

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_0188

LOG Titel: II. Stereochemie.

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

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 Entwicklungsstufe 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*. Pasteur⁹¹⁾ hatte im Jahre 1848 gefunden, dass neben der schon bekannten Rechts-Weinsäure eine mit ihr isomere Säure, die Links-Weinsäure 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 drehen* 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. links-hemiedrischen 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 Polarisationssebene 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 Pasteur⁹²⁾ 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. 535; 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*⁹³⁾ 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*⁹⁴⁾ und *Le Bel*⁹⁵⁾ 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 *Kekulé's*chen 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*⁹⁶⁾ die Aufgabe der Naturwissenschaft dahin abgrenzt, dass sie lediglich Bilder des wirklichen Geschehens von solcher Art zu entwerfen hat, dass die denotwendigen Folgen der Bilder stets wieder die Bilder der naturnotwendigen 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 uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte structuurformules 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 worden.

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).

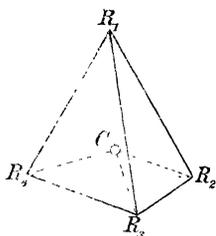


Fig. 1.

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.

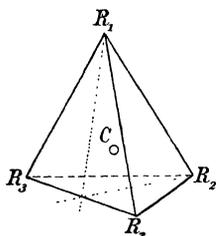


Fig. 2.

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 verbunden sind, lassen sich

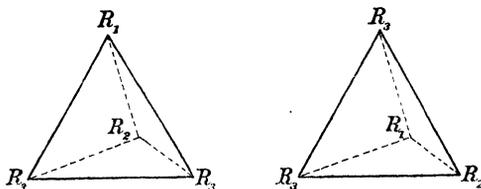


Fig. 3.

zueinander so ineinander ge-
 zueinander so ineinander ge-
 bestehende Symmetrie stets zur Deckung bringen, wie man aus der Figur 3 leicht ersieht, wenn man die beiden Tetraeder so ineinander ge-