

So ist der in Versuch A II beschriebene Zerfall des Natriumformiats in Natriumbicarbonat und Wasserstoff völlig analog dem oben erwähnten Versuch von Popoff. Auch die in den Versuchen BV und VI beschriebene Oxydation des Calciumformiats unter Bildung von Calciumcarbonat und Kohlendioxyd erinnert an den vorerwähnten Gärversuch von Hoppe-Seyler, nur mit dem Unterschiede, daß in unseren Versuchen infolge Anwesenheit von Sauerstoff sich Wasserstoff nicht entwickeln kann. Auch für diesen Vorgang finden sich Beispiele in der Abhandlung von Popoff, der fand, daß bei seinen Gärversuchen in Gegenwart von Luft Wasserstoff erst dann in größerer Menge frei wird, wenn der Luft-Sauerstoff verbraucht ist. Schließlich kann auch die Beobachtung, daß die spaltende Wirkung des Palladiums auf Natriumformiat und auch dessen Oxydation durch freies Alkali völlig aufgehoben bzw. sehr verlangsamt wird (s. Versuch A III und B III), verglichen werden mit den Versuchsergebnissen von Popoff, der feststellt, daß schon der Zusatz kleiner Mengen von Natronlauge die Gärung vollständig hemmt.

244. K. Weissenberg: Die geometrischen Grundlagen der Stereochemie (I. Mitteilung).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 15. Februar 1926; eingegangen am 11. Mai 1926.)

Die Stereochemie sucht die Zusammenhänge zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanzen und der räumlichen Anordnung ihrer Atome zu erforschen. Die bisherigen stereochemischen Vorstellungen waren dabei vorwiegend auf das in Dampf und Lösung beobachtete physikalisch-chemische Verhalten aufgebaut; der Krystallzustand blieb fast unberücksichtigt. Nun hat uns aber gerade die Krystallforschung — und besonders röntgenographische Untersuchungen — ein äußerst zuverlässiges Bild der räumlichen Atom-Anordnung vermittelt. Es stand bei einer Reihe von Fällen im strikten Widerspruch zu dem in Dampf und Lösung vermuteten:

So ergab die Röntgen-Analyse der Methan-Derivate vom Typus¹⁾ $C\alpha_4$ überraschenderweise, daß die Konfiguration eines regulären Tetraeders zwar in den kubischen Krystallen von CB_4 realisiert ist, daß sich aber das Methan-C-Atom beispielsweise im Pentaerythrit-Krystall $C(CH_2.OH)_4$ in der Spitze einer geraden vierseitigen Pyramide befindet, deren Basis-Ecken von den vier Substituenten ($CH_2.OH$) belegt sind²⁾. Dieser Befund ist für die Art des genannten Widerspruches kennzeichnend, da nach van't Hoff die reguläre Tetraeder-Konfiguration für $C\alpha_4$ wenigstens in Dampf und Lösung universelle Geltung haben sollte³⁾.

Je weiter die Krystallforschung fortschritt, desto umfangreicher wurde das gegensätzliche Material. Durch die dergestalt verschärfte Lage war man

¹⁾ In $C\alpha_4$ bedeutet α ein beliebiges Radikal.

²⁾ H. Mark und K. Weissenberg, *Z. f. Phys.* **17**, 301 [1923]; vergl. auch M. L. Huggins und St. B. Hendrichs, *Am. Soc.* **48**, 164 [1926].

³⁾ Arch. Neerl. **9**, 445 [1874] und: Die Lagerung der Atome im Raum, III. Aufl., Braunschweig, Verlag Vieweg, 1908.

gezwungen, bewährte stereochemische Vorstellungen, wie die des regulären Tetraeders bei den Methan-Derivaten, für den Krystallzustand als sicher widerlegt fallen zu lassen. Und es blieb nur die Entscheidung der Alternative offen, ob man sie trotzdem noch weiterhin für Dampf und Lösung aufrecht erhalten konnte oder nicht.

Ein Weg war hier, daß man neben den bisherigen Anschauungen über den Molekülbau in Dampf und Lösung andere neue allein für den Krystallzustand gelten ließ. Dann konnte aber eine einheitliche Theorie des stereochemischen Verhaltens der Substanz in allen Aggregat-Zuständen und Phasen überhaupt nicht mehr postuliert werden. Und die Krystallisation war als ein Sonderfall hingestellt, der im Rahmen aller andern physikalisch-chemischen Reaktionen kein einziges Analogon findet⁴⁾. Als zweiter Weg blieb, eine neue, gemeinsame Grundlage ausfindig zu machen, um das stereochemische Verhalten in allen Aggregat-Zuständen und Phasen zu erfassen.

Für den ersten Weg scheint der Umstand zu sprechen, daß sich die van't Hoff'sche Theorie für Dampf und Lösung ausgezeichnet bewährt hat. Und daß durch die Preisgabe des modellmäßigen regulären Tetraeders — als der einzigen stabilen Konfiguration für Methan-Derivate — auch den van't Hoff'schen Berechnungen über Anzahl, Art und Gesetzmäßigkeit der Isomeren in Dampf und Lösung der Boden entzogen wäre. Gerade sie aber waren durch die Erfahrungen aufs beste bestätigt. Eine nachfolgend genauer angegebene Diskussion⁵⁾ entkräftet indes auch dies Argument und führt zum Ergebnis, daß die experimentellen Befunde keineswegs als Stütze für die zugrundegelegte Tetraeder-Hypothese gelten können, weil auch eine wesentlich andere Auffassung sie zwanglos deutet. So bleibt denn kein einziges experimentelles Resultat bestehen, das einen zwingenden Hinweis auf die Tetraeder-Konfiguration als alleinige stabile Anordnung darstellt. Bemerkenswert ist, daß bereits Le Bel⁶⁾ ähnliche Bedenken gegen die universelle Geltung des regulären Tetraeders für Methan-Derivate formuliert hat. Im Gegensatz zu van't Hoff entwickelt er seine stereochemischen Anschauungen auf allgemeinerer Grundlage, ohne dabei die reguläre Tetraeder-Konfiguration und starre Valenzrichtungen zu postulieren. Die Tragweite kristallographischer Ergebnisse für die Stereochemie hat wohl zuerst Pasteur erkannt und in seinem Gesetz der optisch aktiven Moleküle und Krystalle präzisiert.

Der Reichtum im Krystall festgestellter verschiedener Konfigurationen einerseits⁷⁾ und die Unwahrscheinlichkeit der zwangsläufig postulierten Ausnahmestellung der Krystallisation andererseits sind daher besonders wirksame Gegenargumente.

Wir glauben somit, die erste Eventualität grundsätzlich ablehnen zu müssen, und berichten nachfolgend ausschließlich über den zweiten Weg.

⁴⁾ Beim Pentaerythrit z. B. müßte man annehmen, daß in Dampf und Lösung die Tetraeder-Konfiguration besteht und auch bei allen physikalisch-chemischen Reaktionen erhalten bleibt. Einzig und allein die Krystallisation vermöchte ein Umklappen der vier C-Valenzen aus der Tetraeder- in die Pyramiden-Konfiguration zu bewirken.

⁵⁾ vergl. S. 1540.

⁶⁾ Le Bel, Bl. [2] 22, 337 [1874], [3] 3, 787 [1890].

⁷⁾ Aus den makroskopischen Vermessungen der Krystallklassen der Verbindungen vom Typus $C\alpha_4$ (vergl. hierzu W. Wahl, Ph. Ch. 88, 129 [1914] und J. E. Knaggs, Soc. 123, 71 [1923]) läßt sich dies bereits streng voraussagen.

Die grundlegende Problemstellung, sowie die ersten quantitativen Beziehungen sind von W. Nernst⁸⁾ gegeben worden; sie gründen sich auf die spezifischen Wärmen der Krystalle bei tiefen Temperaturen. Ferner hatten P. Pfeiffer⁹⁾, W. H. und W. L. Bragg¹⁰⁾, R. W. Wyckoff¹¹⁾, P. Niggli^{11a)} u. a. m. auf die Zusammenhänge zwischen Krystall- und Molekülbau hingewiesen. Einen systematischen Überblick über die wichtigsten Beziehungen zwischen chemischer Konstitution, Krystallbau und Kohäsions-Eigenschaften hat als erster A. Reis¹²⁾ gegeben und die prinzipielle Bedeutung des Krystallbaues für die ganze Stereochemie scharf umrissen. Schließlich hat Verfasser¹³⁾ auf rein geometrischer Grundlage eine strenge Theorie dieses Gebiets entwickelt.

Wir suchen nunmehr die Grundlage für eine einheitliche Stereochemie aller Aggregat-Zustände und Phasen zu finden, indem wir von folgenden Forderungen ausgehen; sie muß:

1. hypothesen-frei und universell sein und
2. gestatten, aus der Einreihung des experimentellen Materials in die auf sie gegründete Systematik die gesetzmäßigen Zusammenhänge zwischen geometrischer Konfiguration und stereochemischen Eigenschaften abzulesen.

1. Hypothesen-frei kann man die Stereochemie nur durch rein geometrische Beschreibung der Atom-Anordnungen — Angabe aller Koordinaten der jeweils beschriebenen Konfigurationen relativ zu einem beschreibenden Koordinaten-System — erfassen.

Dieser rein deskriptive Standpunkt enthält aber zuvörderst noch eine Unzulänglichkeit: Indes die stereochemischen Eigenschaften einer Atom-Konfiguration — Molekül, Krystall — ihrem Wesen nach invariant, d. h. unabhängig von der speziellen Wahl des Koordinaten-Systems, sind, ändern sich die Koordinaten der Konfiguration im allgemeinen mit dem Koordinaten-System. Eine Verknüpfung der stereochemischen Eigenschaften mit den Koordinaten selber ist darum auch nicht unmittelbar herzustellen.

Es bestehen jedoch in jeder Konfiguration gewisse Beziehungen zwischen den Atom-Koordinaten, welche — wie die stereochemischen Eigenschaften ihrerseits — vom beschreibenden Koordinaten-System unabhängig und in diesem Sinne also universell sind. Diese „Invarianten“ sind die einzigen rein geometrisch definierten Größen, welche unmittelbar mit den stereochemischen Eigenschaften einer Atom-Konfiguration in Beziehung gebracht werden können.

Dem rein deskriptiven Standpunkt erwächst also die Aufgabe, alle möglichen Atom-Konfigurationen systematisch erschöpfend, nach ihren Invarianten geordnet, aufzuzählen und die experimentellen Befunde dem so

⁸⁾ W. Nernst, Göttinger Vorträge, S. 33ff., Leipzig 1914, bei Teubner; vergl. auch Nernst und Lindemann, Sitzungsberichte d. Berlin. Akadem. 1912.

⁹⁾ P. Pfeiffer, Z. a. Ch. **92**, 376 [1915], **97**, 161 [1916], **112**, 81 [1920].

¹⁰⁾ W. H. und W. L. Bragg, X. Rays and crystal structure.

¹¹⁾ R. W. G. Wyckoff, „The structure of crystals“, 1924, London, G. Bell & Sons Ltd.

^{11a)} P. Niggli, Z. a. Ch. **110**, 55 (1919); Z. f. Kristallogr. **56**, 12, 167 (1921), **60**, 249 (1924), **63**, 49 (1925).

¹²⁾ A. Reis, Z. f. Phys. **1**, 204, 294, 299 [1920]; Z. El. Ch. **26**, 408 [1920].

¹³⁾ K. Weissenberg, Habilitationsschrift, Universität Berlin, 1924; Z. f. Kristallogr. **62**, 13, 52 [1925]; Z. f. Phys. **34**, 406, 420, 433 [1925]; Z. El. Ch. **31**, 530 [1925].

geschaffenen Rahmen kartothekmäßig einzureihen. Dies gelingt nach experimenteller Feststellung der Invarianten jeder Konfiguration.

Unter den Invarianten der Atom-Konfigurationen haben wir gerade ihre Symmetrie als Ordnungsprinzip erwählt¹⁴⁾, weil sie

- a) die Aufstellung eines erschöpfenden Registers ermöglicht,
- b) in einfachen quantitativ faßbaren Beziehungen zu ihren stereochemischen Eigenschaften steht und
- c) aus den allgemeinsten stereochemischen Eigenschaften der Substanzen experimentell am sichersten bestimmt werden kann.

Als ihre Definition gilt: Die Symmetrie ist diejenige Invariante, welche erschöpfend über Gleichwertigkeit und Ungleichwertigkeit in der Atom-Konfiguration Auskunft gibt. Sie ist also von der Gesamtheit der Koordinaten-Transformationen bestimmt, welche ein beliebig gegebenes beschreibendes Koordinaten-System in alle identisch beschreibenden überführt. Ihrem invarianten Charakter entsprechend, lassen sich solche Koordinaten-Transformationen auch ohne Bezug auf beschreibende Koordinaten-Systeme, d. h. als „Material-Eigenschaften“, deuten. In einer derartigen Auffassung nennt man sie Deck- oder Symmetrie-Operationen und sagt, daß sie jedes Atom und jede Atom-Konfiguration in die bezüglich der Gesamt-Konfiguration gleichwertigen überführen. Die Gesamtheit dieser Symmetrie-Operationen einer Konfiguration — im Sprachgebrauch „Symmetrie“ — nennt man schärfer ihre Symmetrie-Gruppe Σ_K .

a) Da sich nun alle Atom-Anordnungen gleicher Symmetrie hinsichtlich ihrer Beschreibungen von verschiedenen Koordinaten-Systemen aus gleichartig verhalten müssen, wird man sie in je einer Gruppe sammeln wollen und die Gesamtheit der möglichen Symmetrie-Gruppen als das systematische Register aller erdenklichen Atom-Anordnungen ansehen. Ein Überblick über die vom Symmetrie-Standpunkt getroffenen Unterscheidungen und Einteilungen soll die nachfolgende Diskussion des Krystall- und Molekülbaues erleichtern:

Je nachdem die Symmetrie-Gruppe Σ_K 0, 1, 2 oder 3 voneinander unabhängige Translationen enthält, muß sich in der Gesamt-Konfiguration jeder endliche Atomkomplex unbegrenzt nach 0, 1, 2 oder allen 3 Raumrichtungen gleichwertig wiederholen. Wir unterscheiden demnach die Symmetrie-Gruppen Σ_K als Σ_K^0 , Σ_K^I , Σ_K^{II} , Σ_K^{III} und entsprechend die Atom-Konfigurationen als Mikro-(K_0), Ketten-(K_I), Netz-(K_{II}) und als Raumgitter-Konfigurationen (K_{III}), welche letztere mit den Krystallen identisch sind.

Als Definition gilt: Krystalle sind Atom-Konfigurationen, deren Symmetrie-Gruppe drei linear unabhängige Translationen enthält.

Die feinere Systematik hat nun in jeder der 4 Symmetrie-Arten noch alle verschiedenen Symmetrie-Gruppen (z. B. digonale, trigonale, tetragonale, hexagonale) aufzusuchen und danach die Atom-Konfigurationen einzuordnen.

¹⁴⁾ Die ersten, welche diese systematische Bedeutung der Symmetrie erkannt und für den Krystallbau erschöpfend dargestellt haben, waren A. Schoenflies (vergl. Krystallsysteme und Krystallstruktur, Leipzig 1891) und von Federow; die universelle Bedeutung der Symmetrie sowie spez. Anwendungen auf die Probleme des Molekülbaues hat insbesondere F. M. Jaeger, Bl. [3] 33, 853 [1923] und in le principe de symétrie, Paris 1925, angeben.

Auf die Systematik der K_0 , K_I und K_{II} soll hier nicht näher eingegangen werden.

Für die Krystalle (K_{III}) hat man zunächst bei gröbster Unterscheidung 7 Krystallsysteme und, in wachsender Verfeinerung, 32 Krystallklassen, 230 Raumgruppen, 822 einfache und annähernd 10000 zusammengesetzte Krystalltypen (Hauptpunkt-Gitter) unterschieden¹⁵⁾.

Das Bemerkenswerteste daran ist die streng bewiesene und erschöpfend ermittelte endliche Anzahl von Varianten.

Ermittelt man zu jeder Σ_k alle mit ihr verträglichen Konfigurationen K und ordnet sie in das Register ein, so erhält man ein Tabellenwerk (T), welches einen systematischen Überblick aller Konfigurationen gibt. Seinem universellen und deskriptiven Charakter gemäß, möchten wir (T) als die geometrische Grundlage der Stereochemie ansehen¹⁶⁾.

Man könnte zunächst versucht sein, das auf die Symmetrie gegründete Tabellenwerk (T) für eine triviale lexikographische Aufzählung zu halten und ihm jedes andere, denn ein rein formal geometrisches Interesse abzusprechen. Dem entgegen soll jedoch unter 2 gezeigt werden, daß ihm auch eine physikalisch-chemische Bedeutung zukommt, da es den Anforderungen b und c genügt:

2. Gerade die Symmetrie muß nämlich als eine von denjenigen Materialeigenschaften der Materie angesehen werden, welche (in allen Aggregatzuständen derselben) neben dem geometrischen auch ihren dynamischen Aufbau — und damit ihr physikalisch-chemisches Verhalten — nach streng ermittelten Gesetzen bestimmt¹⁷⁾.

Vor allem sind es bisher zwei Gesetze, welche den Zusammenhang zwischen der Geometrie einerseits und der Physik und der Chemie anderseits herstellen.

Das erste Gesetz gründet sich auf den Zusammenhang zwischen dem geometrischen Bau einer Konfiguration K (räumliche Lage und Anordnung der Atome in K) und ihrem Gehalt an potentieller Energie E_k : Es verknüpft insbesondere die symmetrischen Konfigurationen mit den stabilen.

Es gilt als ein Grundproblem der Stereochemie, diejenigen Atomkonfigurationen im Rahmen aller möglichen auszuzeichnen, welche hinreichend stabil sind, um ihre Beobachtung überhaupt zu gestatten.

Nun sind die stabilen Konfigurationen bei hinreichend tiefen Temperaturen durch ein Minimum der potentiellen Energie gekennzeichnet. Und das erste Grundgesetz ergibt einen wichtigen Anhaltspunkt, um sie im Rahmen aller erdenklichen aufzufinden. Es besagt: (1.) Die symmetrischen Konfigurationen sind stets durch Extremwerte der potentiellen Energie (d. h. z. B. als Maxima, Minima oder Sattelpunkte) ausgezeichnet¹⁸⁾.

¹⁵⁾ Bezüglich der Nomenklatur vergl. A. Schoenflies, l. c.

¹⁶⁾ Das zugehörige Tabellenmaterial ist vom Verfasser im Anschluß an A. Schoenflies, von Fedorow, P. Niggli und R. Wickoff in der *Z. f. Kristallogr.*, l. c., zusammengestellt worden.

¹⁷⁾ siehe Anm. 13.

¹⁸⁾ Beweis: Es sei K_Σ eine symmetrische Konfiguration, Σ ihre Symmetrie-Gruppe und E_Σ ihre potentielle Energie. Führen wir nun mit Hilfe einer beliebig kleinen Deformation K_Σ in eine unsymmetrische Konfiguration K_I mit der potentiellen Energie E_I

Eine endgültige Entscheidung, welche Symmetrieen Maxima, Minima oder Sattelpunkte darstellen, konnte bisher noch nicht getroffen werden — es bestehen lediglich statistische Regeln¹⁹⁾.

Das zweite Gesetz zeigt, wie sowohl der geometrische als auch der dynamische Aufbau jeder Konfiguration durch ihre Symmetrie streng bestimmt ist. Seine Formulierung erfordert die Einführung neuer Begriffe, welche — hinlänglich scharf definiert — erst geeignet sind, als ihre Grundlage zu dienen.

Dynamisch betrachtet, gibt es in den Atom-Konfigurationen solche Atomgruppen, deren innerer Zusammenhang stärker ist, als ihre Bindung innerhalb der Konfiguration. Wir haben diese Atomgruppen Dynaden genannt und folgenderweise definiert: Eine beliebig herausgegriffene Menge M von Atomen soll eine Dynade genannt werden, wenn jedes ihrer Atome durch stärkere Kräfte an M als an jede nicht in M enthaltenen Atommenge gebunden ist.

Als das zweite Grundgesetz ließ sich streng zeigen:

(2) Gleichwie alle Dynaden Δ einer Atom-Konfiguration K Teile derselben sein müssen, so sind auch ihre Symmetrie-Gruppen Σ_{Δ} Teile, d. h. Untergruppen der Symmetrie-Gruppen Σ_K von K .

Der dynamische Aufbau von K aus Δ kann nach (2) quantitativ aus der Zerlegung von Σ_K in ihre Untergruppen abgelesen werden; er ist durch diese bestimmt²⁰⁾.

In gleicher Weise, wie wir das auf die Symmetrielehre gegründete Tabellenwerk (T) als die geometrische Grundlage der Stereochemie angesehen haben, möchten wir (1) und (2) — entsprechend deren universeller Geltung — als ihre physikalische betrachten.

Wir beschließen damit den allgemeinen Teil unserer Ausführungen. In der Folge soll versucht sein, das gesamte stereochemische Verhalten der Materie in allen Aggregat-Zuständen auf Grundlage von (T), (1) und (2) einheitlich zu deuten. Zu dem Zweck soll zuerst über den Krystallbau und dann über den Molekülbau an Hand einiger Ergebnisse berichtet werden.

Krystallbau²¹⁾.

Aus der Definition der Krystalle folgt, daß sich in ihnen jede Dynade gleichwertig nach allen Raumrichtungen wiederholen muß, aus der der Dynaden, daß ihrer zwei niemals ein Atom gemeinsam haben können, es sei denn, die eine ist ganz in der andern enthalten. Da somit jede Symmetrie-

über und lassen auf K_1 die Symmetrie-Gruppe Σ wirken, so erhalten wir eine Reihe von Konfigurationen K_{ν} ($\nu = 1, 2 \dots \nu \dots n$), deren potentielle Energie E_{ν} aus Symmetriegründen mit E_1 identisch sein muß.

Es gilt also für jede Variation, welche eine Konfiguration K_{ν} in eine $K_{\nu'}$ (für ν und $\nu' = 1, 2 \dots n$) überführt, (1) $\Delta E = E_{\nu} - E_{\nu'} = 0$. Die symmetrische Konfiguration K_{Σ} ist also von den Konfigurationen K_{ν} derart umgeben, daß ihre Energiewerte E_{ν} entweder sämtlich größer oder sämtlich kleiner als E_{Σ} sind. Eine ausführliche Darlegung wird demnächst in der Z. f. Phys. gegeben werden.

¹⁹⁾ vergl. (1a), S. 1541.

²⁰⁾ Der Beweis findet sich bei K. Weissenberg, Z. f. Kristallogr. 1. c., S. 96.

²¹⁾ Hier ist nur ein kurzer Auszug aus den unter Anm. 13 zitierten Arbeiten wiedergegeben.

Operation eine gegebene Dynade entweder in sich selbst oder in eine atomfremde überführen muß, so gilt als Spezialfall von (2).

(3) Bezüglich jeder Dynade Δ erscheint die Symmetrie-Gruppe Σ_K des Krystalls aus zwei Teilen — Σ_Δ und dem Rest — aufgebaut:

Der eine führt die Dynade Δ in sich selbst über und wird geometrisch in der Symmetrie-Gruppe Σ_Δ der Dynade Δ zusammengefaßt. Er regelt den Bau von Δ und stellt das auf der Dynade herrschende Gesetz dar, dem die Anzahl und relativen Lagen aller strukturell gleichen Atome von Δ unterworfen sind.

Der andere enthält sämtliche übrigen Symmetrie-Operationen des Krystalls, von denen jede die Dynade Δ in eine andere, strukturell gleichwertige überführt, welche mit Δ kein Atom gemeinsam hat. Er regelt also die Beziehungen zwischen den verschiedenen, strukturell gleichwertigen Dynaden und gibt so das Prinzip des Krystallbaues aus solchen an.

Durch diesen Satz wird der Aufbau des Krystalls K_{III} aus Dynaden Δ quantitativ auf den Aufbau seiner Symmetrie-Gruppe Σ_K aus den (in ihm enthaltenen) Untergruppen Σ_Δ abgebildet.

Es hat sich als fruchtbar erwiesen, den Inhalt von (3) für Krystalle systematisch auszuschöpfen. Die Symmetrie-Gruppen Σ_Δ , welche in der Symmetrie-Gruppe Σ_K des Krystalls enthalten sind, können zunächst wieder nach der Anzahl ihrer 0, 1, 2 oder 3 Translationen in Σ_{Δ^0} , Σ_{Δ^I} , $\Sigma_{\Delta^{II}}$ und $\Sigma_{\Delta^{III}}$ eingeteilt werden. Entsprechend ihrer Symmetrie-Gruppe Σ_{Δ^0} , Σ_{Δ^I} , $\Sigma_{\Delta^{II}}$ oder $\Sigma_{\Delta^{III}}$ muß sich in der Dynade Δ jeder endliche Atomkomplex unbegrenzt nach 0, 1, 2 oder allen 3 Raumrichtungen durch den Krystall gleichwertig wiederholen. Wir unterscheiden so Mikrodynaden Δ_0 , Ketten- Δ_I , Netz- Δ_{II} und Raumgitter-Dynaden Δ_{III} .

Im Krystall bezeichnen wir die jeweils größten Dynaden dieser vier Arten — also solche, welche in keiner anderen ihrer Kategorie enthalten sind — als Krystall-Bausteine (Mikro-Ketten-, Netz- und Raumgitter-Bausteine).

Es ließ sich aus der Definition der Bausteine streng ableiten, daß die Kräfte, durch welche die Atome in je einem Baustein zusammenhängen, zu den Kräften, welche die Bausteine untereinander zusammenhalten, also zu den Kohäsionskräften des Krystalls keinen Beitrag zu liefern vermögen.

Die Mikro-Bausteine speziell sind demnach die größten endlichen Atomgruppen, deren innerer Zusammenhang stärker ist als die Kohäsionskräfte. Diese Definition läßt sich auch für Dampf, Lösung und Schmelze aufrechterhalten und bezeichnet dort diejenigen Atomgruppen, welche sich im Raum einheitlich bewegen und in Physik bzw. Chemie als Bausteine der Substanz — Moleküle und Ionen — bekannt sind.

Um die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution, Krystallbau und physikalischen Eigenschaften einer Substanz herzustellen, müssen wir untersuchen, in welchem Verhältnis die in Dampf und Lösung vorhandenen Moleküle bzw. Ionen zu den Bausteinen — A. Mikro-, B. Ketten-, C. Netz- und D. Raumgitter-Bausteine — im Krystall stehen.

A. Mikrobausteine.

Im Krystall können alle Mikro-Bausteine untereinander gleich sein; dann liegt ein einfaches Hauptpunkt-Gitter vor. Es wird als Atom- oder

Molekül-Gitter bezeichnet, je nachdem, ob die Mikro-Bausteine nur ein einziges Atom oder mehrere enthalten. Die meisten Metalle (Cu, Ag, Au), sowie der Diamant, sind Beispiele für Atomgitter, die organischen Verbindungen — z. B. die röntgenographisch untersuchten, Harnstoff, Oxalsäure usw. — solche für Molekül-Gitter. Sind dagegen verschiedene Mikro-Bausteine im Krystall vorhanden, so liegt ein zusammengesetztes Hauptpunkt-Gitter vor. Er wird als Radikal-Gitter bezeichnet; die binären Elektrolyte (NaCl, CsCl ...), sowie CaCO_3 , K_2PtCl_6 ... sind Beispiele dafür²²⁾.

In Dampf und Lösung besteht eine Substanz aus Atomgruppen, welche sich unter Aufrechterhaltung ihres inneren Zusammenhaltes als „Moleküle“ und „Ionen“ im Raum einheitlich bewegen. Die Grundlage für ihre Bestimmung bildet die Avogadro'sche Hypothese — sie gibt ihre Anzahl pro reduzierte Volum-Einheit als eine universelle Konstante an. Die Grundlage für die Bestimmung der Mikro-Bausteine im Krystall erfordert die Aufstellung und Verifizierung einer parallelen Hypothese, welche ihre Anzahl in der reduzierten Volum-Einheit des Krystalls festlegt.

Aus der Homogenität des Krystalls einerseits und der Definition seiner Mikro-Bausteine andererseits folgt zunächst streng:

(4) Die Mindestzahl gleichartiger Mikro-Bausteine pro Elementarkörper ist unabhängig von der chemischen Konstitution und für jeden Gittertyp Γ (Hauptpunkt-Gitter) eine universelle Konstante — $N_{\Gamma}^{(\text{Min})}$. Dabei ist $N_{\Gamma}^{(\text{min})}$ für alle Hauptpunkt-Gitter (822 einfache und etwa 10000 zusammengesetzte Γ) in einer Tabelle von (T) zusammengestellt.

Diese Folgerung aus der Homogenität der Krystalle wurde an dem gesamten Material — etwa 350 Substanzen — experimentell geprüft und quantitativ ausnahmslos bestätigt²³⁾.

Das gesamte experimentelle Material, sowie theoretische Überlegungen führten zu einer Verschärfung durch folgende Hypothese:

(5) Die Anzahl der Mikro-Bausteine pro Elementarkörper ist für jeden Gittertypus Γ eine universelle Konstante, welche mit der obengenannten Mindestzahl $N_{\Gamma}^{(\text{min})}$ identisch ist, oder anders ausgedrückt: Die Schwerpunkte der Mikro-Bausteine bilden ein Hauptpunkt-Gitter (Γ). Auch die Prüfung dieser Hypothese wurde an dem gesamten experimentellen Material vorgenommen und führte zu ihrer quantitativen Bestätigung.

Wir haben damit eine von Dampf und Lösung unabhängige Methode gewonnen, die Mikro-Bausteine einer Substanz im Krystall zu bestimmen und mit ihren in Dampf und Lösung festgestellten Avogadro'schen Molekülen bzw. Ionen zu vergleichen. Dieser Vergleich ergab: Die Avogadro'schen Moleküle zeigen beim Übergang vom Dampf zur Lösung und von einem Lösungsmittel zum anderen für die Substanz charakteristische Polymerisations-, Dissoziations- und Isomerie-Erscheinungen. Im Rahmen dieser Mannigfaltigkeit stellen die Mikro-Bausteine der Krystalle in allen Modifikationen keine neuen Atomgruppen vor, sie sind vielmehr bereits in irgendeinem Dampf- oder Lösungs-Zustand

²²⁾ vergl. A. Reis, I. c.

²³⁾ Vgl. z. B. K. Weissenberg, Z. f. El. Ch., Tabellen I, II und III.

der Substanz durch einheitliche Bewegungen als Avogadrosche Moleküle präformiert.

Der innere Zusammenhalt der Bausteine — Moleküle, Radikale Mikro-Bausteine — ändert sich also beim Übergang von einer Phase (Dampf, Lösung, Schmelze, Krystall) zu einer beliebigen anderen kontinuierlich und nur in sehr beschränktem Maße; dementsprechend variieren dabei auch die chemischen Eigenschaften in gleicher Weise — d. h. kontinuierlich und nur in sehr beschränktem Maße. Der äußere Zusammenhalt — die Kohäsionskräfte zwischen den Bausteinen und ihre daraus bedingte räumliche Anordnung — ändert sich hingegen beim Übergang von einer amorphen Phase (Dampf, Lösung oder Schmelze) zum Krystall und umgekehrt diskontinuierlich; dementsprechend variieren da die physikalischen Eigenschaften diskontinuierlich und in beträchtlichem Ausmaß.

Der Kürze halber soll hier in diesem Sinne von einer chemisch konstitutionellen Einheitlichkeit der Substanz in allen Aggregat-Zuständen gesprochen werden, wobei aber ausdrücklich sowohl Umlagerung in Isomere als auch Polymerisation und Dissoziation zugelassen ist. Wir sagen also:

(6) Die Substanzen zeigen in allen Aggregat-Zuständen eine chemisch konstitutionelle Einheitlichkeit²⁴⁾.

B. Ketten-Bausteine.

Analog A ergibt sich zunächst, daß die Kräfte, welche die Atome in je einem Ketten-Baustein zusammenhalten, keinen Beitrag zu den übrigen Kohäsionskräften liefern können, und daß die Richtung stärkster linearer Kohäsion ihre Lage bestimmt. Nun müssen zwar Krystalle jeder Symmetrie stets Mikro-Bausteine enthalten, nicht aber auch immer Ketten-Bausteine: Es gibt Symmetrien von Mikro-Bausteinen, welche mit dem Vorhandensein von Ketten-Bausteinen unverträglich sind (Diamant, NaCl und Hexamethylentetramin).

Da die Richtungen stärkster linearer Kohäsion für gewöhnlich zugleich auch die Richtungen stärkster linearer Wachstums-Geschwindigkeit sind, so finden sich nadelförmige Krystalle nur von solcher Symmetrie, welche mit dem Vorhandensein von Ketten-Bausteinen verträglich ist; letztere liegen dann im allgemeinen parallel einer prismatisch gut ausgebildeten Zone — der Nadelachse.

C. Netz-Bausteine.

Für plättchenförmige Krystalle gilt bezüglich der Netz-Bausteine ein Analoges dem unter B für nadelförmige Krystalle — hinsichtlich der Ketten-Bausteine — gesagten.

D. Raumgitter-Bausteine.

Der Raumgitter-Baustein ist stets mit dem ganzen Krystall identisch.

Zusammenfassend ergibt sich aus A, B, C und D: Die praktische Bedeutung dieser Sätze (4), (5) und (6) liegt darin, daß nunmehr aus chemischer Strukturformel und Dissoziations- bzw. Polymerisations-Erscheinungen einer

²⁴⁾ Dieser Satz ist bereits von W. Nernst, Willstätter, Wegscheider, Reis u. a. m. aus chem. Überlegungen geschlossen worden, bevor der experimentelle Beweis auf Grund der Röntgen-Analysen vorlag.

Substanz in Dampf und Lösung der Krystallbau (Röntgenogramm) und seine Kohäsionsverhältnisse bis auf Alternativen vorausgesagt werden konnten²⁵). Sie fanden gleichfalls ihre experimentelle Bestätigung.



Fig. 1.

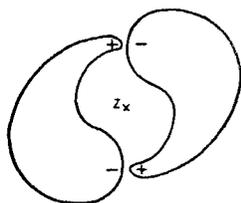


Fig. 2.

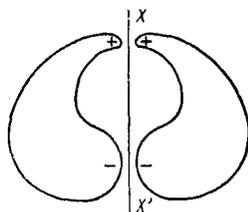


Fig. 4.

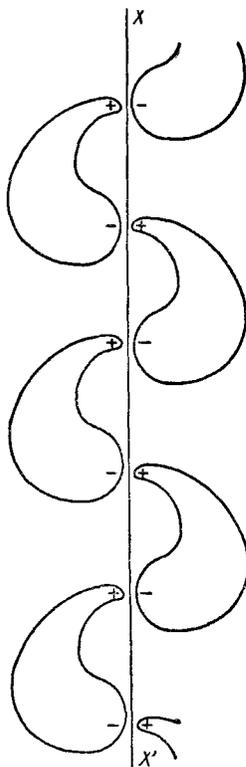


Fig. 3.

Fig. 1 zeigt das schematische Bild eines unsymmetrischen Moleküls als Dipol.

Fig. 2 zeigt die bei der gegenseitigen Absättigung zweier solcher Moleküle entstehende Konfiguration; sie hat die Symmetrie einer digonalen Drehachse C_2 — senkrecht zur Papier-Ebene im Punkte Z — bzw. eines Symmetrie-Zentrums C_i — im Punkte Z —, je nachdem die beiden Moleküle gleich oder enantiomorph gleich (wie Rechts- und Links-Form) sind. C_2 stellt somit ein Bauprinzip für die aktive Komponente, C_i eines für das Racemat dar.

Fig. 3 zeigt die durch gegenseitige Absättigung unbegrenzt vieler solcher Moleküle entstehende Konfiguration einer unbegrenzten Kette; sie hat die Symmetrie einer digonalen Schrauben-Achse $C_{1/2}$ bzw. Gleitspiegel-Ebene $C_{s/2}$, je nachdem wieder die aktive d - oder l -Form bzw. das Racemat ($d + l$) vorliegt; die Gerade XX' deutet die Schrauben-Achse bzw. den Schnitt der Gleitspiegel-Ebene mit der Papier-Ebene an. $C_{1/2}$ bzw. $C_{s/2}$ stellen so Bauprinzipien für die aktive Komponente bzw. für das Racemat dar.

Fig. 4 zeigt die nach obiger Auffassung verbotene Konfiguration zweier Moleküle; sie hat die Symmetrie einer zur Papier-Ebene parallelen, digonalen Drehachse C_2 bzw. die einer Spiegel-Ebene C_s , je nachdem wie der die aktive Komponente bzw. das Racemat vorliegt. Die Gerade XX' deutet die Drehachse bzw. den Schnitt der Spiegel-Ebene mit der Papier-Ebene an.

²⁵) K. Weissenberg, Berliner Universität, Habilitationsschrift 1924.

Eine wesentliche Einschränkung der Alternativen konnte noch dadurch erzielt werden, daß sich — auf Grund einfacher, modellmäßiger Vorstellungen — die Bauprinzipien angeben ließen, nach welchen die Moleküle bzw. Ionen der Substanz in Dampf und Lösung zum Krystallverband zusammentreten; Fig. 2 und 3 zeigen die für die Krystallisation unsymmetrischer Moleküle maßgebenden Bauprinzipien (Symmetrie-Zentrum und digonale Drehachse einerseits, digonale Schraubenachse und Gleitspiegel-Ebene andererseits); sie ergaben sich aus der Vorstellung, daß bei der Krystallisation polare Restfelder der Moleküle abgesättigt werden. Realisiert man die Moleküle in diesem Sinne als Dipole oder allgemein Polypole, so ergeben sich zwangsläufig die im vorhergehenden Absatz genannten Konfigurationen. Dahingegen erscheint z. B. die Spiegel-Ebene zwischen zwei Molekülen ausgeschlossen, weil durch sie gleichnamige Pole benachbart zu liegen kämen.

Diesen Bauprinzipien kommt aber auch eine universelle Bedeutung zu, auf welche A. Reis im nachfolgenden Aufsatz näher eingehen wird; hier sei nur erwähnt, daß sie experimentell geprüft und bestätigt worden sind²⁶⁾.

Für Molekül-Gitter konnte als Gesetz formuliert werden:

(7) Die Symmetrie-Gruppe eines Krystalls ist gleich der Kombination aus der Symmetrie seines Mikro-Bausteines mit der Symmetrie der genannten Bauprinzipien.

Auch für Radikal-Gitter läßt sich ein Zusammenhang zwischen Krystall-Symmetrie und der Symmetrie der Mikro-Bausteine angeben:

(8) Die Symmetrie-Gruppe eines Krystalls ist gleich der Kombination aus den Symmetrie-Gruppen seiner verschiedenen Mikro-Bausteine.

Abschließend sei hier nur noch bemerkt, daß diese Gesetze unsere Anschauung von einer konstitutionellen Einheitlichkeit der Materie im zitierten Sinne quantitativ stützen.

Wir möchten nun auf die Diskussion des Molekülbaues übergehen. Und in diesen Darlegungen nur das spezielle Problem der Methan-Derivate berücksichtigen, weil an ihnen alle wesentlichen Punkte gleichsam modellmäßig gezeigt werden können. Unsere Überlegungen sind aber allgemeiner Art und lassen voraussehen, daß sich eine entsprechende Diskussion der Benzol-Derivate einerseits und der anorganischen Komplexsalze andererseits erfolgreich gestalten wird.

Molekülbau²⁷⁾.

Das Gebiet des Molekülbaues umfaßt hier die Atomanordnung der Mikro-Bausteine einer Substanz in allen Aggregat-Zuständen und Phasen. Wir schließen dabei aber keineswegs von den in den Mikro-Bausteinen der Krystalle gefundenen Konfigurationen auf die der Moleküle und Ionen in Dampf und Lösung. Wir leiten sie vielmehr alle einheitlich aus ihrer gemeinsamen Grundlage [Tabellenwerk (T), sowie Satz (1) und (2)] ab.

²⁶⁾ Die experimentelle Prüfung der obigen Theorie wurde von H. Mark und seinen Mitarbeitern durchgeführt; vergl. hierzu: H. Mark, B. 54, 1820 [1924]; H. Hoffmann, H. Mark, Ph. Ch. 111, 321. [1924]; H. W. Gonell, H. Mark, Ph. Ch. 107, 181 [1923].

²⁷⁾ Die hier dargelegte Theorie wurde erstmalig vom Verfasser im September 1925 in einem Kolloquium an der Technischen Hochschule Karlsruhe vorgetragen.

Es seien zuerst die höchstsymmetrisch substituierten Methan-Derivate vom Typus $C\alpha_4$ erörtert: Wir lesen aus dem zitierten Tabellenwerk direkt alle Konfigurationen ab, in welchen vier Substituenten α gleichwertig an ein C-Atom gelagert sein können. Dabei ergibt sich Tabelle I für $C\alpha_4$. Aus dieser Tabelle ersehen wir nun, daß die resultierenden Konfigurationen von der Symmetrie der Substituenten wesentlich abhängig sind, und daß insbesondere das reguläre Tetraeder nur dann vorkommen kann, wenn der Substituent selbst eine 3-zählige Symmetrie enthält. Wir können seine Realisierung nur in jenen Fällen erwarten, wo der Substituent ein einzelnes Atom (H, Cl, Br, J ...), oder eine 3-zählige Atomgruppe, z. B. (CH_3) ist. In allen anderen Fällen, also im allgemeinen, wird eine der übrigen Konfigurationen verwirklicht sein. Beispiele hierfür sind: $C(CH_2.OH)_4$ und seine Derivate, ferner die Ester der Orthokohlensäure $C(OH)_4$ und andere.

Die experimentellen Befunde im Krystall, welche an einer Reihe von Substanzen mit besonderer Schärfe gewonnen wurden, erbrachten die exakte Bestätigung dazu: Bei CBr_4 , in der kubischen Modifikation (sowie wahrscheinlich auch bei CH_4 , CCl_4 , CJ_4 und $C(CH_3)_4$) liegen die Substituenten in den Ecken eines regulären Tetraeders, bei $C(CH_2.OH)_4$ dahingegen in einer Ebene — und zwar in den Basis-Ecken einer geraden vierseitigen Pyramide, deren Spitze das Methan-C-Atom einnimmt.

Besonders bemerkenswert ist dabei, daß in $C(CH_3)_4$ die reguläre Tetraeder-Konfiguration, hingegen in $C(CH_2.OH)_4$ die pyramidale realisiert ist. Obwohl in beiden Fällen die Substituenten in gleicher Weise — d. h. durch eine einfache C-C-Bindung an das Methan-C-Atom gebunden sind, resultieren doch die obenstehenden, extrem verschiedenen Konfigurationen (reguläres Tetraeder, Pyramide).

Die Ergebnisse der theoretischen Überlegungen sowohl wie die experimentellen Befunde möchten wir im Folgenden formulieren:

(g) Die Konfiguration des regulären Tetraeders ist — selbst für höchstsymmetrisch substituierte Methan-Derivate — nicht universell. Je nach Art und Symmetrie der Substituenten stellen sich andere Atom-Anordnungen ein. Es kommt dabei nicht einmal das Methan-C-Atom immer im Schwerpunkt des Moleküls zu liegen, sondern es bindet auch alle Substituenten auf derselben Seite.

Es fragt sich nun, ob man trotz dieser Feststellungen im Krystall das reguläre Tetraeder noch für Dampf und Lösung als allein stabile Konfiguration aufrechterhalten kann. Wir glauben es ablehnen zu müssen — und zwar aus folgenden Gründen: Beim Krystallbau wurde gezeigt, daß die Krystallisation in keiner Weise aus dem Rahmen der anderen physikalisch-chemischen Reaktion herausfällt, und daß zwischen den Molekülen in Dampf und Lösung und den Mikro-Bausteinen des Krystalls einfache gesetzmäßige Beziehungen bestehen. Sie alle müßten als Zufall angesehen werden, wollte man für Dampf und Lösung die Anlagerungs-Möglichkeiten der Substituenten auf das reguläre Tetraeder beschränken.

Beim Pentaerythrit beispielsweise — und dieselben Überlegungen gelten selbstverständlich auch für die übrigen Substanzen pyramidalen Konfiguration — müßten bei allen Substitutionen in Dampf und Lösung die Substituenten stets im regulären Tetraeder angelagert werden. Die Krystallisation aber wäre der einzige physikalisch-chemische Prozeß, welcher die

Substituenten aus dieser Konfiguration in die der vierseitigen Pyramide überzuführen vermöchte. Beachtet man nun noch die energetischen Verhältnisse, so wird die Unwahrscheinlichkeit einer solchen Vorstellung noch sinnfälliger: Die Größenordnung der potentiellen Energie, welche die Kohäsionskräfte zwischen den Pentaerythrit-Molekülen im Krystall bestimmt, läßt sich aus Sublimations- und Lösungswärmen abschätzen²⁸⁾; sie beträgt nur wenig Prozente von der bei einer starken chemischen Bindung wirksamen. Man wäre somit gezwungen anzunehmen, daß — entsprechend der geringen Krystallisationswärme — verhältnismäßig schwache Kräfte einen Effekt erzielen, der durch — entsprechend der bei einer chemischen Substitution auftretenden großen Bindungswärme — wesentlich stärkere nicht erreicht werden könnte.

Wenn man aber selbst diese Schwierigkeit noch übergehen wollte, so folgt doch aus obiger Überlegung zwingend, daß die in Dampf und Lösung angenommene Tetraeder-Konfiguration mit geringem Energieaufwand (entsprechend der Krystallisationswärme) in die pyramidale übergeführt werden kann. Dabei ist nun Folgendes zu berücksichtigen: Für jedes Krystall-individuum wird definitionsgemäß strenge Homogenität postuliert, für jedes Gleichgewicht in Dampf und Lösung hingegen prinzipiell Inhomogenität.

Wir haben in letzteren Phasen stets mit einem — von der Temperatur und dem herrschenden Druck abhängigen — dynamischen Gleichgewicht zwischen allen Isomeren, Polymerisaten und Dissoziaten zu rechnen, wobei ihre relative Häufigkeit durch den Boltzmann-Maxwellschen Verteilungssatz bestimmt ist:

(10) Im Gleichgewicht in Dampf und Lösung kommt jede Konfiguration K_n vom Energiegehalt E_n mit der relativen Häufigkeit $e^{\frac{-E_n}{KT}}$ vor.

In merklichen Mengen sind hier also alle und nur diejenigen Atom-Konfigurationen vorhanden, welche sich durch Minima der potentiellen Energie auszeichnen. Dem dynamischen Gleichgewicht entsprechend, schwingen die Atom-Konfigurationen nicht nur um ihre jeweilige Stabilitätslage, sie kippen vielmehr — bei hinreichend starken Stößen — in eine andere Stabilitätslage um — Autoracemisierung — oder, allgemeiner, Verwandlung eines Isomeren in ein anderes.

Da sich nun die Tetraeder-Konfiguration nur um einen kleinen Energiebetrag — etwa von der Größenordnung der Krystallisationswärme — von der pyramidalen unterscheiden könnte, so müßte — jedenfalls im Gleichgewicht — letztere in Dampf und Lösung etwa in gleicher Menge wie erstere vertreten sein.

Wir glauben somit für die Methan-Derivate in aller Strenge gezeigt zu haben, daß nicht nur im Krystall, sondern in allen Aggregat-Zuständen die stabile Anordnung der Substituenten in verschiedenen — und zum Teil vom regulären Tetraeder wesentlich abweichenden — Konfigurationen erfolgt.

²⁸⁾ vergl. A. Reis, l. c.

*) Anm. bei der Korrektur: Nach einer freundlichen privaten Mitteilung von H. Mark konnte er inzwischen die angeführte Tetraeder-Struktur von $C(CH_3)_4$ im Krystall röntgenographisch bestätigen.

Dadurch sind aber alle Methoden zur Voraussage der Anzahl, Konstitution und Konfiguration von Isomeren unsicher geworden, welche auf der Hypothese des regelmäßigen Tetraeders beruhen. Und dem von uns vertretenen Standpunkt erwächst die Aufgabe, die Isomerien in allen Aggregat-Zuständen auf der neuen Grundlage einheitlich zu entwickeln.

Isomerien.

Während also im Krystall jedes Isomere innerhalb eines gewissen Temperatur- und Druck-Intervalls auch isoliert stabil sein kann, ist das im Gleichgewicht in Dampf und Lösung grundsätzlich nicht möglich. Ein in diesen Aggregat-Zuständen isoliertes Isomeres stellt grundsätzlich eine instabile oder, günstigenfalls, metastabile Phase dar, und es ist lediglich eine Frage der Reaktions-Geschwindigkeit, wie lange es dauert, bis sich die übrigen Isomeren — entsprechend dem Gleichgewicht (10) — nachbilden.

Wenn wir nun noch alle mit einer bestimmten Bruttoformel verträglichen, stabilen Atom-Konfigurationen sowie ihren Energie-Gehalt angeben könnten, so wäre dadurch das Isomerie-Problem für Gleichgewichtszustände in aller Strenge gelöst. Uns steht indes nur das allgemeine Grundgesetz (1) zur Verfügung, welches zwar sichere, doch nicht erschöpfende Aufschlüsse zu erteilen vermag. Immerhin lassen sich auch jetzt schon einige allgemeine Fragen auf dieser rein energetischen Basis diskutieren.

Spiegelbild-Isomerie.

Für gewöhnlich entspricht jeder verschiedenen Atom-Anordnung auch ein anderer Wert der potentiellen Energie, und es gibt daher i. a. nur eine Konfiguration K_1 , die durch das absolute Minimum der potentiellen Energie ausgezeichnet ist. Es bestehen nun zwei Möglichkeiten:

a) Das Spiegelbild K_2 von K_1 ist von diesem verschieden — K_2 und K_1 heißen dann Spiegelbild-Isomere; sie müssen den gleichen Gehalt an potentieller Energie besitzen, und, da K_1 voraussetzungsgemäß das Minimum der potentiellen Energie darstellt, so gilt für K_2 ein gleiches. In Dampf und Lösung müssen also, im Gleichgewicht entsprechend (10), K_2 und K_1 gleich häufig vorkommen — Racemat. K_1 und K_2 sind daher als Minima notwendig durch ein mehr oder minder steiles Maximum getrennt. Dieser „Energieberg“ bedeutet, daß sich sowohl K_1 in K_2 , als auch K_2 in K_1 nur über energiereichere Zwischen-Konfiguration verwandeln kann. Gelingt es also, K_1 von K_2 zu isolieren, so wird dieser Zustand entsprechend der Höhe des Energieberges mehr oder minder stabil sein. Die Autoracemisierung erfolgt daher mit einer Geschwindigkeit, die von dem Verhältnis der kinetischen Energie der Moleküle zum Energieberg bedingt ist. Die Experimente besätigten diese theoretischen Überlegungen.

b) Das Spiegelbild K_2 ist mit K_1 identisch. Es entfällt die Spiegelbild-Isomerie.

Waldensche Umkehrung.

Die hier vertretene, rein energetische Auffassung läßt nun nicht nur eine Deutung, sondern geradezu die Voraussage jener Erscheinung bei optischen Isomeren zu, welche bis jetzt am schwierigsten mit der van 't Hoff'schen Theorie zu vereinigen war, die der Waldenschen Umkehrung. Sie läßt sich nämlich ganz analog der Autoracemisierung durch Diskussion der Atom-Konfigurationen minimaler Energie ableiten.

Geht man beispielsweise von einem in Lösung isolierten Isomeren aus, etwa von der Rechtskomponente K_r , so wissen wir, daß die Linkskomponente K_l durch einen Energieberg von K_r getrennt ist. Wenn wir nun an K_r irgendeine Substitution ausführen, so muß grundsätzlich die ursprüngliche Konfiguration instabil, und eine neue, stabile Anordnung K' gebildet werden. Machen wir die Substitution wieder rückgängig, so wird — selbst bei einfacher Annahme des Reaktions-Mechanismus —, je nachdem K' auf der rechten oder auf der linken Seite des Energieberges liegt, K_r oder K_l entstehen.

Es läßt sich also grundsätzlich voraussehen, daß es für K_r gewisse Substitutionen geben wird, die, rückgängig gemacht, zu ihm zurück-, und andere, die zu K_l führen — Waldensche Umkehrung. Bemerkenswert ist, daß aus dieser Auffassung im allgemeinen das Auftreten jeweils nur einer Komponente und nicht des Racemats folgt, weil K' im allgemeinen entweder rechts oder links, nicht aber genau auf der Spitze des Berges liegen wird. Tritt bei der wieder rückgängig gemachten Substitution das Racemat auf, so ist dieses im allgemeinen als eine Folge der Autoracemisierung anzusehen.

Wir schließen hier die Diskussion der allgemeinen Fragen ab und fassen zusammen: Die Existenz der Spiegelbild-Isomerie und das allgemeine Verhalten der Isomeren läßt sich aus den genannten allgemeinen Grundsätzen in Übereinstimmung mit der Erfahrung voraussagen.

Um zu spezielleren Resultaten zu kommen, müssen wir in Ergänzung des Satzes (1) zunächst allgemeine statistische Regeln aufstellen, die uns darüber unterrichten, welche Symmetrien in der Mehrzahl der Fälle als Maxima und welche als Minima anzusehen sind.

(1a) Von den mit dem materiellen Inhalt einer Konfiguration verträglichen Symmetrien werden in der Mehrzahl der Fälle diejenigen als Minima der potentiellen Energie anzusehen sein, bei welchen strukturechemisch verschiedene Atome allgemeinste²⁹⁾ und strukturechemisch gleichwertige auch geometrisch gleichwertige Lagen einnehmen. Symmetrien, welche für ungleichwertige Atome spezielle Lagen²⁹⁾ postulieren, entsprechen daher gewöhnlich Energiemaximis.

Dieser Satz wurde aus allgemeinen wahrscheinlichkeits-theoretischen Überlegungen abgeleitet und führt unerwarteterweise bezüglich der Isomerien der Methan-Derivate im wesentlichen zu den nämlichen Ergebnissen wie die spezielle van 't Hoff'sche Hypothese. Über Abweichungen in speziellen Fällen soll anderen Ortes berichtet werden.

Das van 't Hoff'sche
„unsymmetrische“ Molekül: $C \begin{matrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \end{matrix}$

Wie bei $C\alpha_4$ entnehmen wir auch hier vorerst der Tabelle³⁰⁾ alle Anordnungsmöglichkeiten, welche mit der Strukturformel $C(\alpha)(\beta)(\gamma)(\delta)$ vereinbarlich sind, und finden als entsprechende Symmetriegruppen nur C_s und C_1 . Die Tabelle gibt uns aber auch darüber Auskunft, daß C_s nur dadurch realisiert werden kann, daß C , α , β , γ und δ sämtlich in ein und der-

²⁹⁾ Bei allgemeinsten Lage kommen jedem Punkt im Raum drei Freiheitsgrade zu; bei spezieller deren zwei oder einer.

³⁰⁾ Z. f. Kristallogr., 1. c., S. 80ff., Tabelle 7.

selben Ebene liegen. C_s postuliert also für ungleichwertige Atome spezielle Lagen: Es entspricht nach (1a) einem Energiemaximum. So bleibt als mögliches Minimum der potentiellen Energie allein C_1 , d. h. eine unsymmetrische und von ihrem Spiegelbild verschiedene Konfiguration übrig, die ebensogut tetraeder-ähnlich wie pyramidal sein kann.

Für $C(\alpha)(\beta)(\gamma)(\delta)$ gilt daher alles unter a) S. 1540 gesagte; die Existenz der Spiegelbild-Isomerie läßt sich für solche Verbindungen ohne Zuhilfenahme der speziellen Tetraeder-Hypothese voraussagen.

Das Fehlen der Spiegelbild-
Isomerie bei:



Wie in den beiden früheren Fällen, gibt auch hier die Tabelle³¹⁾ darüber Auskunft, welche Konfigurationen mit der Strukturformel $C(\alpha_2)(\beta)(\gamma)$ verträglich sind; wir finden C_2 , C_{2v} und C_s als geeignete Symmetriegruppen ausgewiesen. C_2 und C_{2v} müssen in diesem Falle nach (1a) als Energiemaxima angesehen werden, weil sie für ungleichwertige Atome, C , β , γ spezielle Lagen — es müssen alle drei auf ein und derselben Geraden liegen — fordern.

Der grundlegende Unterschied $C(\alpha)(\beta)(\gamma)(\delta)$ gegenüber besteht für C_s darin, daß diesfalls nur für C , β und γ die Lage in ein und derselben Ebene postuliert wird. Weil selbst bei allgemeinsten Lage drei Atome ja stets in einer Ebene gelegen sein müssen, werden hierdurch für diese ungleichartigen Atome keine speziellen Lagen gefordert³²⁾. C_s kann hier nach (1a) als ein Minimum der potentiellen Energie — stabil — realisiert werden, indem strukturechemisch ungleichwertige Atome — C , β , γ — in allgemeinsten und gleichwertige — 2α — in geometrisch gleichwertiger Lage zur Anordnung gelangen. Substituiert man also in $C(\alpha)(\beta)(\gamma)(\delta)$ δ durch α , so ist im allgemeinen das Verschwinden der Spiegelbild-Isomerie zu erwarten.

Wir schließen unsere Darlegungen mit der Bemerkung, daß wir ihren Inhalt nur als einen ersten Schritt auf dem Wege zu einer allgemeinen Stereochemie betrachten möchten.

Der zweite und wesentlich konkretisierendere müßte die Elektronenkonfigurationen — das Bohrsche Atommodell — berücksichtigen und so, an Stelle der Wahrscheinlichkeitsregel (1a), streng begründete Gesetze zu gewinnen versuchen.

Herrn Anton Philipsky möchte ich für die Redigierung dieser Arbeit, insbesondere der Tabellen und Figuren, herzlichst danken.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, sowie dem Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft bin ich für die Bewilligung der Mittel für obige Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

³¹⁾ Z. f. Kristallogr., 1. c., S. 80ff., Tabelle 7.

³²⁾ Wir haben hier der Einfachheit halber nur den Fall diskutiert, daß α , β und γ einzelne Atome sind. Der allgemeine Fall wird andern Orts behandelt und ergibt zu erwartende Abweichungen von van 't Hoff.