

## 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\_0212

**LOG Titel:** 33. Die Hypothese von Guye und Crum Brown

**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 these 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)

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 verschieden grossen Anziehung von  $g_1$  und  $g_2$  aus der Symmetrieebene heraustreten wird.

Die Differenz der Gruppengewichte  $g_1 - g_2$  giebt 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 Kohlenstoffatom 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.