

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_0227

LOG Titel: III. Anhang.

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

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*¹⁵¹⁾ und *Smiles*¹⁵²⁾ 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*¹⁵³⁾ gezeigt haben, für die Verbindungen des vierwertigen asymmetrischen Selenatoms.

Schliesslich sei bemerkt, dass *Pope* und *Peachey*¹⁵⁴⁾ 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 Ausgleichsrechnung 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 Ausgleichsrechnung 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 werden¹⁵⁵). — 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 variieren!

*R. J. Strutt*¹⁵⁶) geht von acht der bestbekanntesten 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*¹⁵⁷) 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 kann¹⁵⁸). 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 gesucht¹⁵⁹). 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.

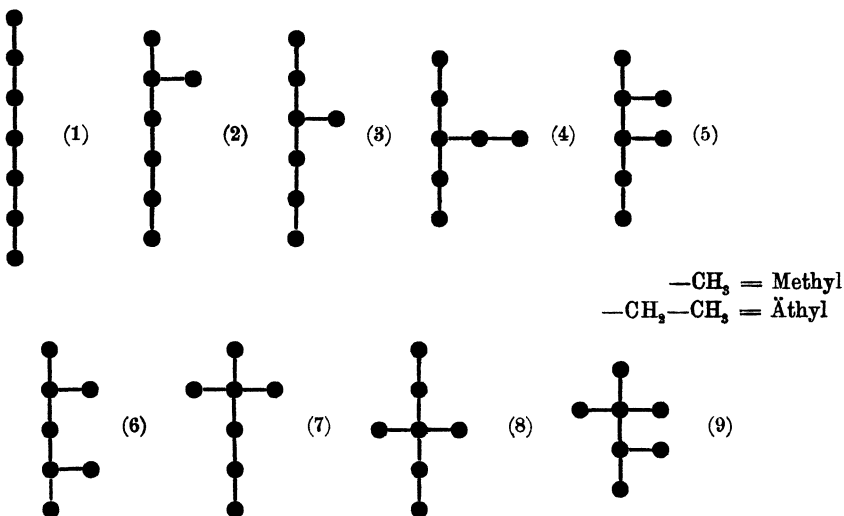
Mit der hier behandelten Frage stehen spektralanalytische Gesetzmässigkeiten im Zusammenhang. Vgl. den Beitrag von *C. Runge* im zweiten Halbbande.

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.* giebt an, dass die Wahrscheinlichkeit der thatsächlichen 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. Dasselbst 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:



- (1) Normales Heptan.
- (2) Methyl-2-hexan.
- (3) Methyl-3-hexan.
- (4) Äthyl-3-pentan.
- (5) Dimethyl-2, 3-pentan.
- (6) Dimethyl-2, 4-pentan.
- (7) Dimethyl-2, 2-pentan.
- (8) Dimethyl-3, 3-pentan.
- (9) Trimethyl-2, 2, 3-butan.

160) 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* behandelt¹⁶¹). 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 $C_nH_{2n+1}(OH)$ sind¹⁶²)

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

(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* thatsächlich durch rein-mathematische Spekulationen zur Betrachtung der „Bäume“ veranlasst worden. Formale Analogieen 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 ziehen¹⁶³). Mit Recht hat indessen schon *M. Noether* in einem Referate über solche Bemühungen¹⁶⁴) auf das Äusserliche des ganzen Zusammenhanges 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. Anschütz*, 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: $(oo')(oh)(o'h)$.¹⁶⁵⁾

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.)