetisches enthalten; sie ist aber bisher die einzige, die nicht nur die Größenordnung, sondern auch einen numerisch ziemlich exakten Wert zu liefern im Stande ist.

**14. Bedeutung der chemischen Atomistik in erkenntnistheoretischer und systematischer Beziehung.** In erkenntnistheoretischer Hinsicht sind gegen die Atomhypothese einige Einwände zu erheben. Zunächst ist die Annahme von über 70 Elementen dem monistischen Gefühl zuwider. Der alte Wunsch, sämtliche chemischen Grundstoffe auf ein einziges Urelement zu beziehen, ist wohl auch heute noch nach der Widerlegung der Prout'schen Hypothese durch Stas in jedem Chemiker lebendig. Dieses Problem erscheint in jüngster Zeit in neuem Lichte. Man nimmt vielfach an, dass die Elektronen, die Quelle der optischen und elektrischen Erscheinungen, gleichzeitig die lange gesuchte Urmaterie selbst darstellen.

Schwierig ist ferner die Vorstellung, warum die Materie nur bis zu einer bestimmten Grenze teilbar sein sollte. Auch wenn sich die angedeutete elektrische Auffassung der Materie bewähren sollte, würde damit das Problem doch nur auf das elektrische Gebiet hinausgeschoben, aber noch keineswegs gelöst sein.

Noch grösseren Schwierigkeiten begegnet man, wenn man sich überlegt, wie es möglich ist, dass in einer Verbindung durch die blosse Nebeneinanderlagerung der Atome deren Eigenschaften vollständig verschwinden und durchaus neuen Platz machen können. Zudem ist nicht recht zu verstehen, was denn überhaupt von einem Atome übrig bleibt, wenn man ihm seine Eigenschaften nimmt, da diese doch das einzige sind, woran wir ein Element erkennen und von anderen trennen können. Auf diese und ähnliche Überlegungen gestützt wird in neuerer Zeit vornehmlich von Ostwald<sup>90)</sup> versucht,

88) Nature 67 (1902), p. 45.

89) Ann. Phys. (4) 9 (1902), p. 629.

90) Grundlinien der anorg. Chemie, Leipzig 1900.

die Thatsachen der Chemie frei von der atomistischen Hypothese zu entwickeln.

Demgegenüber ist jedoch hervorzuheben, dass die atomistische Hypothese sich als Forschungsprinzip bisher stets bewährt hat, wir daher auch keinen Grund haben, vorläufig davon abzugehen. Nur müssen wir uns stets bewusst bleiben, dass wir nur ein Bild gebrauchen, nur eine Analogie mit den thatsächlichen Verhältnissen ausdrücken. Vor allem auf dem Gebiete der organischen Chemie dürfte vorderhand nicht daran zu denken sein, ohne Atomhypothese und ihre Konsequenzen, Valenzlehre und Stereochemie, auszukommen. Zudem muss man sich stets vor Augen halten, dass ja im Grunde genommen in jeder chemischen Formel, die wir benutzen, implicite die ganze Atomhypothese darinsteckt.

Sobald freilich irgend welche Thatsachen erkannt sind, welche mit unserer jetzigen Anschauung nicht vereinbar sind, müssen wir bereit sein, die Hypothese fallen zu lassen, jedoch scheint dazu die Zeit noch keineswegs gekommen. Denn bisher hat die atomistische Auffassung in staunenswerter Anpassungsfähigkeit noch sämtlichen Fortschritten der chemischen Wissenschaft zu folgen vermocht und sich in allen Fällen als denkbar einfachste, anschaulichste und brauchbarste Hypothese erwiesen.

## II. Stereochemie. Von L. Mamlock.

**15. Einleitung.** Als Stereochemie bezeichnet man die Lehre von der räumlichen Anordnung der Atome im Molekül.

Die Stereochemie stellt eine Entwickelungsstufe der chemischen Atomistik, speziell der Strukturchemie dar, die sich ihrerseits mit der wechselseitigen Verknüpfung der Molekularatome beschäftigt. Während die Strukturlehre sich in ihren Formeln damit begnügte, sämtliche Teile des Moleküls als in einer Ebene liegend anzunehmen, stellt die *Stereochemie das Molekül als ein dreidimensionales Gebilde dar*.

Ihren Ursprung verdankt die Stereochemie der Thatsache, dass die Strukturchemie sich ausser Stande erwies, gewisse Erscheinungen auf dem Gebiete der Isomerie zu erklären.

Unter *isomeren Körpern* versteht man solche, die bei vollkommen gleicher atomistischer Zusammensetzung verschieden sind in ihren Eigenschaften.

Eine Fülle von Isomeriefällen liess sich auf Grund der Strukturlehre durch die Annahme erklären, dass die einzelnen Atome oder Gruppen der betreffenden Verbindungen in verschiedener Reihenfolge

miteinander verknüpft sind, bis einzelne, allmählich zahlreicher werdende Fälle bekannt wurden, in denen die vorhandene Isomerie anderen Ursprungs sein musste, da zweifellos strukturidentische Gebilde vorlagen. Es handelt sich hierbei um die Erscheinung der *optischen Isomerie*. Pasteur<sup>91)</sup> hatte im Jahre 1848 gefunden, dass neben der schon bekannten Rechts-Weinsäure eine mit ihr isomere Säure, die Linkswäinsäure existiert, die mit ersterer in allen chemischen Punkten völlig übereinstimmt. Der einzige Unterschied bestand darin, dass ihre Lösungen die Ebene des polarisierten Lichtes nach entgegengesetzten Richtungen drehten und zwar ceteris paribus um den gleichen Betrag. Hand in Hand mit der entgegengesetzten Rotationsrichtung ging bei den Salzen dieser Säuren das Vorhandensein je einer *rechts-* resp. *linkshemiedrischen Krystallfläche*.

Pasteur erkannte nun, dass die optische Aktivität der Lösung und die mit ihr verbundene Hemiedrie der Krystalle auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen ist, nämlich auf eine *asymmetrische Gruppierung im Molekül*, denn nur ein asymmetrisches Gebilde kann die Polarisationsebene ablenken.

Die Möglichkeit einer asymmetrischen Anordnung im Molekül schien aber vom Standpunkte der Strukturchemie, die sich nur ebener Formelbilder bediente, unverständlich, da jedes ebene Gebilde eine Symmetrieebene besitzt.

Zur Erklärung molekularer Asymmetrie zog Pasteur<sup>92)</sup> selbst bereits die Möglichkeit einer *räumlichen Atomanordnung* in Betracht:

„Sind die Atome der Weinsäure nach den Windungen einer rechtsdrehenden Schraube angeordnet, oder befinden sie sich an den Ecken eines irregulären Tetraeders, oder bieten sie sonstige bestimmte asymmetrische Gruppierung dar? Wir müssen auf diese Frage die Antwort schuldig bleiben. Was aber keinem Zweifel unterliegen kann, ist, dass dort die Atome eine unsymmetrische Anordnung nach Art der keiner gegenseitigen Deckung fähigen Spiegelbilder besitzen. Ebenso sicher ist es, dass die Atome der linken Säure genau die entgegengesetzte dissymmetrische Anordnung haben.“

Einen ganz ähnlichen Fall von optischer Isomerie bei strukturell zweifellos identischen Verbindungen boten die von Wislicenus studierten

91) Ann. chim. phys. (3) 24 (1848), p. 442; Paris C. R. 26 (1848), p. 585; 27 (1848), p. 367, 401.

92) Leçons de chimie 1860, p. 25. Citiert nach van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume 1894, p. 9.

Milchsäuren. Die hier entdeckten Thatsachen veranlassten *Wislicenus*<sup>93)</sup> zu dem Satze:

„Wird einmal die Möglichkeit gleich zusammengesetzter, strukturidentischer, aber in ihren Eigenschaften etwas abweichender Moleküle zugegeben, so kann dieselbe nicht wohl anders als durch die Annahme erklärt werden, dass die Verschiedenheit ihren Grund nur in einer verschiedenartigen räumlichen Lagerung der in gleichbleibender Reihenfolge mit einander verbundenen Atome besitze (physikalische Isomerie).“

Im Jahre 1874 haben nun fast gleichzeitig *van't Hoff*<sup>94)</sup> und *Le Bel*<sup>95)</sup> durch Einführung *bestimmter räumlicher Vorstellungen* die Strukturchemie in eine Stereochemie (Chemie des Raumes) umgestaltet.

Beide Theorien stimmen, speziell bezüglich der Erklärung der optischen Aktivität durch molekulare Asymmetrie, mit einander überein. Auf die sonstigen Unterschiede wollen wir hier nicht näher eingehen, sondern uns im folgenden ausschliesslich mit *van't Hoff's* Theorie beschäftigen.

Die Betrachtungen über die räumliche Lagerung der Molekularatome haben ihren Ausgang genommen von den Verbindungen des Kohlenstoffs, zu denen z. B. auch Weinsäure und Milchsäure gehören. *Van't Hoff's* Theorie basiert nun auf dem *Kekule'schen* Satz von der Kohlenstoffquadrivalenz, d. h. der Annahme, dass das Kohlenstoffatom mit vier gesonderten Valenzkräften ausgestattet ist, von denen jede ein (einwertiges) Element oder Radikal zu binden vermag.

Auch bei anderen Elementen, dem Stickstoff, Schwefel, Selen, Zinn, ferner bei anorganischen Salzen (*Werner*) sind in neuerer Zeit stereochemische Betrachtungen mit grossem Erfolge angestellt worden.

Wahrscheinlich wird der der Chemie ferner Stehende den etwas groben und willkürlichen geometrischen Konstruktionen der Stereochemie einigen Zweifel entgegenbringen. Wenn man aber mit *H. Hertz*<sup>96)</sup> die Aufgabe der Naturwissenschaft dahin abgrenzt, dass sie lediglich Bilder des wirklichen Geschehens von solcher Art zu entwerfen hat, dass die denknötwendigen Folgen der Bilder stets wieder die Bilder der naturnötwendigen Folgen der abgebildeten Gegenstände sind, so wird man nicht umhin können, der Stereochemie einen hohen erkenntnistheoretischen Wert zuzusprechen (vgl. Nr. 14 des vor-

93) Liebig's Ann. d. Chem. 167 (1873), p. 343.

94) Voorstel tot uitbreidung der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte struktuurformules in de ruimte etc., 5 Sept. 1874.

95) Bull. soc. chim. (2) 22, p. 337, Novemb. 1874.

96) Prinzipien der Mechanik, Einleitung, p. 1.

hergehenden Kapitels). Der orientierende und heuristische Wert der Raumvorstellungen für die chemische Forschung ist längst über jeden Zweifel erhoben werden.

### A. Die Stereochemie des Kohlenstoffs.

#### a. Das asymmetrische Kohlenstoffatom.

**16. Das Kohlenstofftetraeder.** Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms C sind nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet, dessen Schwerpunkt das Kohlenstoffatom selbst einnimmt. Die vier mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen ( $R_1R_2R_3R_4$ ) befinden sich an den Ecken des Tetraeders (Fig. 1).

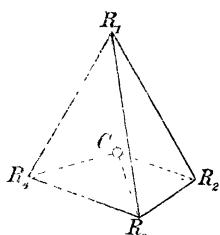


Fig. 1.

Fig. 1 shows a regular tetrahedron with its four vertices labeled  $R_1, R_2, R_3, R_4$ . The central point is labeled  $C$ , representing the carbon atom. Dashed lines indicate the hidden edges of the tetrahedron.

**17. Symmetrieebenen im Kohlenstofftetraeder.** Ein mit vier gleichen Gruppen behaftetes Kohlenstoffatom,  $C(R)_4$ , besitzt ebenso viele Symmetrieebenen wie das reguläre Tetraeder selbst. Deren Anzahl verringert sich jedoch, wenn die Gruppen  $R$  von einander verschieden werden. Bei einer Verbindung vom Typus  $CR_1R_2(R_3)_2$  (Fig. 2) ist noch eine einzige Symmetrieebene möglich, und zwar halbiert dieselbe die Kante  $R_3R_3$ , um auf ihr senkrecht stehend durch das Kohlenstoffatom C hindurchzugehen. Sind aber alle vier mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen verschieden, wie bei dem Typus  $CR_1R_2R_3R_4$ , so ist keine Symmetrieebene mehr vorhanden.

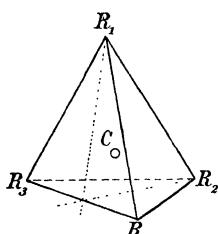


Fig. 2.

Fig. 2 shows a tetrahedron where three vertices are labeled  $R_1, R_2, R_3$  and the fourth vertex is unlabeled. The central point is labeled  $C$ . Dashed lines indicate hidden edges. This represents a chiral molecule where one carbon atom is bonded to three different groups and one group is bonded to two groups.

**18. Enantiomorphe Formen.** Man überzeugt sich leicht an der Hand eines Modells, dass bei Gleichheit zweier von den vier mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen,  $CR_1R_2(R_3)_2$ , isomere Formen nicht auftreten können, d. h. dass eine Verbindung solcher Zusammensetzung nur in einer Form existiert. Zwei Tetraeder,

deren vier Ecken in beliebiger Reihenfolge mit diesen Gruppen ver-

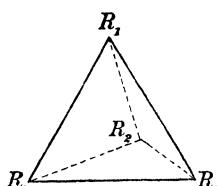
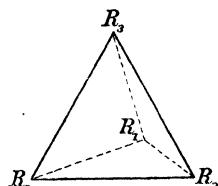


Fig. 3.



bunden sind, lassen sich zufolge der hier noch bestehenden Symmetrie stets zur Deckung bringen, wie man aus der Figur 3 leicht ersieht, wenn man die beiden Tetraeder so ineinander ge-

setzt denkt, dass  $R_1R_2$  auf  $R_4R_3$  fällt. In solchen Fällen ist also nach der Tetraedertheorie in Übereinstimmung mit allen bisherigen Erfahrungen keine Isomerie zu erwarten, während die Strukturlehre hier isomere Formen möglich erscheinen liess.

*Anders dagegen, wenn das Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Gruppen verbunden ist ( $CR_1R_2R_3R_4$ ).*

Stellt man eine solche Verbindung an der Hand eines Tetraedermodells dar, und vertauscht die Plätze zweier beliebiger Substituenten miteinander, so kann das hierdurch entstehende Tetraeder mit dem ursprünglichen nicht mehr zur Deckung gebracht werden, *sie verhalten sich vielmehr wie*

*Gegenstand zu Spiegelbild*

(Fig. 4). Um z. B. von

$R_4$  über  $R_3$ ,  $R_2$  nach  $R_1$

zu gelangen, muss man

sich in dem einen Fall

im Sinne einer Rechts-

schraube, im andern im

Sinne einer Linksschraube bewegen. Im übrigen sind an beiden

Tetraedern sämtliche Atome in Bezug auf ihre wechselseitige Lage

völlig gleich angeordnet, so dass irgend welche chemische Verschiedenheit der beiden Verbindungen undenkbar ist. *Dagegen steht die ver-*

*schiedene schraubenförmige Anordnung im Einklang mit einer Drehung*

*der Ebene des polarisierten Lichtes; denn eine solche tritt nur in asym-*

*metrischen Medien auf.*

Man bezeichnet ein mit vier verschiedenen Gruppen verbundenes Kohlenstoffatom nach van't Hoff als „asymmetrisches“ Kohlenstoffatom.

Wo also ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorliegt, wird man je zwei räumlich isomere (stereomere) Modifikationen zu erwarten haben, die sich zu einander wie Gegenstand zu Spiegelbild verhalten. Zufolge ihrer molekularen Asymmetrie lenken sie die Ebene des polarisierten Lichtes ab, und zwar in entgegengesetzter Richtung. In diesem Sinne betrachtet man die obigen Symbole als die „Konfiguration“ der rechts- und linksdrehenden Form. Die beiden aktiven Formen bezeichnet man als enantiomorph.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass, wo immer ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden ist, auch eine *Rechts-* und *Linksform* (*d-* und *l-Form*) existiert, und dass mit dem Verschwinden der Asymmetrie, d. h. bei Gleichheit von mindestens zwei Substituenten des Kohlenstoffatoms, auch die optische Aktivität und Isomerie verschwindet.

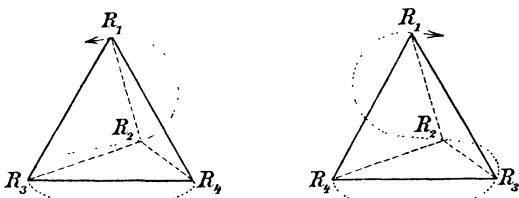


Fig. 4.

Andererseits ist zum Zustandekommen enantiomorpher Formen nicht immer die Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms erforderlich. In einzelnen Fällen wird ohne Mitwirkung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms durch eine ganz besondere Gruppierung im Molekül das Auftreten enantiomorpher, d. h. optisch aktiver Formen ermöglicht. Doch handelt es sich hierbei nur um Ausnahmefälle; praktisch kommen für molekulare Asymmetrie fast ausschliesslich die Verbindungen des asymmetrischen Kohlenstoffs in Betracht.

Von den überaus zahlreichen, asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden, optisch aktiven Verbindungen seien hier nur einige Beispiele genannt: Weinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Mandelsäure, Traubenzucker, Amylalkohol, Conin, Chinin.

**19. Die racemische (r) Verbindung.** Neben den beiden optisch aktiven Formen ist nun in den meisten Fällen eine dritte Modifikation desselben Körpers bekannt, der die beiden charakteristischen Eigenschaften der aktiven Formen fehlen: weder dreht sie in Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes, noch besitzt sie im krystallisierten Zustande hemiedrische Flächen. Eine solche Verbindung kann durch Zusammenbringen gleicher Teile der d- und l-Modifikation erhalten werden, und ist umgekehrt nach später zu beschreibenden Methoden in die beiden optisch aktiven Formen spaltbar. Dementsprechend röhrt ihre optische Inaktivität davon her, dass die beiden gleich grossen, aber entgegengesetzt gerichteten Drehungen der aktiven Formen sich paralysieren. Aus dem analogen Grunde heben sich die hemiedrischen Krystallflächen der aktiven Formen auf, um einer höheren Symmetriiform Platz zu machen. Das klassische Beispiel hierfür bietet die Traubensäure, entstanden aus gleichen Teilen d- und l-Weinsäure, von der auch die Bezeichnung Racemverbindung entlehnt ist (acide racémique = Traubensäure).

### b. Die Gewinnung optisch aktiver Verbindungen.

Wie man durch Vereinigung der beiden optischen Antipoden die inaktive (racemische) Verbindung gewinnt, so kann man umgekehrt aus einer racemischen Verbindung durch Spaltung die aktiven Formen des betreffenden Körpers erhalten. Eine solche Spaltung aber erfordert wegen der Übereinstimmung der beiden Komponenten in den chemischen und physikalischen Eigenschaften ganz besondere Mittel.

Von den hierzu dienenden Methoden seien hier die wichtigsten genannt:

- 1) Spaltung durch Anwendung aktiver Verbindungen, } Methoden
- 2) " " " von Organismen, } von
- 3) Spontane Spaltung (Umwandlungstemperatur), } Pasteur.
- 4) Spaltung durch fraktionierte Veresterung und Verseifung.

**20. Spaltung durch Anwendung aktiver Verbindungen.** Das Prinzip dieser Methode ist das folgende: Kombiniert man eine inaktive (Racem-)Verbindung, bestehend aus den beiden optischen Antipoden dA und IA mit ein und derselben optisch aktiven Substanz z. B. dB, so erhält man offenbar ein Gemisch der beiden optisch aktiven Verbindungen dAdB und lAdB. Die Raumformeln dieser beiden Körper verhalten sich ihrerseits natürlich nicht mehr wie Gegenstand zu Spiegelbild. In Übereinstimmung hiermit zeigen auch diese beiden Verbindungen in ihrem gesamten Verhalten wesentliche Differenzen. So besitzen solche Verbindungen z. B. sehr oft eine derartig verschiedene Löslichkeit, dass man sie durch fraktionierte Krystallisation von einander trennen kann. Hat man nun dAdB von lAdB auf diese Weise gesondert, so kann man durch einfache Spaltungsreaktionen dA und IA, jedes für sich, isolieren.

Diese von *Pasteur*<sup>97)</sup> entdeckte und zuerst zur Zerlegung von Traubensäure in d- und l-Weinsäure benutzte Methode findet sehr häufig Anwendung. Ursprünglich auf die Spaltung inaktiver Säuren oder Basen beschränkt, ist sie neuerdings durch *Erlenmeyer*<sup>98)</sup> und *Neuberg*<sup>99)</sup> auch auf andere Körperklassen ausgedehnt worden.

**21. Spaltung durch Anwendung von Organismen**<sup>100)</sup>. Lässt man in der Lösung einer optisch inaktiven (Racem-)Verbindung gewisse Organismen, Hefearten, Spaltpilze vegetieren, so findet in vielen Fällen eine Aktivierung der Lösung statt, die dadurch verursacht wird, dass der betreffende Organismus resp. die in ihm wirksame Substanz, sein „Enzym“, die eine aktive Modifikation zerstört, während die enantiomorphe Form nahezu intakt bleibt.

Die Verschiedenheit im Verhalten solcher Organismen gegen die stereoisomeren (d- und l-)Formen eines Körpers ist darauf zurückzuführen, dass die Eiweisssubstanz der Organismen selbst asymmetrische, optisch aktive Moleküle besitzt. Einer optisch aktiven Substanz gegenüber sind aber die beiden enantiomorphen Formen nicht mehr gleichwertig.

97) Ann. chim. phys. (3) 38 (1853), p. 437.

98) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), p. 976.

99) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), p. 1192.

100) Pasteur, Paris C. R. 46 (1858), p. 615; 51 (1860), p. 298.

**22. Spontane Spaltung (Umwandlungstemperatur).** In einigen Fällen gelingt die Spaltung eines Racemkörpers in die optischen Antipoden ohne Zuhilfenahme einer aktiven Verbindung, lediglich durch Krystallisation. Aus einer Lösung von traubensaurem Natrium-Ammonium scheiden sich beim Verdunsten neben einander die enantiomorphen Krystalle des d-weinsauren und des l-weinsauren Salzes ab, sodass sie mechanisch durch Auslesen von einander getrennt werden können (*Pasteur*)<sup>101)</sup>. Bemerkenswert ist hierbei, dass die Abscheidung der beiden aktiven weinsauren Salze neben einander nur bei Temperaturen unter 27° erfolgt (*Umwandlungstemperatur*), während oberhalb 27° das inaktive Salz, das Racemat, auskrystallisiert. Von den Fällen, in denen diese Methode angewandt worden ist, sei die Spaltung des Methylmannosids<sup>102)</sup> und des Isohydrobenzoins<sup>103)</sup> genannt.

**23. Spaltung durch fraktionierte Veresterung und Verseifung**<sup>104)</sup>. Die Basis für diese von *Marckwald* und *McKenzie*<sup>105)</sup> entdeckte Spaltungsmethode bildet die Thatsache, dass zwei optische Antipoden einer und derselben optisch aktiven Substanz gegenüber mit verschiedenen grosser Geschwindigkeit reagieren, vorausgesetzt, dass „der Verlauf der betreffenden Reaktion ihrer chemischen Natur nach von der räumlichen Lagerung der Atome im Molekül abhängig ist“. Dies ist erfahrungsgemäss bei der Esterbildung in hohem Masse der Fall. Indem man nun die betreffende Reaktion nach einiger Zeit unterbricht, kann man den einen, schneller in Reaktion getretenen Antipoden von dem anderen, der an der Reaktion gar nicht oder erst in geringerem Masse Teil genommen hat, bis zu einem gewissen Grade trennen.

\* **24. Zusammenhang zwischen der Konfiguration und der Enzymwirkung.** Im Anschluss an die Methode der Spaltung von Racemkörpern durch Organismen sei hier einiges über den Zusammenhang zwischen räumlicher Anordnung im Molekül (*Konfiguration*) und der Enzymwirkung mitgeteilt, worüber besonders die Untersuchungen *E. Fischer's* die interessantesten Aufschlüsse gegeben haben.

So zeigte sich bei den Verbindungen der Zuckergruppe, die infolge der Anwesenheit mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome im Molekül

101) Ann. chim. phys. (3) 24 (1848), p. 442; 28 (1850), p. 56; 38 (1853), p. 437.

102) *E. Fischer* und *Beensch*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29 (1896), p. 2927.

103) *Erlenmeyer*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30 (1897), p. 1531.

104) Unter „Veresterung“ versteht man die Kombinierung eines Alkohols mit einer Säure, unter „Verseifung“ die Spaltung eines „Esters“ in Alkohol und Säure.

105) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32 (1899), p. 2130; 34 (1901), p. 469.

sehr komplizierte Gebilde im Sinne der Stereochemie darstellen, ein bemerkenswerter Parallelismus zwischen sterischer Ähnlichkeit und Enzymwirkung: sterisch einander sehr nahestehende Körper reagieren gewissen Enzymen, z. B. Hefe gegenüber mit gleicher Geschwindigkeit, während sterisch von einander sehr verschiedene Körper auch wesentlich von einander abweichende Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen<sup>106</sup>), sodass andererseits das Verhalten gegen Enzyme zur Erkennung stereochemischer Differenzen dienen kann.

Eine Erklärung für das verschiedene Verhalten eines Enzyms gegen sterisch verschiedene Körper, worunter keineswegs nur Spiegelbildisomere zu verstehen sind, liegt nach *E. Fischer* in dem asymmetrischen Bau des Enzimmoleküls: wenn ein Angriff eines Enzyms auf ein Molekül erfolgen soll, muss eine Ähnlichkeit der molekularen Konfiguration des Enzyms und des Angriffsobjektes bestehen wie zwischen „Schloss und Schlüssel“<sup>107</sup>).

**25. Die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden.** Allen optisch aktiven Verbindungen ist die Fähigkeit gemeinsam, unter gewissen Bedingungen ihre Aktivität einzubüßen und in das Racemat überzugehen.

Eine solche Inaktivierung (*Racemisierung*) wird in erster Linie durch die Wärme, ferner durch gewisse katalytisch wirkende Agentien, wie Säuren oder Basen bewirkt. Zum Verständnis dieser Thatsache hat man sich zu vergegenwärtigen, dass die Stabilität der beiden aktiven Modifikationen nur eine geringe ist. „Kinetisch ist vorauszusehen, dass, wenn die Stabilität eine geringe ist und zu Umwandlung führt, Gleichgewicht bei der inaktiven Mischung liegen muss. Da in Anbetracht der vollständigen mechanischen Symmetrie das Streben nach Umwandlung bei beiden Isomeren gleich ist, wird stets von dem im Überschuss vorhandenen Isomeren mehr zur Umwandlung gelangen, bis also gleiche Quantitäten beider Modifikationen vorhanden sind“<sup>108</sup>).

Hierin liegt zugleich die Erklärung für die experimentell bewiesene Thatsache, dass aus einer Racemverbindung durch Erhitzen oder andere katalytische Einflüsse niemals ein optisch aktiver Körper entstehen kann. Die direkte Umwandlung einer optisch aktiven Verbindung in ihren Antipoden unter Vermeidung des Racemats gelang

106) *E. Fischer* u. *Thierfelder*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), p. 2036; *E. Fischer*, Ztschr. physiol. Chem. 26 (1898), p. 60.

107) Ztschr. physiol. Chem. 26 (1898), p. 82; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), p. 2992.

108) *van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 32; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10 (1877), p. 1620.

*Walden*<sup>109)</sup> in einer Reihe von Fällen dadurch, dass er in der betreffenden optisch aktiven Verbindung  $\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$  einen der am asymmetrischen Kohlenstoffatom stehenden Substituenten durch einen andern ( $\text{R}_5$ ) ersetzte, wodurch, unter bestimmten Bedingungen, eine neue optisch aktive Substanz entstand; wurde sodann diese Substitution durch gewisse Agentien wieder rückgängig gemacht, so resultierte die Verbindung  $\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$  in Form des optischen Antipoden des Ausgangsmaterials.

**26. Die Bildung von Körpern mit asymmetrischem Kohlenstoff.** Beim Aufbau einer Verbindung des asymmetrischen Kohlenstoffatoms aus symmetrischem Material wird niemals direkt ein optisch aktives Produkt erhalten. Eine so gewonnene Verbindung ( $\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$ ) stellt stets ein optisch inaktives, äquimolekulares Gemenge der beiden enantiomorphen Formen dar.

Die Erklärung hierfür bietet nach *Le Bel* das „Gesetz der grossen Zahlen“: „Kann ein Ereignis sich auf zweierlei Weise vollziehen und liegt keinerlei Grund vor, dass die erste Art vor der zweiten den Vorzug verdient, so wird, wenn das Ereignis  $m$ -mal nach der ersten und  $m'$ -mal nach der zweiten Art stattgefunden hat, das Verhältnis  $m/m'$  sich der Einheit nähern, wenn  $m + m'$  über alle Grenzen wächst. Wenn nun aus einem symmetrischen Körper ein asymmetrischer durch Substitution entstanden ist, so ist die Asymmetrie durch die stattgehabte Substitution eingeführt. Das Radikal oder das Atom, dessen Substitution die Dissymmetrie bewirkt hat, besass früher eine Homologe, welche mit ihm symmetrisch war in Bezug auf einen Punkt oder eine Ebene der Symmetrie. Da diese Radikale sich in ganz ähnlichen dynamischen und geometrischen Bedingungen vorfinden, so muss, falls  $m$  und  $m'$  angeben, wie oft jedes von ihnen substituiert worden ist,  $m/m'$  sich der Einheit nähern, wenn die Zahl dieser Substitutionen über jede messbare Grenze hinauswächst. Wenn daher die Substitution eines dieser homologen Radikale den rechtsdrehenden Körper erzeugt, so wird das andere den linksdrehenden bilden, und beide werden demnach in gleichen Mengen anwesend sein“<sup>110)</sup>.

Der künstliche Aufbau optisch aktiver Verbindungen gelingt daher nur auf dem Umwege über die Racemkörper, aus denen dann die aktiven Formen durch Spaltung erhalten werden.

Im Gegensatze hierzu ist der lebende Organismus zur direkten

109) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28 (1895), p. 2766; 29 (1896), p. 133; 30 (1897), p. 3146; 32 (1899), p. 1833 u. s. w.

110) Bull. soc. chim. (2) 22 (1874), p. 346.

Bildung aktiver Substanzen aus inaktivem Material in hohem Grade befähigt. So bildet die Pflanze aus Kohlensäure und Wasser die grosse Zahl der optisch aktiven Kohlenhydrate.

Die Erklärung hierfür liegt nach *E. Fischer's* Theorie darin, dass die Kohlensäure von den komplizierten optisch aktiven Substanzen des Chlorophyllkernes resp. der assimilierenden Pflanzenzelle gebunden wird, und dass dann unter dem Einfluss der einmal bestehenden Asymmetrie auch die synthetische Umwandlung in Zucker sich asymmetrisch vollzieht<sup>111)</sup>.

Mit dieser Erklärung war zugleich für die direkte künstliche Synthese eines aktiven Körpers der Weg vorgezeichnet: Wenn man von einer Verbindung *AB*, bestehend aus dem optisch aktiven Teil *A* und dem inaktiven *B* ausgeht, in *B* ein asymmetrisches Kohlenstoffatom einführt, und den ursprünglichen aktiven Teil *A* nunmehr abspaltet, so sollte die aus *B* synthetisch erhaltene Verbindung *B'* eventuell optisch aktiv sein.

Nachdem eine Reihe von Forschern vergebliche Versuche nach dieser und ähnlicher Richtung hin angestellt hatten, gelang es kürzlich *Marckwald*, dies interessante Problem zu lösen. Das Wesentliche seiner Methode ist die direkte Bildung einer optisch aktiven Substanz aus inaktivem Material unter Mitwirkung einer anderen optisch aktiven Verbindung. Für die, hierdurch noch nicht aufgeklärte *Primärerstehung* optisch aktiver Substanz in der Natur sucht neuerdings *Byk* eine experimentell begründete Erklärung zu geben<sup>112)</sup>.

### c. Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

#### 27. Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Betrachten wir im folgenden solche Verbindungen, in denen zwei oder mehr asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind. Einen Körper, der zwei asymmetrische Kohlenstoffatome in direkter Bindung enthält, können wir, wie die Figur 5 zeigt, durch zwei in einer Ecke zusammenstossende Tetraeder darstellen. Genau so gut wie die in der Figur dargestellte Konfiguration entspricht nun aber den Voraussetzungen der Theorie jede andere, durch Drehung der beiden Tetraeder um ihre Verbindungsaxe erhaltene Stellung. Hieraus würde sich eine zahllose Menge von Isomeren ergeben. Dem aber wider-

111) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), p. 3230; s. auch *van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume 1894, p. 29.

112) *Marckwald*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37 (1904), p. 349; *Byk*, Ztschr. physik. Chem. 49 (1904), p. 641.

sprechen die experimentellen Erfahrungen. Man muss vielmehr annehmen, dass von allen möglichen Konfigurationen eine die stabilste ist. „Bei der durch die Grundauffassung zugelassenen ‘freien Drehung’

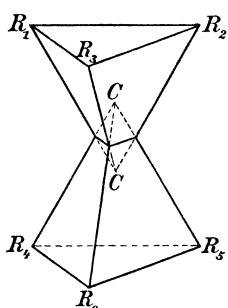
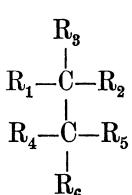


Fig. 5.

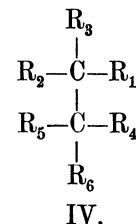
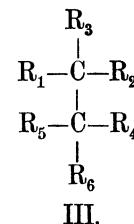
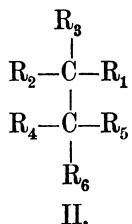
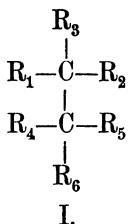
wird die gegenseitige Wirkung der Gruppen  $R_1R_2R_3$  einer- und  $R_4R_5R_6$  andererseits zu einer einzigen ‘bevorzugten Konfiguration’ führen. Deren Wahl ist vorläufig einerlei und wir nehmen als solche die von der Figur vorgestellte Lage, wo  $R_1$  über  $R_4$ ,  $R_2$  über  $R_5$ ,  $R_3$  über  $R_6$  befindlich ist“<sup>113)</sup>.

Ermitteln wir nunmehr, wieviel Stereomere bei Wahrung der „bevorzugten Konfiguration“ möglich sind. Zu diesem Zwecke stellen wir uns die Kombination der beiden Tetraeder durch eine Art Projektion in der Ebene nach E. Fischer folgendermassen dar:



aus der man die entsprechenden räumlichen Tetraedersymbole leicht rekonstruieren kann.

Vertauscht man nun  $R_1$  mit  $R_2$  oder  $R_4$  mit  $R_5$ , so erhält man neben der obigen Form I. die folgenden drei Stereomeren<sup>114)</sup>:



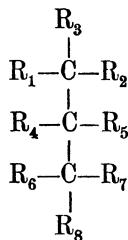
Dagegen führt z. B. die Vertauschung von  $R_1$  und  $R_3$  in I. zu keinem neuen Isomeren. Denn im Sinne der Voraussetzung einer „bevorzugten Konfiguration“ würde sich das obere Tetraeder so drehen, dass II. resultiert.

113) van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 36; cf. 1877, p. 6.

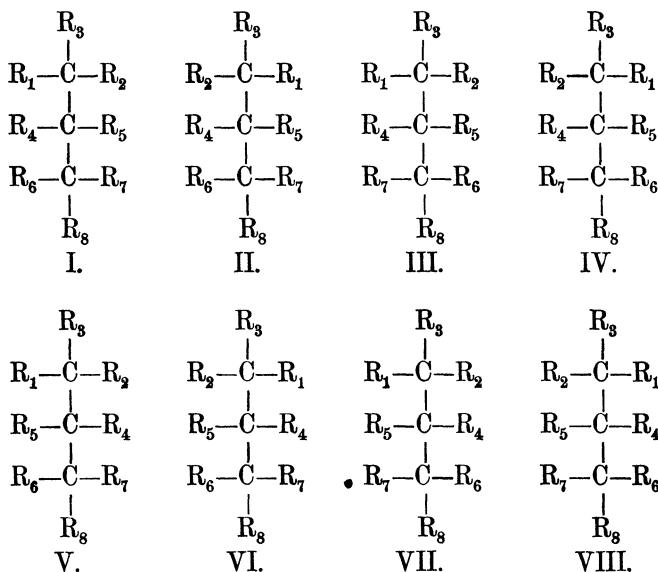
114) Durch Vertauschung zweier an verschiedene Kohlenstoffatome gebundenen Gruppen, z. B.  $R_1$  und  $R_4$  würden keine Stereomere, sondern Strukturisomere resultieren.

Von diesen vier Symbolen verhalten sich je zwei wie Gegenstand zu Spiegelbild, und zwar I und IV, II und III. Sie stellen je zwei zueinander gehörige optische Antipoden dar.

**28. Verbindungen mit drei und vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen.** Bei Körpern, die drei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, wächst die Zahl der Stereoisomeren auf acht. Eine Verbindung des Typus:



wird durch Vertauschung von  $R_1$  mit  $R_2$ ,  $R_6$  mit  $R_7$  zunächst vier Stereoisomere geben, deren Zahl sich verdoppelt, wenn man in ihnen  $R_4$  mit  $R_5$  vertauscht:



Hier stellen I. und VIII., II. und VII., III. und VI., IV. und V. optische Antipoden dar.

Die entsprechende Aufzählung zeigt unmittelbar, dass bei Anwesenheit von vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen die Anzahl der aktiven Formen 16 beträgt, von denen wieder je zwei optische Antipoden darstellen.

**29. Allgemeine Regeln über die Anzahl der Stereoisomeren.** Allgemein beträgt daher bei Verbindungen mit  $n$  asymmetrischen Kohlenstoffatomen die Anzahl der stereoisomeren Formen

$$2^n.$$

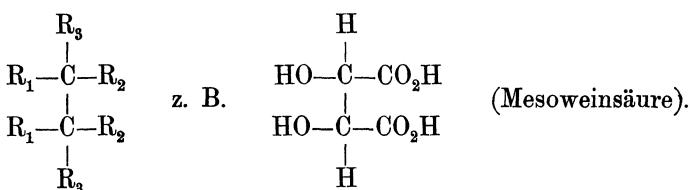
Für die Richtigkeit dieser Formel sind zahlreiche experimentelle Belege vorhanden. In vielen Fällen sind die hiernach zu erwartenden Stereoisomeren bereits vollzählig, oder zum grossen Teil bekannt.

Der für die Anzahl der Stereoisomeren gegebene Ausdruck  $2^n$  bedarf nun aber gewisser Einschränkungen, weil nämlich bei Kongruenz mehrerer im Molekül vorhandener asymmetrischer Kohlenstoffatome

1) die Asymmetrie sich innerhalb des Moleküls selbst aufheben kann, und

2) mehrere der sonst denkbaren aktiven Formen einander gleich werden.

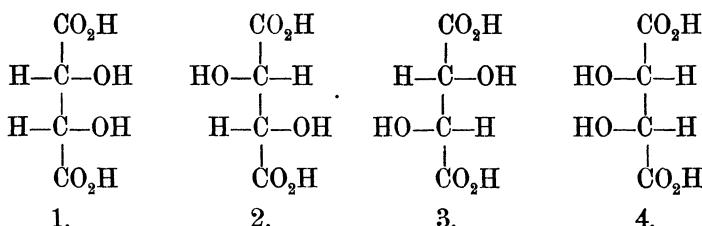
1. Es giebt Körper, bei denen trotz des Vorhandenseins asymmetrischer Kohlenstoffatome eine Spaltung in aktive Formen unmöglich ist. Solche Verbindungen treten da auf, wo zwei oder eine andere gerade Anzahl von asymmetrischen Kohlenstoffatomen vorhanden, im übrigen aber das Molekül derart symmetrisch gebaut ist, dass die unter einander verschiedenen Gruppen, die an dem einen asymmetrischen Kohlenstoffatom haften, dieselben sind wie an einem korrespondierenden andern:



Beide Kohlenstoffatome, das obere wie das untere, sind bei der Mesoweinsäure asymmetrisch, denn sie sind mit vier verschiedenen Substituenten ( $H$ ,  $OH$ ,  $CO_2H$  und  $\overset{\bullet}{OH}-\overset{|}{C}-CO_2H$ ) verbunden.

Die Gruppierung dieser Substituenten ist aber eine solche, dass oberhalb und unterhalb einer zwischen den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen gedachten Ebene Symmetrie herrscht.

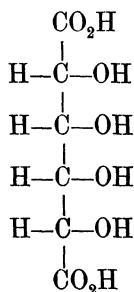
Im allgemeinen Schema der vier, bei Anwesenheit von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen möglichen Stereoisomeren, stellen sich die isomeren Weinsäuren folgendermassen dar.



Symb. 1 ist offenbar mit der obigen Formel identisch. Symb. 2 und 3 besitzen keine Symmetriebenen, sie sind durch Drehung in der Papierebene nicht zur Deckung zu bringen, verhalten sich vielmehr wie Spiegelbilder zu einander. Sie repräsentieren die beiden aktiven Formen, die l- und d-Weinsäure. 1. und 4. dagegen sind mit einander identisch, denn sie können durch Drehung um  $180^\circ$  in der Papierebene zur Deckung gebracht werden. Sie stellen den inaktiven, nicht spaltbaren Typus der Weinsäure, die Mesoweinsäure dar. Die Inaktivität wird hervorgerufen durch intramolekulare Kompensation zweier asymmetrischer Komplexe, resp. die Symmetrie der Formel.

Die Zahl der Stereoisomeren beträgt demnach hier nur drei.

2. Der unter 2) genannte Fall, in dem die Zahl der aktiven Formen  $2^n$  sich verringert, liegt z. B. bei den Zuckersäuren vor. Schreiben wir dieselbe:



so sollten nach der allgemeinen Regel zufolge der Anwesenheit von vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen zunächst 16 Isomere resultieren. Bezeichnen wir die Gruppierung  $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$  mit +, die daraus durch Umtausch gewonnene  $\text{HO}-\text{C}-\text{H}$  mit -, so lassen sich die 16 Isomeren durch folgende acht Typen darstellen<sup>115)</sup>:

1	2	3	4	5	6	7	8
++	+-	+-	+-	-+	+-	+-	+-
+-	++	++	--	+-	+-	-+	-+
++	++	--	++	+-	-+	+-	-+
+-	-+	+-	+-	+-	-+	-+	+-

115) van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 56.

Nun können die beiden Formen 1 durch Drehung um  $180^\circ$  in der Papierebene zur Deckung gebracht werden, da hierbei + in — und — in + übergeht. Sie sind also identisch. Ferner sind sie infolge ihres symmetrischen Baues durch intramolekulare Kompensation inaktiv und unspaltbar. Dasselbe gilt von den beiden identischen Formen 8. Identisch sind ferner die (aktiven) Formen 2 mit 5, und endlich 3 mit 4, denn auch diese können durch Drehung um  $180^\circ$  in der Papierebene zur Deckung gebracht werden. Es bleiben demnach in diesem Fall acht aktive und zwei inaktive unspaltbare Formen.

Diese sämtlichen zehn Stereoisomeren sind bei den Zuckersäuren experimentell gefunden worden.

Wenn demnach, wie in 1) und 2), eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen vorliegt, von denen jedes asymmetrisch, aber mit einem andern kongruent ist, so erleidet die Formel  $2^n$  folgende Einschränkung:

$$N = 2^{n-1} + 2^{\frac{n}{2}-1}$$

$$Na = 2^{n-1} \quad Ni = 2^{\frac{n}{2}-1},$$

wo  $n$  die Anzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome,

$N$  die Gesamtzahl der möglichen Stereoisomeren,

$Na$  die Anzahl der optisch aktiven,  $Ni$  die der inaktiven, nicht spaltbaren Formen darstellt<sup>116)</sup>.

Die Anzahl der Racemformen ergibt sich aus folgender einfacher Überlegung: Da einer jeden optisch aktiven Verbindung eine solche von gleich grossem, aber entgegengesetzt gerichtetem Drehungsvermögen entspricht, und da beide zu einer Racemform zusammentreten, so ist, wenn  $Na$  die Zahl der aktiven Formen bedeutet, die Zahl der Racemverbindungen

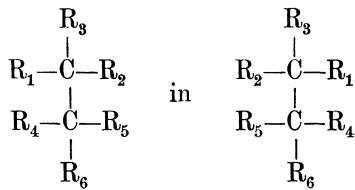
$$r = \frac{1}{2} Na.$$

**30. Umlagerungen aktiver Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.** Eine optisch aktive Verbindung mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom liefert als einziges Umlagerungsprodukt (z. B. beim Erhitzen) ihren optischen Antipoden, der mit dem ursprünglich vorhandenen Körper ein inaktives Gemenge bildet (s. Nr. 25). Bei Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind die Verhältnisse komplizierter.

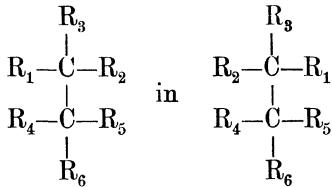
In einem Molekül, das zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, kann eine Konfigurationsänderung sowohl an dem einen, wie an

116) Bezuglich einer weiteren Einschränkung der Formel  $2^n$  bei „Pseudoasymmetrie“ vgl. E. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24 (1891), p. 1839 u. 4214.

dem anderen asymmetrischen Kohlenstoffatom vor sich gehen. In diesem Falle wird offenbar der Körper:



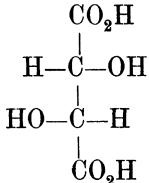
übergehen und somit das Spiegelbild des ursprünglichen Körpers, sein optischer Antipode, resultieren. Die Umwandlungsgeschwindigkeit braucht aber nicht für beide asymmetrische Kohlenstoffatome die gleiche zu sein. Vielmehr kann sich eine der beiden asymmetrischen Gruppierungen umlagern, während die andere noch unverändert bleibt. Hierbei geht z. B.



über. Wie man sieht, verhalten sich diese beiden Symbole nicht wie Gegenstand zu Spiegelbild. Sie stellen demnach keine optischen Antipoden, sondern optisch aktive Stereomere im allgemeinen Sinne dar.

**31. Konfigurationsbestimmung bei Stereomeren.** Eine Entscheidung, welches von zwei Spiegelbildsymbolen der d-, und welches der l-Form einer aktiven Verbindung entspricht, lässt sich nicht erbringen. Die Wahl zwischen den beiden Spiegelbildern für eine bestimmte aktive Form, z. B. die d-Zuckersäure, muss willkürlich getroffen werden. „Nachdem das geschehen“, sagt E. Fischer<sup>117)</sup>, „hört aber jede weitere Willkür auf; vielmehr sind nun die Formeln für alle optisch aktiven Verbindungen, welche jemals mit der Zuckersäure experimentell verknüpft worden, festgelegt.“

Hieran anknüpfend hat Fischer für die d-Weinsäure die Konfiguration



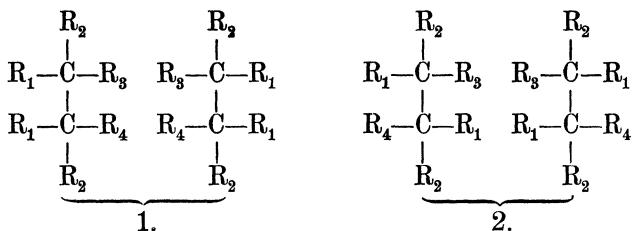
ermittelt<sup>118).</sup>

117) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), p. 3217.

118) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29 (1896), p. 1377.

Von einer solchen Willkür unabhängig aber ist die Wahl des „Typus“, zu dem die aktiven Formen einer, mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindung gehören, wobei unter „Typus“ der für eine Racemform in Betracht kommende Komplex zweier Spiegelbildsymbole zu verstehen ist.

Finden wir z. B., dass eine optisch aktive Verbindung  $\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3-\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_4$  beim Ersatz von  $\text{R}_4$  durch  $\text{R}_3$  einen inaktiven, unspaltbaren Körper  $\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3-\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3$  liefert, so muss diese Verbindung dem Typus 1. angehören;



Denn aus dem Typus 1. entsteht offenbar beim Ersatz von  $\text{R}_4$  durch  $\text{R}_3$  eine symmetrische Formel von der Art der durch intramolekulare Kompensation inaktiven Mesoweinsäure, während Typus 2. hierbei eine aktive Verbindung von der Art der d- oder l-Weinsäure ergeben müsste.

#### d. Numerischer Wert des Drehungsvermögens.

**32. Allgemeines.** Der numerische Wert des optischen Drehungsvermögens einer Substanz wird ausgedrückt durch die Molekularrotation [ $M$ ], d. h. das Produkt aus dem Molekulargewicht und der spezifischen Rotation [ $\alpha$ ], dividiert durch 100.

Die spezifische Drehung ist für flüssige, im reinen Zustand untersuchte Körper

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d},$$

wo  $\alpha$  den bei der Versuchstemperatur beobachteten Drehungswinkel,  $l$  die Länge der drehenden Schicht in Dezimetern, und  $d$  die Dichte bezeichnet.

Für Körper, die in einem indifferenten Lösungsmittel untersucht werden, ist

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d},$$

wo  $p$  die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 g Lösung,  $d$  die Dichte der Lösung bezeichnet.

Die spezifische Drehung eines aktiven Körpers wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst.

Bei flüssigen, in reinem Zustande untersuchten Körpern hängt sie von der Temperatur und der angewandten Lichtart ab. Man fügt daher dem Zeichen  $[\alpha]$  eine diesbezügliche Angabe zu, z. B.  $[\alpha]_D^{20}$  für  $20^\circ$  und die  $D$ -Linie im Natriumspektrum.

Bei gelösten Körpern kommen hierzu noch als sehr wesentliche Momente das Lösungsmittel und die Konzentration.

Da die Art dieser Einflüsse mit der geometrischen Konfiguration in keinem innigen Zusammenhange steht, so dürfen wir hier von ihrer Behandlung absehen und auf die Darstellung von *Landolt*<sup>119)</sup> verweisen.

Dagegen mögen hier einige Gesetzmässigkeiten besprochen werden, die die Grösse des Drehungsvermögens mit der Massenverteilung im Molekül und mit dem Drehungsvermögen der einzelnen Bestandteile des Moleküls verbinden.

**33. Die Hypothese von Guye und Crum Brown.** Ersetzt man an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom einen der Substituenten durch irgend ein anderes Element oder Radikal, so findet ganz allgemein eine mehr oder weniger grosse Änderung der Drehung, eventuell auch eine Umkehrung der Drehungsrichtung statt.

Die Gesetze, nach denen sich diese Änderungen vollziehen, sucht die Hypothese von *Guye*<sup>120)</sup> und *Crum Brown*<sup>121)</sup> zu fixieren. Die Auffassung *Guye's* ist im wesentlichen die folgende: Im Tetraeder  $C(R)_4$  befindet sich das Kohlenstoffatom im Schnittpunkte der sechs einander schneidenden Symmetrieebenen, d. h. im Schwerpunkte. Betrachten wir irgend eine dieser Ebenen und dasjenige Eckenpaar, dessen Verbindungslinie diese Ebene senkrecht schneidet, so wird man annehmen dürfen, dass bei Verschiedenheit der Gewichte  $g_1$  und  $g_2$  zweier Gruppen, die an dem Eckenpaar haften, das Kohlenstoffatom vermöge der verschiedenen grossen Anziehung von  $g_1$  und  $g_2$  aus der Symmetrieebene heraustreten wird.

Die Differenz der Gruppengewichte  $g_1 - g_2$  gibt somit ein gewisses Mass für den Abstand des Kohlenstoffatoms von der ursprünglichen Symmetrieebene.

Bildet man nun für ein asymmetrisches Kohlenstoffatom das Produkt der sechs Differenzen

119) *Landolt*, Das optische Drehungsvermögen, 1898.

120) Paris C. R. 110 (1890), p. 714; 111 (1891), 745; 114 (1892), p. 473; 116 (1893), p. 1133, 1378, 1451, 1454, etc.

121) Edinb. Proc. Roy. Soc. 17 (1890), p. 181.

$P = (g_1 - g_2)(g_1 - g_3)(g_1 - g_4)(g_2 - g_3)(g_2 - g_4)(g_3 - g_4)$ ,  
so schien es denkbar, dass dieses „Asymmetrieprodukt“  $P$  ein vergleichbares Mass für die Grösse der Drehung liefert.

Zunächst entspricht es den beiden Hauptbedingungen, dass nämlich

1) bei Gleichheit zweier Gruppen  $P = 0$ , d. h. das Molekül symmetrisch, resp. optisch inaktiv wird;

2) bei Vertauschung zweier Gruppen mit einander das Vorzeichen von  $P$  sich umkehrt, d. h. der optische Antipode entsteht.

Mit den Änderungen des „Asymmetrieproduktes“ sollten nun die Änderungen des Drehungsvermögens Hand in Hand gehen; es sollte z. B.

1) dem Maximum der Asymmetrie ein Maximum der optischen Drehung entsprechen;

2) bei gleicher Grösse der Gewichte zweier am asymmetrischen Kohlenstoff stehender Gruppen Inaktivität herrschen, u. s. w.

Die Versuche haben aber diese Hypothese nur in relativ beschränktem Maße bestätigt, vielmehr zeigten sie, dass es keineswegs nur auf die Masse der am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftenden Gruppen ankommt, sondern auch auf ihre chemische Natur, ihre gegenseitige Lage, ihre Konfiguration u. s. w.<sup>122)</sup>. Von den innerhalb dieser Grenzen gefundenen Gesetzmässigkeiten sei nur das von Tschugaeff<sup>123)</sup> aus zahlreichen Beobachtungen abgeleitete „Stellungsgesetz“ genannt, welches besagt, dass der optische Einfluss einer Gruppe um so grösser ist, je näher sie dem asymmetrischen Kohlenstoffatome steht, dass derselbe dagegen sinkt, wenn die betreffende Gruppe durch Zwischenglieder von dem asymmetrischen Kohlenstoffatom getrennt wird.

**34. Die optische Superposition.** Die Drehungsgrösse einer Verbindung, die mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, steht zu den Drehungswerten (optischen Effekten) der einzelnen, das Molekül bildenden asymmetrischen Gruppen in einem einfachen mathematischen Verhältnis. Wie nämlich van't Hoff<sup>124)</sup> schon im Jahre 1875 angenommen, und Guye<sup>125)</sup> und Walden<sup>126)</sup> in neuerer Zeit experimentell bewiesen haben, ist die Drehungsgrösse einer solchen Verbindung gleich der Summe resp. Differenz der optischen Effekte der einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatome (Gesetz der optischen Superposition).

122) Guye u. Chavanne, Bull. soc. chim. (3) 15 (1895), p. 195.

123) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31 (1898), p. 1775.

124) Bull. soc. chim. (2) 23 (1875), p. 298.

125) Guye u. Gautier, Paris C. R. 119 (1894), p. 740, 953; Guye u. Jordan, Paris C. R. 120 (1895), p. 632; Guye, Paris C. R. 121 (1895), p. 827; Guye u. Goudet, Paris C. R. 122 (1896), p. 932.

126) Ztschr. physik. Chem. 15 (1894), p. 638; 17 (1895), p. 721.

Die experimentellen Ergebnisse haben dies Gesetz in allen untersuchten Fällen bestätigt.

**35. Das Gesetz von Oudemans-Landolt.** Eine besondere Betrachtung erfordert das Verhalten von Salzen aktiver Säuren oder Basen. Nach den Beobachtungen von *Oudemans* und *Landolt* ist die molekulare Drehung verschiedener Salze derselben aktiven Säure oder Base in verdünnter wässriger Lösung die gleiche<sup>127)</sup>.

Die Erklärung hierfür liegt in der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, nach welcher Salze in verdünnter wässriger Lösung in Säure- und Base-Ion gespalten sind.

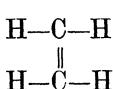
Die beobachtete Drehung ist also in derartigen Fällen nur von dem aktiven Säure- oder Base-Ion abhängig, und demgemäß für verschiedene Salze derselben aktiven Säure oder Base die gleiche.

Nach den Untersuchungen von *H. Hädrich*<sup>128)</sup> kann das *Oudemans-Landolt*'sche Gesetz dahin ausgedehnt werden, dass es lautet:

„Das Drehungsvermögen nicht allein von Salzen, sondern überhaupt von Elektrolyten, ist in annähernd vollständig dissozierten Lösungen unabhängig von dem inaktiven Ion.“

#### e. Ungesättigte Kohlenstoffverbindungen<sup>129)</sup>.

**36. Geometrische Isomerie.** Eine neue Art von Raumisomerie lernen wir bei den Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung, den Derivaten des Äthylens



kennen. Zur räumlichen Darstellung solcher Verbindungen denken wir uns zwei Tetraeder so miteinander verknüpft, dass sie sich mit je zwei Ecken resp. einer ganzen Kante durchdringen oder berühren (Fig. 6). Dadurch fallen an jedem Tetraeder zwei Ecken fort und es bleiben im ganzen vier übrig, entsprechend den vier an den beiden Kohlenstoffatomen haftenden Gruppen.

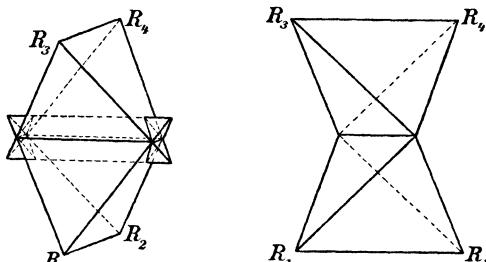


Fig. 6.

127) *Landolt*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6 (1873), p. 1077; *Oudemans*, Liebig's Ann. d. Chem. 197 (1879), p. 48, 66.

128) Ztschr. physik. Chem. 12 (1893), p. 489.

129) Unter „ungesättigten“ Kohlenstoffverbindungen versteht man solche, in denen zwei Kohlenstoffatome durch je zwei resp. drei Valenzen an einander gebunden sind.

Nach dieser Darstellung liegen also die vier Substituenten in einer Ebene mit den Äthylenkohlenstoffatomen.

Verbindungen des Typus  $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CR}_3\text{R}_4$  können nun wie Fig. 7 zeigt, in zwei stereomeren Formen auftreten, die sich dadurch von einander unterscheiden, dass in dem einen Falle  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_3$ , im anderen  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_4$  sich gegenüberstehen.

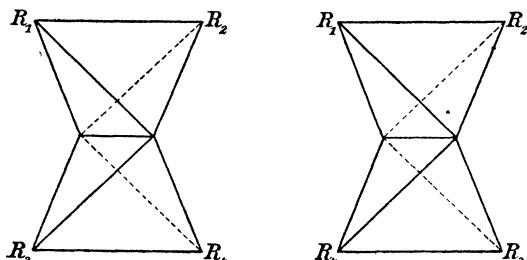


Fig. 7.

vier Gruppen erforderlich. Auch Verbindungen des Typus  $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$  sind dieser Isomerie fähig, je nachdem  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_1$ , oder  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  einander gegenüberstehen. (Geometrische Isomerie.)

Es handelt sich demnach hier nicht um Spiegelbildisomerie, wie bei den Verbindungen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms. *Da sämtliche Atome einer solchen Verbindung in einer Ebene liegen, fehlt hier die Grundbedingung für die Enantiomorphie, nämlich die Asymmetrie. Demgemäß besitzen solche Verbindungen auch keine optische Aktivität.*

Einen neuerdings beobachteten Fall von optischer Aktivität bei Äthylenderivaten erklärt Erlenmeyer<sup>130)</sup> durch die Annahme von Zwischenstellungen, die beim gegenseitigen Übergang zweier geometrisch Isomerer resultieren. Die Umwandlung der einen Form in die andere wird nämlich (vgl. Fig. 7) durch eine Drehung, z. B. des

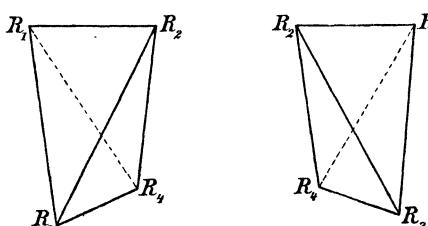


Fig. 8.

oberen Tetraeders um die Vertikale durch einen Winkel von  $180^\circ$  bewirkt, so dass nach der Drehung die ursprünglich gemeinsamen Kanten beider Tetraeder wieder zusammenfallen. Zwischen Anfangs- und Endlage gibt es eine Zwischenstellung, in der diese Kanten unter  $90^\circ$

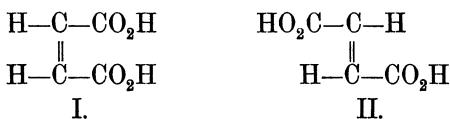
gekreuzt sind, und welche eine labile Gleichgewichtsform der beiden Tetraeder darstellt. In diesem Falle liegen die einzelnen Atome und Gruppen des Moleküls nicht mehr in einer Ebene; viel-

130) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), p. 2340.

mehr befinden sich  $R_1 R_2 R_3 R_4$  auf den Ecken eines langgezogenen Tetraeders. Je nachdem man nun die Drehung im einen oder anderen Sinne ausgeführt denkt, erhält man in den entgegengesetzten Zwischenstellungen enantiomorphe Formen, und somit die Möglichkeit der Aktivität<sup>131)</sup> (Fig. 8).

Die Unterschiede zwischen geometrisch Isomeren sind wesentlich andere und wesentlich grössere als die zwischen Spiegelbildisomeren. *Während optische Antipoden zufolge der Gleichheit aller molekularen Dimensionen in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften, von der Krystallform und der optischen Drehungsrichtung abgesehen, übereinstimmen, zeigen geometrisch Isomere wegen der verschiedenen gegenseitigen Lage der Atome zu einander in chemischer wie physikalischer Hinsicht ein völlig verschiedenes Verhalten.*

Das klassische Beispiel für die geometrische Isomerie bildet die Äthylendicarbonsäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{H} = \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  in ihren beiden Formen: der Maleinsäure (I) und der Fumarsäure (II).



Die Maleinsäure wird als „plansymmetrische“, die Fumarsäure als „centrisch symmetrische“ Form bezeichnet. Die relative Stellung der unter einander gleichen Substituenten (z. B. der  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen) kommt zum Ausdruck in der Benennung der Maleinsäure als cis-, der Fumarsäure als trans-Modifikation.

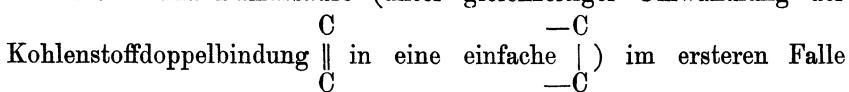
Charakteristisch für geometrisch Isomere ist ihre verschiedene Stabilität; diese ist abhängig von der mehr oder weniger grossen Anziehung, die die in Nachbarstellung befindlichen Gruppen (in diesem Falle  $\text{CO}_2\text{H}$  und  $\text{CO}_2\text{H}$  resp.  $\text{CO}_2\text{H}$  und  $\text{H}$ ) auf einander ausüben. Im engsten Zusammenhange hiermit steht die Überführbarkeit der einen Modifikation in die andere, der labilen in die stabile. Im vorliegenden Falle stellt die cis-Form, die Maleinsäure, die labile, die trans-Form, die Fumarsäure, die stabile Modifikation dar.

**37. Konfigurationsbestimmung geometrisch Isomerer<sup>132)</sup>.** Für die Konfigurationsbestimmung geometrisch Isomerer sind im wesentlichen zwei Prinzipien massgebend, der Additionsmechanismus und

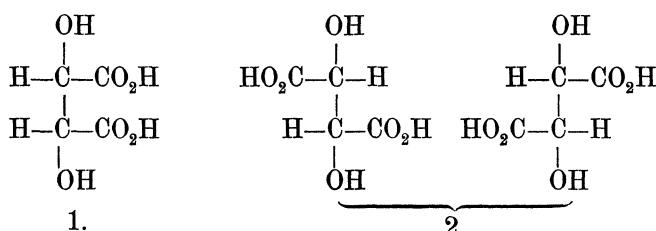
131) Das von Erlenmeyer l. c. untersuchte Äthylenderivat entspricht dem Typus  $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CR}_1\text{R}_3$ .

132) Vgl. Wislicenus, Abhandl. d. Königl. Sächs. Ges. 1887; van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 77.

die gegenseitige Beeinflussung der Gruppen innerhalb des Moleküls. Die auf dem Additionsmechanismus basierende Methode macht die Voraussetzung, „dass bei einem chemischen Vorgange, in diesem Falle einer Addition, die atomistische Struktur soweit als möglich unverändert bleibt“. Wenn nun bei der Anlagerung von zwei OH-Gruppen an Malein- und Fumarsäure (unter gleichzeitiger Umwandlung der



Meseweinsäure (1.) im zweiten Traubensäure (2.) entsteht, so folgt hieraus für Maleinsäure die obige Formel I, für Fumarsäure Formel II.



In welcher Weise die wechselseitige Beeinflussung zweier Gruppen im Molekül eine Konfigurationsbestimmung ermöglicht, zeigt gleichfalls das Beispiel der Malein- und Fumarsäure. Beide Verbindungen verdanken ihren Säurecharakter den  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen. Da nun erfahrungs-gemäss zwei benachbarte  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen sich in ihrer Wirkung verstärken, so dürfen wir schliessen, dass in der stärkeren Säure, der Maleinsäure, die beiden  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen in Nachbarstellung vorhanden sind, während sich in der schwächeren Fumarsäure die  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen in Gegenstellung befinden. Massgebend für diese Auffassung der Konfiguration beider Körper ist ferner der Umstand, dass in der Maleinsäure die beiden  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen leicht mit einander in Reaktion treten, nicht dagegen in der Fumarsäure.

#### f. Ringförmige Kohlenstoffverbindungen.

**38. Bildung und Stabilität ringförmiger Verbindungen.** Mit Hülfe der Tetraedertheorie gelingt es leicht, die merkwürdigen Verhältnisse der Bildung und Stabilität ringförmiger Kohlenstoffverbindungen zu erklären.

Bei Verbindungen von mehreren Kohlenstoffatomen, sogenannten Kohlenstoffketten, ist sehr häufig die Beobachtung gemacht worden, dass gerade solche Gruppen, die an scheinbar entfernten Kohlenstoffatomen (z. B. dem ersten und vierten) haften, mit besonderer Leichtigkeit in chemische Wechselwirkung mit einander treten.

Stellen wir uns nun auf Grund der Tetraedertheorie eine Verbindung von vier Kohlenstoffatomen dar, so erkennen wir, dass unter Wahrung des Prinzips der freien Drehbarkeit der Kohlenstoffatome um ihre Verbindungsaxe eine Stellung möglich ist, bei der die Gruppen *A* und *B* an den Kohlenstoffatomen 1. und 4. sich sehr nahe stehen (Fig. 9). Noch geringer ist die Entfernung zweier end-

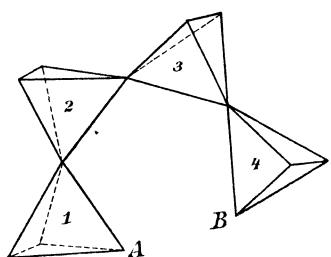


Fig. 9.

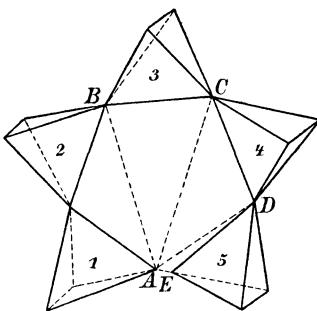


Fig. 10.

ständiger Gruppen bei fünf, grösser dagegen bei drei Kohlenstoffatomen. Zahlenmässig verhalten sich in den aus 2, 3, 4 und 5 Kohlenstoffatomen bestehenden Systemen die Entfernungen der korrespondierenden Bindestellen *AB*:*AC*:*AD*:*AE* wie:

$$1,000 : 1,022 : 0,667 : 0,068. \text{<sup>133)}</sup> (\text{Fig. 10.})$$

Denken wir uns nun die Kohlenstoffringe cyklisch geschlossen, wie es Fig. 11 für den Dreiring, Fig. 12 für den Vierring, Fig. 13 für

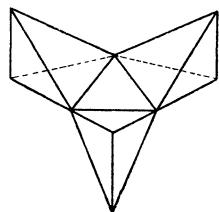


Fig. 11.

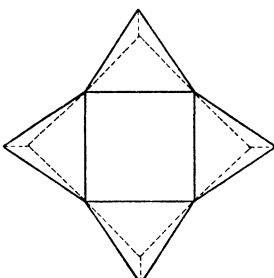


Fig. 12.

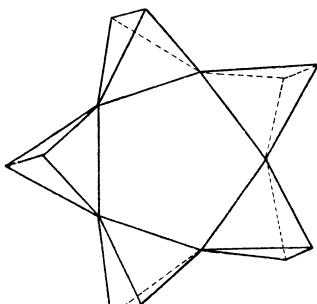


Fig. 13.

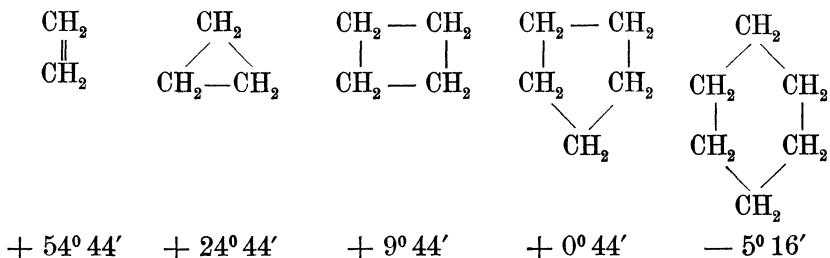
den Fünfring zeigt. Dann erkennen wir, dass es zur Bildung eines Fünfrings einer wesentlich geringeren Ablenkung bedarf, als zur

<sup>133)</sup> *Wislicenus*, Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen etc., Leipzig 1887, p. 72.

Bildung eines Vierrings, und zu der des Vierrings wieder einer geringeren Ablenkung, als zu der des Dreirings. In Übereinstimmung mit einer solchen Darstellung steht z. B. die Thatsache, dass die Bildung eines Vierrings erheblich leichter erfolgt als die eines Dreirings.

Zum Zustandekommen eines solchen Ringes ist, wie ersichtlich, eine jeweils verschiedene Ablenkung der Kohlenstoffvalenzen aus ihrer natürlichen Richtung erforderlich. Die Kohlenstoffvalenzen bilden nach der Tetraedertheorie mit einander Winkel von je  $109^{\circ} 28'$ . Unter der Voraussetzung, dass die Valenzen zweier Atome geradlinig und nicht im Winkel auf einander wirken, ergeben sich für die verschiedenen Kohlenstoffringe folgende Werte der „Ablenkung“ der einzelnen Valenzen aus ihrer natürlichen Richtung:

Dimethylen Trimethylen Tetramethylen Pentamethylen Hexamethylen



Die durch die Ablenkung der Valenzen bewirkte Spannung bietet, nach von Baeyer's „Spannungstheorie“<sup>134)</sup> ein Mass für die Stabilität des Ringes; je grösser die in einem Ringe vorhandene Spannung, um so leichter findet Aufspaltung statt. Zahlreiche experimentell gefundene Thatsachen stehen mit dieser Theorie durchaus im Einklang.

Die ringförmigen Verbindungen beanspruchen insofern ein besonderes Interesse, als bei ihnen geometrische und optische Isomerie gleichzeitig auftreten kann und in einer Reihe von Fällen auch aufgefunden worden ist. Durch die Teilnahme je zweier von den Kohlenstoffvalenzen an der Ringbildung ist die Lage der beiden anderen derart fixiert, dass *cis*- und *trans*-Isomeren auftreten können, ähnlich wie bei den Äthylderivaten. Andererseits gestattet die Lagerung der Atome in verschiedenen Ebenen das Auftreten enantiomorpher Formen, d. h. optischer Antipoden.

Unter den hierher gehörigen Untersuchungen sind in allererster Linie die von von Baeyer über den Sechsring zu nennen.

134) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18 (1885), p. 2278.

**39. Die Stereochemie des Kamphers.** Spezielle Erwähnung möge von den cyklischen Verbindungen seiner eigenartigen stereochemischen Verhältnisse wegen der Kampher finden. Der Kampher ist in zwei optisch aktiven, enantiomorphen Formen bekannt, als d-Kampher (Japankampher) und als l-Kampher (Matricariakampher), deren Formeln nach *Bredt*<sup>135)</sup> die folgenden sind (Fig. 14):

Hiernach enthält der Kampher zwei asymmetrische Kohlenstoffatome mit ungleichen Substituenten (1 u. 4). Nach der Regel von *van't Hoff*

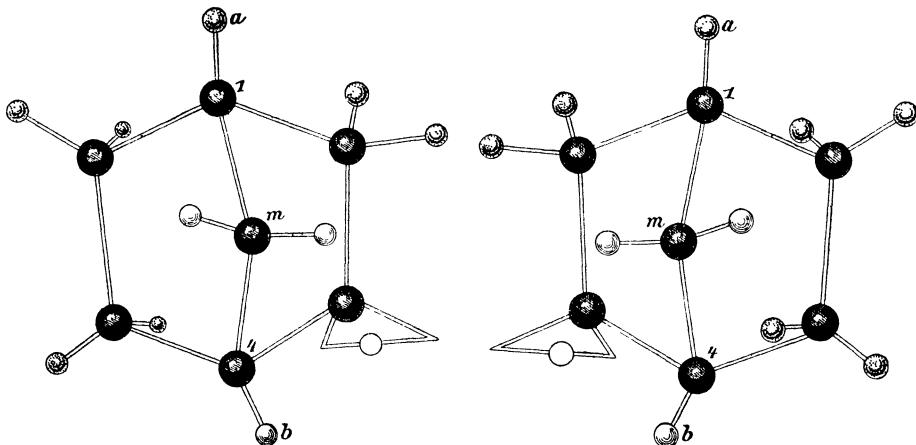
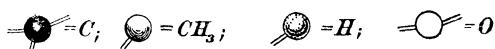


Fig. 14.

*Hoff* sollte man also vier optische Isomere erwarten, nämlich zwei Racemverbindungen, die mit einander geometrisch isomer sind. Die Betrachtung der Bindungsverhältnisse in obigen Formeln führt indessen, in Übereinstimmung mit den Thatsachen, nur zu zwei optisch Isomeren. Sie zeigt nämlich, dass durch das Vorhandensein eines Brückenkohlenstoffatoms *m* im Sechsring die Lage der für das Zustandekommen von geometrischer Isomerie massgebenden Atome resp. Gruppen *a* und *b* in einer Weise festgelegt ist, dass neben den beiden optisch Isomeren keine geometrisch Isomeren auftreten können<sup>136)</sup>.

**40. Die Stereochemie des Benzols.** Entsprechend seiner Bedeutung für die organische Chemie sei ferner unter den cyklischen Verbindungen das Benzol erwähnt.

135) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26 (1893), p. 3047.

136) Vgl. hierzu Jacobson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35 (1902), p. 3984.

Die *Kekulé*'sche Benzolformel wurde p. 341 mitgeteilt. Unter den später vorgeschlagenen Formeln befinden sich zahlreiche, in denen eine räumliche Verteilung der Atome angenommen wird. Allein alle Versuche, „die Atome des Benzolmoleküls anders als in einer Ebene gelagert darzustellen“, sind zu verwerfen<sup>137)</sup>, denn solche Formeln lassen bei gewissen Substitutionsprodukten das Auftreten enantiomorpher, d. h. optisch aktiver Formen erwarten<sup>138)</sup>, was mit den bisherigen Versuchsergebnissen in Widerspruch steht.

Dem gegenüber befürwortet *Graebe*<sup>139)</sup> eine auf der Tetraedertheorie basierende Formel, in der sämtliche Atome wie in der alten *Kekulé*'schen Formel in einer Ebene liegen und somit das Fehlen enantiomorpher Formen bei Substitutionsprodukten seine Erklärung findet.

### B. Die Stereochemie des Stickstoffs, Schwefels, etc.

Bei den Verbindungen des Stickstoffs sind in stereochemischer Hinsicht zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem der Stickstoff als dreiwertiges oder als fünfwertiges Element auftritt, d. h. mit drei oder fünf Valenzen behaftet ist.

**41. Dreiwertiger Stickstoff.** Bezuglich der Anordnung der Valenzen des dreiwertigen Stickstoffs sind wiederum im wesentlichen zwei Fälle zu unterscheiden:

1) der Stickstoff ist mit drei einwertigen Elementen oder Gruppen verbunden, wie in dem Typus:  $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ;

2) der Stickstoff ist einerseits an ein Element (z. B. Kohlenstoff) doppelt gebunden, während die dritte Valenz durch ein einwertiges Radikal oder Element gesättigt ist:  $=\text{C}=\text{N}-\text{R}$ .

Im Falle 1) darf man annehmen, dass alle drei Valenzen in einer Ebene liegen<sup>140)</sup>. Die Annahme einer Lagerung in zwei Ebenen würde nämlich bei Verbindungen dieses Typus Spiegelbildisomerie resp. optische Aktivität erwarten lassen, eine Vorhersagung, die durch das Experiment bisher nicht bestätigt worden ist<sup>141)</sup>. Man kann sich

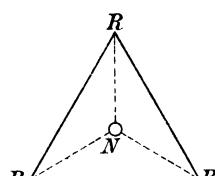


Fig. 15.

137) *van't Hoff*, Dix années dans l'histoire d'une théorie 1887; vgl. auch *Marchwald*, Die Benzoltheorie, Stuttgart 1897, p. 14.

138) Vgl. dagegen *Vaubel*, Stereochemische Forschungen, München 1898, p. 66.

139) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35 (1902), p. 526.

140) *van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 128.

141) *Hantzscher* u. *Kraft*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23 (1890), p. 2780; *Behrend*, Liebig's Ann. d. Chem. 257 (1890), p. 203.

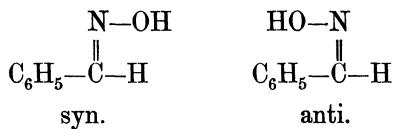
demnach das dreiwertige Stickstoffatom im Mittelpunkte eines gleichseitigen Dreiecks vorstellen, an dessen Ecken die Substituenten stehen (Fig. 15). Bei Gleichheit der drei Substituenten wird die entstehende Konfiguration die Symmetrie eines gleichseitigen Dreiecks haben, bei Verschiedenheit diejenige eines ungleichseitigen Dreiecks. Hiernach sind räumlich Isomere nicht denkbar.

Fall 2) dagegen giebt Veranlassung zu Isomerie. Man erklärt diese Isomerie nach *Hantzsch und Werner*<sup>142)</sup> unter Zuhilfenahme räumlicher Vorstellungen folgendermassen: Denkt man sich das Stickstoffdreieck mit dem Kohlenstofftetraeder so kombiniert, dass beide Elemente mit einander in Doppelbindung stehen, so resultiert Fig. 16. Der am Stickstoff stehende Substituent *A* wird sich nun unter dem Einfluss der Anziehung, die *X* und *Y* auf ihn ausüben, nach *X* oder nach *Y* hinneigen, so dass zwei Isomere möglich sind. Von diesen beiden Stereomeren ist zufolge der verschiedenen grossen Anziehung, die *X* und *Y* auf *A* ausüben, das eine stabil, das andere labil.

Nach *Hantzsch und Werner* wird die hier vorliegende Isomerie durch folgende Formelbilder veranschaulicht:



Man unterscheidet solche Isomeren als syn- und anti-Körper. Als Beispiel seien die beiden „Benzaldoxime“ genannt:



**42. Fünfwertiger Stickstoff.** Beim fünfwertigen Stickstoffatom sind räumliche Vorstellungen von der Anordnung der Valenzen gerade in neuester Zeit zur Erklärung der Bildungs-, Stabilitäts- und Isomerieverhältnisse mit grossem Erfolge angewandt worden.

Von den für das fünfwertige Stickstoffatom vorgeschlagenen Raumformeln seien folgende genannt:

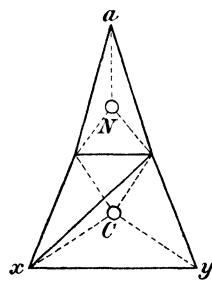


Fig. 16.

142) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23 (1890), p. 11.

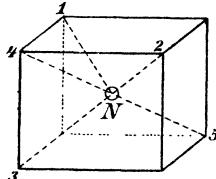


Fig. 17.

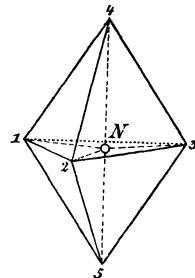


Fig. 18.

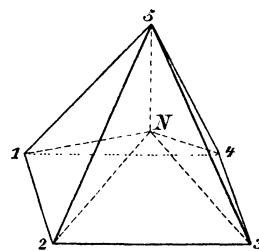


Fig. 19.

die von *van't Hoff*<sup>143)</sup> (Fig. 17), von *Willgerodt*<sup>144)</sup> (Fig. 18), und von *Bischoff*<sup>145)</sup> (Fig. 19) herrühren. Auf Grund der *Bischoff*'schen Pyramide lassen sich nach *Wedekind*<sup>146)</sup> Modelle konstruieren, die die Isomeren sowohl des dreiwertigen als auch des fünfwertigen Stickstoffs erklären. Nach *Wedekind*'s Annahme ist der Stickstoff in allen Verbindungen fünfwertig, nur vermag er nicht in allen Fällen seine fünf Valenzen zu äussern. So können von den fünf Valenzen der *Bischoff*'schen Pyramide zwei, z. B.  $N_4$  und  $N_5$ , latent werden, wobei die in den stereomeren Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs angenommene Valenz-Gruppierung resultiert.

**43. Das asymmetrische Stickstoffatom.** Unter einem asymmetrischen Stickstoffatom versteht man ein mit fünf verschiedenen Elementen oder Gruppen verbundenes. Derartige Stickstoffverbindungen können, wie *Wedekind*<sup>147)</sup> gefunden hat, in stereomeren Formen erhalten werden, wenn man die mit dem Stickstoff zu verbindenden Gruppen in verschiedener Reihenfolge einführt.

Die so erhaltenen optisch inaktiven Verbindungen lassen sich nach den üblichen Methoden in optisch aktive Komponenten spalten, wie dies zuerst *Le Bel*<sup>148)</sup> und neuerdings *Pope* und *Peachey*<sup>149)</sup> und *Pope* und *Harvey*<sup>150)</sup> gezeigt haben.

**44. Das asymmetrische Schwefel-, Selen- und Zinnatom.** Das Schwefelatom tritt in gewissen Verbindungen als vierwertiges Element auf, entsprechend dem Typus  $SR_1R_2R_3R_4$ .

143) Ansichten über die organische Chemie, Braunschweig 1881.

144) J. f. prakt. Chemie 37 (1888), p. 450.

145) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23 (1890), p. 1970.

146) Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs, Leipzig 1899, p. 124.

147) I. c. (Anm. 146), p. 32.

148) Paris C. R. 112 (1891), p. 725.

149) Paris C. R. 129 (1899), p. 767; J. chem. soc. 75 (1899), p. 1127.

150) Proc. chem. soc. 17 (1901), p. 120.

Es schien a priori möglich, dass hier die vier Gruppen in ähnlicher Weise räumlich angeordnet sind, wie beim Kohlenstoffatom. Danach hätte man sich also auch das vierwertige Schwefelatom als Mittelpunkt eines Tetraeders zu denken, an dessen Eckpunkten die vier Gruppen stehen. Bei Verschiedenheit aller vier Gruppen sollten dann solche Verbindungen, genau wie die des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, in zwei enantiomorphen Formen auftreten, d. h. in optisch aktive Komponenten spaltbar sein.

Die Versuche von *Pope* und *Peachey*<sup>151)</sup> und *Smiles*<sup>152)</sup> haben nun in der That die Spaltbarkeit solcher Verbindungen ergeben und damit die Berechtigung der Annahme einer räumlichen Atomgruppierung erwiesen.

Genau das Gleiche gilt, wie *Pope* und *Neville*<sup>153)</sup> gezeigt haben, für die Verbindungen des vierwertigen asymmetrischen Selenatoms.

Schliesslich sei bemerkt, dass *Pope* und *Peachey*<sup>154)</sup> auch bei einer Verbindung des vierwertigen asymmetrischen Zinnatoms durch Spaltung zu einem optisch aktiven Produkt gelangten. Die genannten Autoren knüpfen hieran die Vermutung, dass ebenso wie das Zinn, auch die übrigen der Kohlenstoffgruppe des periodischen Systems angehörenden Elemente zur Bildung optisch aktiver Verbindungen befähigt sind.

### III. Anhang. Von E. Study.

**45. Spekulationen über die Atomgewichte.** Die auffallende Annäherung der kleineren auf H = 1 oder O = 16 bezogenen Atomgewichte an ganze Zahlen (vgl. Nr. 10) und deren Anordnung im periodischen System mussten den Gedanken nahe legen, die Atomgewichte durch ein mathematisches Gesetz darzustellen. Es ist das eine Frage von der grössten theoretischen Bedeutung, und von nicht geringerem praktischem Wert. Gelänge es, von den vorhandenen Daten aus ein solches Gesetz wahrscheinlich zu machen, so hätte man in der Ausgleichungsrechnung ein Mittel, sämtliche Atomgewichte mit einem bisher nicht erhörten Grade von Genauigkeit zu bestimmen und jede neue stöchiometrische Messung würde diese Genauigkeit bei allen Elementen zugleich steigern. Man würde auch ein Mittel haben, konstante sog. Verunreinigungen zweifelhafter Elemente zu entdecken,

151) J. chem. soc. 77 (1900), p. 1072.

152) J. chem. soc. 77 (1900), p. 1174.

153) Proc. chem. soc. 18 (1902), p. 198; J. chem. soc. 81 (1902), p. 1552.

154) Proc. chem. soc. 16 (1900), p. 42.

wie sie z. B. beim Tellur schon vermutet worden sind, und würde überhaupt den schwierigen Elementen ganz anders gegenüberstehen als gegenwärtig. Nach bisherigen Untersuchungen kann indessen nur die Existenz eines solchen Gesetzes als gesichert gelten, während dessen Form noch unbekannt ist. Es ist schwer, die Grenzen zu beurteilen, innerhalb deren die Spekulation sich bewegen darf. Von der Ausgleichungsrechnung ist bei Bestimmung der Atomgewichte bis jetzt nur wenig Gebrauch gemacht worden, und zum Teil wohl mit Recht, da die konstanten Fehler, die sicher in einer grösseren Zahl von Beobachtungen stecken, die veränderlichen Beobachtungsfehler öfter bei weitem übersteigen werden<sup>155)</sup>. — Die Tafeln der internationalen Atomgewichts-Kommission bieten nur eine Anzahl von Dezimalen, womit Unsicherheiten sehr verschiedener Grössenordnungen in eine Klasse geworfen werden, und sie geben überdies bei mehreren Elementen verschiedene Dezimalstellen je nach der Wahl der Basis  $H = 1$  oder  $O = 16$ , lassen also bei einem und demselben Element die Schätzung des Fehlers im Verhältnis von 1 : 10 variierten!

*R. J. Strutt*<sup>156)</sup> geht von acht der bestbekannten Atomgewichte aus und findet, unter Benutzung einer von *Laplace* angegebenen Formel der Wahrscheinlichkeitsrechnung und unter der Annahme  $O = 16$  die Wahrscheinlichkeit der beobachteten Annäherung an ganze Zahlen — wenn sie auf Zufall beruhen sollte — kleiner als 0,0012.

Umfassendere Überlegungen ähnlicher Art hatte zuvor schon *J. R. Rydberg*<sup>157)</sup> angestellt, um darauf eine weitere Ausgestaltung des periodischen Systems zu gründen. Er findet bei Berücksichtigung einer grösseren Zahl von Elementen noch sehr viel kleinere Wahrscheinlichkeiten. Die Atomgewichte werden in der Form  $P = N + D$  geschrieben ( $O = 16$ ), wobei  $N$  eine ganze Zahl bedeutet, und  $D$  bei kleineren Werten von  $P$  stark hinter der Einheit zurückbleibt. Bei grösseren Werten von  $P$  geschieht die Bestimmung von  $N$  unter vor-

155) Bearbeitungen der *Stas'schen* — und zum Teil auch anderer — Experimente haben vorgenommen *W. Ostwald*, *van der Plaats*, *J. Thomsen*, *F. W. Clarke* (Zusammenstellung und Litteratur bei *Rudorf*, Periodisches System, p. 316), ferner *F. W. Clarke*, The Calculation of Atomic Weights, *Chem. News* 86 (1902), p. 78—79, wo 30 sieben Elemente involvierende Messungen ausgeglichen werden. Vgl. auch *Jul. Meyer*, *Ztschr. f. anorg. Chem.* 43 (1905), p. 242—250, wo noch einige weitere Litteratur angeführt wird. — Einen Bericht über — grösstenteils dilettantische — Versuche, Gesetzmässigkeiten in den Atomgewichtszahlen zu finden, giebt *Rudorf* a. a. O.

156) *Phil. Mag.* (6) 1 (1901), p. 311.

157) Seit 1886. Die Hauptarbeit: Studien über Atomgewichtszahlen, *Ztschr. f. anorg. Chem.* 14 (1897), p. 66—102.

sichtiger Anlehnung an das periodische Gesetz.  $D$  kann dann den Betrag von mehreren Einheiten erreichen.  $N$  hat bei den Elementen ungerader Valenz im allgemeinen die Form  $4n - 1$ , und bei denen gerader Valenz die Form  $4n$ , wo  $n$  wieder eine ganze Zahl ist. Ausgenommen sind in der Reihe H . . . Fe nur die Elemente H, N, Sc, sowie Be, diese Ausnahmen sind also so wenig zahlreich, dass die ganze Anordnung nicht auf Zufall beruhen kann<sup>158)</sup>. Ausserdem treten Gesetzmässigkeiten hervor, wenn die Elemente nach Werten von  $N$  in eine Reihe geordnet werden, und der Gang der  $D$ -Werte lässt in jeder der grossen Perioden (44 in den  $N$ -Werten) bei den Elementen gerader wie ungerader Valenz zwei Maxima und zwei Minima erkennen.

Der Wasserstoff nimmt, wie auch im periodischen System, eine Sonderstellung ein, und zwischen H und He würde *ein* hypothetisches Element (Coronium?) einzuschieben sein. Die sonstigen Lücken sind mit dem periodischen System wenigstens nicht unvereinbar.

Die einfach der Grösse nach geordneten Atomgewichte hat *J. H. Vincent* unter der Annahme  $H = 1$  durch die Formel  $N^q$ , wo  $N$  eine ganze Zahl und  $q$  eine Konstante ist ( $= 1,21$ ) angenähert darzustellen gesucht<sup>159)</sup>. Es muss dann eine Lücke zwischen H und He, und eine zweite zwischen He und Li angenommen werden, die folgende Reihe wird lückenlos bis zu den seltenen Erden hin. Die Abweichungen, die in extremen Fällen (Jod) bis zu vier Einheiten, und bis zu 4% des Atomgewichts (He, C, S u. s. w.) betragen, lassen ein deutliches Gesetz nicht hervortreten.

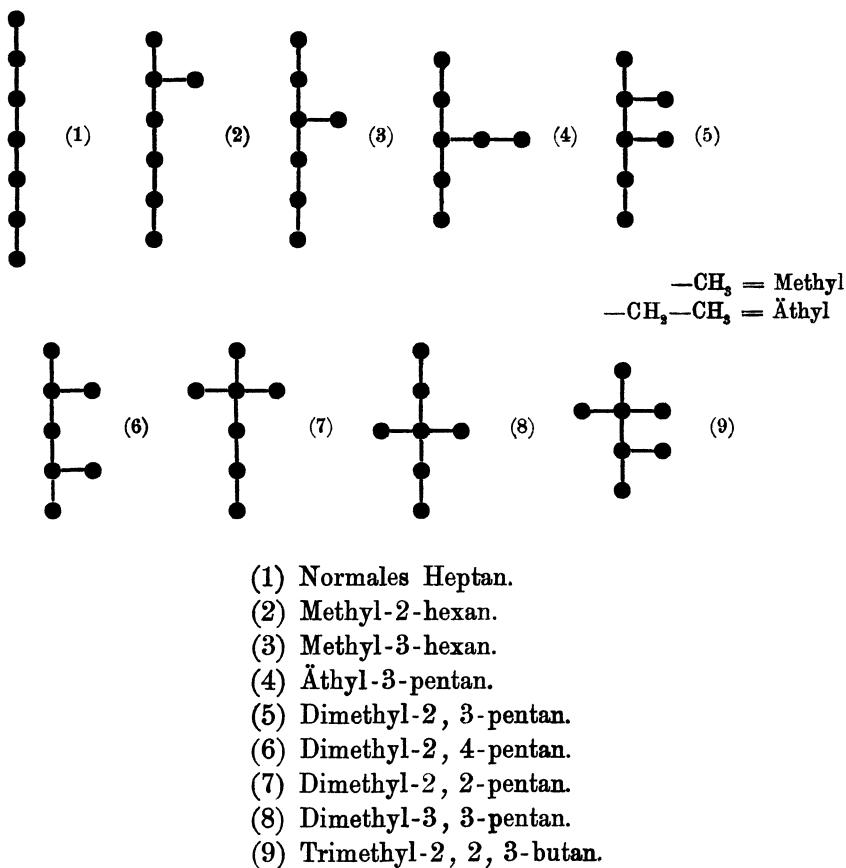
Mit der hier behandelten Frage stehen spektralanalytische Gesetzmässigkeiten im Zusammenhang. Vgl. den Beitrag von *C. Runge* im zweiten Halbbande.

**46. Kombinatorische Fragen.** Nimmt man für jedes Element eine bestimmte Maximalvalenz an, setzt man voraus, dass jedes mit jedem sich verbinden kann, und sieht man von stereometrischen Überlegungen ab, so wird die Bestimmung der formal-denkbaren Verbindungen und Radikale aus  $n$  Atomen eine rein kombinatorische Aufgabe (vgl. Nr. 9). Der Wert solcher Betrachtungen ist indessen im allgemeinen gering angesichts der Unwahrscheinlichkeit schon so ein-

158) R. gibt an, dass die Wahrscheinlichkeit der thatächlichen Verteilung der  $N$ -Werte auf die vier Gruppen  $4n$ ,  $4n + 1$ ,  $4n + 2$ ,  $4n + 3$  über sieben Millionen mal kleiner sei als „die wahrscheinlichste Verteilung“ derselben Werte.

159) Phil. Mag. (6) 4 (1902), p. 103—115. Daselbst auch ein Referat über einige ältere Versuche angenäherter Darstellung der Atomgewichte.

facher Verbindungen wie  $C \equiv C^{160})$  und der Thatsache, dass stereochemische Isomere eben nicht als äquivalent erachtet werden dürfen. Indessen sind bei Ketten- und Ringbildungen der organischen Chemie die Voraussetzungen für die Anwendung der reinen Kombinatorik zum Teil günstiger. Als Beispiel betrachten wir kurz die Paraffine. Ein Kohlenwasserstoff der Formel  $C_nH_{2n+2}$  ist, wenn Stereomere (die von  $n = 7$  an auftreten können) nicht unterschieden werden, völlig bestimmt durch die Verkettung seiner Kohlenstoffatome. Von diesen ist jedes an ein, zwei, drei oder vier andere einfach gebunden, und zwar so, dass die ganze Figur keinen Ring enthält. Alle sog. Heptane  $C_7H_{16}$  z. B. werden durch die folgenden Figuren erschöpft:



<sup>160)</sup> Wie weit das wirklich Gefundene hinter solchem Phantasiespiel zurückbleibt, zeigt bei aller seiner Reichhaltigkeit das grosse Werk von **M. M. Richter**, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen (Hamburg u. Leipzig, 1900—1901).

(3) und (5) sind in je zwei enantiomorphen Formen anzunehmen (s. Nr. 18). Bekannt sind bis jetzt die Heptane (1), (2), (3) — dieses als racemisches Gemisch, vgl. Nr. 19 — (4), (7), (8); ausserdem ist noch ein Heptan von unbekannter Struktur dargestellt worden. Dagegen kennt man alle Paraffine, die Werten  $n < 7$  entsprechen. (Vgl. das in Anm. 160 citierte Lexikon von *M. M. Richter*.)

Die Anzahl  $N$  der einem gegebenen Werte von  $n$  entsprechenden Figuren der bezeichneten Art, die „Bäume“ (trees) genannt werden, hat *A. Cayley* behandelt<sup>161)</sup>. Entsprechende Werte von  $n$  und  $N$  sind

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, \dots$$

$$N = 1, 1, 1, 2, 3, 5, 9, 18, 35, 75, 159, 355, 802, \dots$$

Die Anzahlen der entsprechenden Alkohole  $C_nH_{2n+1}(OH)$  sind<sup>162)</sup>

$$N_1 = 1, 1, 2, 4, 8, 17, 39, 89, 211, 507, 1238, 3057, 7638$$

(wobei wieder die hier von  $n = 5$  an auftretenden Stereoisomeren nicht unterschieden sind).

Es liegt in der Natur der Sache, dass solche kombinatorische Aufgaben auch in ganz anderem Zusammenhang sich darbieten können; so ist *Cayley* tatsächlich durch rein-mathematische Spekulationen zur Betrachtung der „Bäume“ veranlasst worden. Formale Analogien zu den chemischen Strukturformeln, die in der Theorie der Invarianten binärer (und anderer) algebraischer Formen (Art. I B, 2) auftreten, haben zu der phantastischen Hoffnung Anlass gegeben, die Chemie könne aus diesem Zweige der Algebra Gewinn ziehen<sup>163)</sup>. Mit Recht hat indessen schon *M. Noether* in einem Referate über solche Bemühungen<sup>164)</sup> auf das Äusserliche des ganzen Zusammenhangs und auf das Fehlen einer wirklichen Analogie aufmerksam gemacht. Gleichwohl ist der erwähnte Gedanke neuerdings wieder aufgetaucht. Ein Fortschritt in der Chemie soll angeblich dadurch herbeigeführt werden, dass man

161) Die Hauptarbeit: On the Analytical Forms called Trees, with Application to the Theory of Chemical Combinations, Rep. Brit. Assoc. 1875, p. 257 — 305 = Coll. Math. Papers 9, Nr. 610. (Vgl. ebenda Nr. 586.) Dazu — insbesondere wegen der Fälle  $n = 12, 13$ : *F. Herrmann*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13 (1880), p. 792; *Delannoy*, Bull. Soc. chim. Paris (3) 11 (1894), p. 239 — 248; ferner *S. M. Losanitzsch*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30 (1897), p. 2423.

162) *A. Cayley*, Coll. Pap. 9, Nr. 621; *F. Flavitzky*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9 (1876), p. 267. S. ferner *R. Anschiütz*, ebenda 35 (1902), p. 3457, u. a. m.

163) *J. J. Sylvester*, On an Application of the New Atomic Theory etc., Amer. Journal of Math. 1 (1878), p. 64; *Clifford*, ebenda p. 126.

164) Fortschr. d. Math. 10 (1878, Berlin 1880), p. 91.

die graphischen Strukturformeln durch verwickeltere Zeichen ersetzt, z. B. die Strukturformel HOOH in der Form schreibt: (oo')(oh)(o'h').<sup>165)</sup>

---

165) *P. Gordan und W. Alexejeff*, Übereinstimmung der Formeln der Chemie und der Invariantentheorie, Sitzgsber. der phys.-med. Societät zu Erlangen 1900 = Ztschr. phys. Chem. 35 (1900), p. 610—633. Reférat darüber Beibl. Ann. Phys. 25 (1901), p. 87; *Alexejeff*, Ztschr. phys. Chem. 36 (1901), p. 740; *E. Study*, ebenda 37 (1901), p. 546. Erwiderung von *Alexejeff*, ebenda 38 (1901), p. 750.

---

(Abgeschlossen im März 1905.)