SiB_6 enthielt, wahrscheinlich als Siliciumverbindung, etwas Eisen, das in einer besonderen Analyse bestimmt wurde.

Wir erhielten so folgende Zahlen (die aufgeführten Analysen entstammen Proben verschiedener Darstellungen):

SiB_3:	1.	2.	3.	Theorie
Bor	54.38	53.10	54.43	53 75
Silicium	44.86	46.44	46.25	46.25

SiB_6:	1.[1]	2.	3.	4.	Theorie
Bor	69.07	69.36	69.09	—	69.91
Silicium	29.89	30.10	29.45	—	30.09
Eisen	—	—	—	0.99	—

Paris, Juli 1900.

---

339. Hugo Kauffmann: Isomerienzahlen beim Naphtalin.

(Eingegangen am 13. Juli.)

1) Im letzten Hefte der »Berichte« beschäftigt sich Hermann Rey mit der Berechnung der Anzahl isomerer Naphtalinsubstitutionsproducte und giebt an, dass er trotz der ihm zugänglichen, sehr reichhaltigen Litteratur nirgends entsprechende Angaben finden konnte. Den Fachgenossen, die sich mit der Chemie des Naphtalins eingehender befasst haben, wird aber nicht entgangen sein, dass die Berechnung dieser Isomerienzahlen schon längst ausgeführt worden ist.

Meines Wissens ist Fulda der erste, der diese Berechnung in ihrem ganzen Umfange bewältigt hat. Die von Fulda gefundenen Zahlen sind schon vor mehreren Jahren von Noelting[2]) im Moniteur scientifique veröffentlicht worden. Auf Veranlassung meines Freundes Fulda habe ich eine mathematische Einkleidung der erhaltenen Zahlen versucht. Der Versuch war von bestem Erfolge begleitet, indem ich nicht nur das Problem lösen konnte, sondern auch noch auf ganz merkwürdige und eigenartige mathematische Functionen gestossen bin, die nach allem, was ich seither hierüber zu erfahren vermochte, von Seiten der Mathematiker noch sehr wenig gewürdigt werden. Die erste Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich in der Société de Chimie in Genf im Jahre 1894 gemacht; Referate finden sich in den Archives des Sciences physiques et naturelles[3]) und in der Chemikerzeitung.

---

[1]) In dieser Analyse wurde die Zersetzung durch Salpetersäure bewirkt.

[2]) [4] 8 I, 178—180; 1894. [3]) Troisième periode, t. XXXI, p. 516.

Erst vor Kurzem wieder habe ich das gleiche Thema behandelt[1]), die eben erwähnte Function näher charakterisirt und deren Bedeutung für die chemischen Theorien dargelegt. In meinen Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols und anderer cyclischer Verbindungen wollte ich gelegentlich einmal darauf zu sprechen kommen; die Studien Rey's veranlassen mich aber, jetzt schon darüber Einiges zu bringen.

2) Ich gebe hier die Formeln nicht in der ersten ursprünglichen, sondern in einer neuen, mathematisch exacteren Fassung.

Unter F(n) sei eine Function von n verstanden, welche die Eigenschaft habe, für jeden nicht ganzzahligen oder nicht positiven Werth von n gleich unendlich zu werden. Für jeden ganzzahligen und positiven Werth von n werde:

$$\begin{aligned} F(n) &= n(n-1)(n-2)\ldots 3.2.1 \\ &= n! \end{aligned}$$

Solche Functionen lassen sich angeben; sie haben die Form unendlicher Producte[2]). Um jegliche Irrthümer zu vermeiden, hebe ich ausdrücklich hervor, dass diese Functionen mit der Γ-Function oder dem zweiten Euler'schen Integral nichts zu thun haben.

Bezeichnet man durch die Buchstaben A, B u. s. w. beliebige einwerthige Atome oder Radicale, mit n_h die Anzahl der Wasserstoffatome, mit n_a die Anzahl der A, mit n_b die der B u. s. w., so kann man die Zahl Z der isomeren Naphtalinderivate von der Formel $C_{10}H_{n_h}A_{n_a}B_{n_b}\ldots$ leicht berechnen. Es ist:

$$Z = \frac{1}{4}\,\frac{8!}{F(n_h).F(n_a).F(n_b)\ldots} + \frac{3}{4}\,\frac{4!}{F\left(\frac{n_h}{2}\right)\cdot F\left(\frac{n_a}{2}\right)\cdot F\left(\frac{n_b}{2}\right)\ldots}.$$

Die Richtigkeit dieser Formel lässt sich auf rein mathematischem Wege nachweisen. Zwischen den verschiedenen Argumenten n besteht natürlich die Gleichung:

$$n_h + n_a + n_b \ldots = 8.$$

3) An einigen Beispielen soll der Gebrauch der Formeln erläutert werden. Wie viel Sulfosäuren von der Formel

$$C_{10}H(NH_2)_2(OH)_2(COOH)(SO_3H)_2$$

giebt es? Man setze:

$$NH_2 = A,\quad OH = B,\quad COOH = D,\quad SO_3H = E,$$

dann ist:

$$n_h = 1,\quad n_a = 2,\quad n_b = 2,\quad n_d = 1,\quad n_e = 2,$$

somit:

$$Z = \frac{1}{4}\,\frac{8!}{F(1).F(2).F(2).F(1).F(2)} + \frac{3}{4}\,\frac{4!}{F(^1/_2).F(1).F(1).F(^1/_2).F(1)}.$$

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1900, 209.

[2]) Die mathematische Entwickelung dieser Functionen übergehe ich hier, da diese den Rahmen der »Berichte« überschreiten würde.

Aus der oben gegebenen Definition von $F(n)$ folgt:

$$F(1) = 1,$$
$$F(2) = 2.1 = 2$$

und
$$F(1/2) = \infty,$$

also findet man:

$$Z = \frac{1}{4}\frac{8!}{1.2.2.1.2} + \frac{3}{4}\frac{4!}{\infty.1.1.\infty.1}$$
$$= 1260.$$

Rey hat dieselbe Zahl gefunden.

Wie in diesem Beispiele, so ist auch bei vielen anderen in der Formel für Z der zweite Summand ohne Einfluss, da eben in seinem Nenner der Factor ∞ auftritt, welcher das ganze Glied zu Null macht. In folgendem Beispiele ist dies nicht der Fall.

Wie gross ist die Anzahl der Sulfosäuren von der Formel

$$C_{10}H_2(NH_2)_2(OH)_2(SO_3H)_2?$$

Hier ist zu setzen:

$$NH_2 = A, \quad OH = B, \quad SO_3H = D$$

und
$$n_b = 2, \quad n_a = 2, \quad n_b = 2, \quad n_d = 2.$$

Für die Isomerienzahlen ergiebt sich dann:

$$Z = \frac{1}{4}\frac{8!}{F(2).F(2).F(2).F(2)} + \frac{3}{4}\frac{4!}{F(1).F(1).F(1).F(1)}$$
$$= \frac{1}{4}\frac{8!}{2.2.2.2} + \frac{3}{4}\frac{4!}{1.1.1.1}$$
$$= 648.$$

4) Ausser den eben beschriebenen Isomerienzahlen hat Rey noch andere Zahlen berechnet, und zwar diejenigen, welche angeben, wie viel verschiedene Substitutionsproducte möglich sind für den Fall, dass 8 diverse Elemente oder Atomgruppen sich an der betreffenden Substitution betheiligen können. Die Anzahl dieser Substitutionsproducte, welche Rey fälschlich als Isomere bezeichnet, sei Z' benannt.

Zwischen Z' und Z bestehen einfache Beziehungen. Hat man die Berechnung von Z ausgeführt, so bietet, wie auch Rey gefunden hat, die von Z' keine Schwierigkeit mehr. In einer Tabelle hat Rey neben den Werten von Z und Z' noch den Factor $\frac{Z'}{Z}$ aufgeführt. Dieser Factor lässt sich leicht mittels einer Formel berechnen.

In irgend einem Naphtalinsubstitutionsproduct sei die Anzahl der nur einmal vorhandenen, substituirenden Elemente oder Radicale gleich n_1, die Anzahl der zweimal vorhandenen gleich n_2, die der dreimal vorhandenen gleich n_3 u. s. w. Falls sich 8 Elemente oder Radicale an der Substitution betheiligen können, giebt es noch Z'-1 Körper, die analog zusammengesetzt sind. Für den Factor $\frac{Z'}{Z}$ erhält man:

$$\frac{Z'}{Z} = \frac{8!}{n_1!\,n_2!\,n_3!\ldots(8 - n_1 - n_2 - n_3 - \ldots)!}.$$

Die Wasserstoffatome sind bei der Bestimmung der n nicht mitzuzählen.

Will man z. B. für ein Naphtalinderivat von der Formel $C_{10}A_3B_2D_2E$ den Factor ausrechnen, so ist zu setzen:

$$n_1 = 1, \quad n_2 = 2, \quad n_3 = 1,$$

also

$$\frac{Z'}{Z} = \frac{8!}{1!\,2!\,1!\,4!} = 840.$$

Für ein anderes Derivat etwa von der Formel $C_{10}H_2A_3B_3$ gilt:

$$n_1 = 0, \quad n_2 = 0, \quad n_3 = 2,$$

somit[1]):

$$\frac{Z'}{Z} = \frac{8!}{0!\,0!\,2!\,6!} = 28.$$

Können sich mehr als 8, etwa *m* Elemente oder Radicale an der fraglichen Substitution betheiligen, so ist in der Formel für den Faktor $\frac{Z'}{Z}$ an Stelle der Ziffer 8 der Buchstabe m einzusetzen.

5) Mit Hilfe der oben definierten Funktion F(n) kann man sehr viele Isomerienzahlen in kürzester Zeit berechnen. Für die meisten cyklischen Verbindungen erhält man ziemlich einfache Formeln, in welchen besonders gewisse Constanten, die nur von der Symmetrie des Moleküls abhängen, das Interesse erwecken. Gemeinschaftlich mit Bernhard Hell habe ich versucht, auch schwierigere Probleme zu lösen; unter anderem ist es uns gelungen, eine Formel für die Isomerienzahlen des Benzols aufzustellen.

Nicht nur für cyklische Verbindungen, auch für andere, mit offenen Ketten, leistet die Function F gute Dienste. Zur mathematischen Einkleidung der Isomerienzahlen bei Paraffinen ist sie vorzüglich geeignet; wahrscheinlich gelingt mit ihrer Hülfe die vollständige Lösung dieses Problems, mit welchem ich mich übrigens in der letzten Zeit nicht mehr beschäftigt habe, da dies ja doch nicht vielmehr als eine wissenschaftliche Spielerei ist.

Stuttgart, den 12. Juli 1900. Laboratorium für allgemeine Chemie.

---

[1]) Bekanntlich ist $0! = 1$.