

118. Isomerien und Substitutionen.

I. Mitteilung.

Molekulare Konfigurationen¹⁾

von Paul Niggli.

(22. V. 46.)

Die geometrische Lehre von den Teilchenkonfigurationen führt zu der Unterscheidung zwischen Punkt- oder Teilchenkonfigurationen, die in einem endlichen Bereich abgeschlossen sind, und zu Teilchenhaufen, die sich dem Baugesetz nach naturnotwendig ein-, zwei- oder dreidimensional ins Unendliche erstrecken sollten, also Phasencharakter annehmen. Endliche Begrenzung bei letzteren ist immer als Abbruchreaktion deutbar. Die Konfigurationen von endlicher Grösse als molekular, die periodisch gebauten, im Endlichen unabgesättigten als krystallin zu bezeichnen, liegt auf der Hand. Dadurch aber ist vom geometrischen Standpunkte aus vorerst der Unterschied zwischen molekularem und krystallinem Verband auf eine Frage nach den Symmetrie- und Koordinationsverhältnissen reduziert. Zugleich ist die von der Symmetriellehre ausgehende Krystallstrukturlehre zu einem Sonderkapitel der Stereochemie geworden.

Symmetriebetrachtungen sind überhaupt für den Stereochemiker von fundamentaler Bedeutung. Sie sollen überall da, wo wir es mit einer diskreten Mannigfaltigkeit zu tun haben, Auskunft geben über geometrisch gleichwertige Konfigurationen oder Zustände, über die Zahl und den Charakter symmetriegemäss verschiedener Anordnungen oder Schwingungstypen, über die Gleich- oder Ungleichwertigkeit, also die Gliederungsmöglichkeiten und Zähligkeiten von Teilchen oder Bindungszuständen, über symmetriezerstörende und symmetrieerhaltende Deformationsmöglichkeiten, Freiheitsgrade der Bewegungen, eindeutige oder vieldeutige Schemata und vieles andere, das sich im chemischen Verhalten auswirkt. Oft wird dieser Betrachtung vorgeworfen, sie müsse, um anschaulich zu sein, Starrheit voraussetzen, wo Bewegung sei, im dreidimensionalen Raum abbilden, was in einem höheren funktionellen Zusammenhange stehe. Diese Vorwürfe sind nicht gerechtfertigt; Starres lässt sich als Momentanbild von Dynamischem verstehen und das Prinzipielle lässt sich vom anschaulichen Bild loslösen, das jedoch sinngemäss konstruiert immer von Bedeutung bleibt.

¹⁾ Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweiz. chemischen Gesellschaft, in Neuchâtel, am 3. März 1946.

So ist auch ein Teil der Kenntnisse, die der Chemiker über den Aussenbau der Atome benötigt, in der Sprache der Symmetriellehre formulierbar, ganz gleichgültig, ob wir an eine Elektronenverteilung oder an eine Geometrie dreidimensionaler Wellenbewegungen denken. Wenn wir beispielsweise der L-Schale 8 Elektronen zuordnen, die in 2 s- und (2 + 2 + 2) p-Elektronen zerfallen, so ist das gleichbedeutend mit der Feststellung, die Symmetrie sei so beschaffen, dass neben einem Zweipunktner drei im weiteren Sinne zu einem Sechspunktner zusammenfassbare Zweipunktner bestehen; von der Symmetrie selbst können wir uns wellenmechanisch ein Bild machen durch den sphärischen Charakter des s-Zustandes mit kugelförmiger Knotenebene und den drei aufeinander senkrecht stehenden Knotenebenen der p-Zustände. Betrachten wir aber im Aufbauprozess die L-Schale einer bestimmten Atomart, so ist gerade die Möglichkeit des Ab- und Aufbaues bei gleicher Kernladungszahl und andersartiger Verteilung und Zähligkeit der Elektronen oder Bahnzustände (und damit der Symmetrieänderungen) für das chemische Verhalten bestimmend, alles Operationen, die, übertragen auf andere Probleme, der Krystallograph bei vergleichenden Untersuchungen täglich auszuführen hat.

Das *Pauli*-Prinzip, das mit dem Atomaufbau, wie er im periodischen System der Elemente zur Geltung kommt, enge zusammenhängt, stellt an die Wellenfunktionen gewisse Symmetriebedingungen. Für das neutrale Kohlenstoffatom ist beispielsweise in der L-Schale die Zahl von 4 Elektronen vorgegeben, verteilbar auf maximal 4 „Formenzustände“, von denen jeder maximal zweizählig sein kann. Denkbare Verteilungsschemata aufzustellen ist dem Vorgehen bei Krystalstrukturbestimmungen analog. Ob alle 3 oder nur 2 der denkbaren Kombinationszustände:

Zustände	2 s	2 p _x	2 p _y	2 p _z	Kombination von:
C	2	2			2 Zweipunktner
	2	1	1		1 Zweipunktner + 2 Einp.
	1	1	1	1	4 Einpunktner

normalerweise in Frage kommen und wie sie sich in ihrer Wirkung voneinander unterscheiden, ist hier wie dort ein Problem der Energieverhältnisse, das sich jedoch oft empirisch oder theoretisch in Stufen- oder Auswahlregeln ausdrücken lässt. Auf alle Fälle zeigt auch hier die Verteilungs- und Symmetriebetrachtung sofort, dass für ein und dieselbe Basisgruppe (ein und dasselbe Elementensymbol) unterscheidbare Zustände bestehen, also Vielgestaltigkeit bzw. Polymorphie herrscht. Und diese Mannigfaltigkeit wird erhöht, wenn die Frage gestellt wird, ob nicht bei gleichbleibender Atomart kompletierender

Aufbau oder reduzierender Abbau (Leerstellenbildung) eintreten kann. Das erste führt zu negativ aufgeladenen, das zweite zu positiv aufgeladenen C-Zuständen, z. B.

Elektronenzustände	2 s	2 p _x	2 p _y	2 p _z
C ⁻	2	2	1	1
		1	1	
C ⁺	2	1	1	1
		1	1	

usw., die isoster zu anderen neutralen oder aufgeladenen Atomarten sind und dadurch weitere Verwandtschaften offenbaren. Man gewinnt so die Voraussetzungen für die Beurteilung der verschiedenen Bindungszustände mit anderen Teilchen, wobei bestimmte Konstruktionsprinzipien (z. B. Elektronenpaarbindungen) auswählend hinzutreten. Bei Kovalenz können sich die maximal vier Einpunktnur zur Elektronenpaarbindung ergänzen. Findet man aber, dass z. B. im [CO₃]-Ion trigonale Symmetrie herrscht, so muss wieder durch energetische Betrachtungen unterschieden werden, welchen Anteil daran Mesomerien haben.

Es gibt eine von *Polya* eingeführte Symbolik zur Charakterisierung einer diskreten Anzahl von Teilchen oder Zuständen, unter denen sich einzelne befinden, die symmetriemässig zu Gruppen zusammengefasst werden können¹⁾. Nehmen wir an, es handle sich um 6 Individualeinheiten. f_1^6 würde bedeuten: es treten 6 Einercyclen auf, d. h. in bezug auf ein bestimmtes Verhalten ist Gruppenbildung überhaupt nicht vorhanden, die Einheiten sind individuell verschieden. f_1^6 ist $f_1^1 + f_1^1 + f_1^1 + f_1^1 + f_1^1 + f_1^1$. Zerfällt in bezug auf eine „Symmetrieeoperation“ 6 in $f_2^1 + f_1^4$, so bedeutet dies: 6 lässt sich in $2 + 1 + 1 + 1 + 1$ gliedern, d. h. 2 Einheiten gehören zueinander, die andern nehmen individuelle, nur in sich selbst überführbare Plätze ein. f_2^3 würde stehen für $f_2^1 + f_2^1 + f_2^1$, d. h. 6 zerfällt in diesem Falle in drei Zweiergruppen usw. Betrachten wir die s-, p- und d-Elektronen, so gilt für diese, dass sie in Einer- oder Zweiercyclen auftreten, somit als f_1^1 oder f_2^1 . Die Gesamtzahl der Elektronen einer „Schale“ ist mit andern Worten in verschiedene f_n^m gegliedert, wobei $\sum n \cdot m$ die Gesamtzahl der vorhandenen Aussenelektronen ergibt. Die bekannten Regeln lassen sich für die 1 s-, 2 s-, 2 p-, 3 p-, 3 d-Zustände wie folgt (Tabelle 1) als Symmetriebedingungen charakterisieren.

Kohlenstoffatome verschiedener Zustände würden z. B. nach diesen Prinzipien so formulierbar sein, wie Tabelle 2 zeigt.

¹⁾ Siehe *P. Niggli*, Grundlagen der Stereochemie. Verlag Birkhäuser, Basel 1945.

Tabelle 1.

Symmetriebedingungen für f_n^m bzw. $f_n^{m'}$ $f_n^{m''}$.

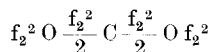
1 s	$\left. \begin{array}{l} n \\ n \cdot m \end{array} \right\} \text{ maximal } 2$	sphärische Knotenebene
und 2 s		
2 p	$\left. \begin{array}{l} n = 1 \text{ oder } 2 \\ \Sigma m \text{ maximal } 3 \end{array} \right\}$	drei aufeinander senkrecht stehende Knotenebenen
und 3 p		
3 d	$\left. \begin{array}{l} n = 1 \text{ oder } 2 \\ \Sigma m \text{ maximal } 5 \\ \Sigma n \cdot m \text{ maximal } 10 \end{array} \right\}$	

Tabelle 2.

Kohlenstoffatome verschiedener Zustände.

	1 s	2 s	2 p _x	2 p _y	2 p _z	
C	f_2^1	f_2^1	f_1^1	f_1^1	—	normal
C ⁺	f_2^1	f_1^1	f_1^1	f_1^1	—	angeregt
C	f_2^1	f_1^1	f_1^1	f_1^1	f_1^1	
C ⁻	f_2^1	f_2^1	f_2^1	f_1^1	—	
⋮ C ⁻⁻⁻⁻	f_2^1	f_2^1	f_2^1	f_2^1	f_2^1	analog Ne, O ²⁻
aufgefüllt						
⋮ C ⁺⁺⁺⁺	f_2^1	—	—	—	—	analog He, Li ⁺ , H ⁻
abgebaut						

Tabelle 3 zeigt einige weitere (nun in bezug auf p- und d-Elektronen zusammengefasste) Beispiele. In der letzten Kolonne ist die Zahl der f_1 -Zustände vermerkt, weil diese für das Bindungsverhalten wichtig sind. Jeder f_1 -Zustand kann in einen f_2 -Zustand durch Elektronenaufnahme übergehen. Will man diese „Elektronenpaarbindung“ innerhalb einer Verbindung zur Darstellung bringen, so ist f_2^m der Elektronen zwischen den zwei verbundenen Atomen als $\frac{f_2^m}{2}$ zu schreiben, um anzudeuten, dass die verbindenden 2 m Elektronen beiden Atomarten gleichzeitig angehören. $f_2^{m'}$ -Elektronen, die nur einem Atom zugeordnet sind, stehen für sich da. So würde



bedeuten $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, mit je 2 Elektronenpaaren zwischen C und O und je 2 Elektronenpaaren, die nur zu den O gehören. In den bereits

erwähnten „Grundlagen der Stereochemie“ wurde hierfür abgekürzt geschrieben:

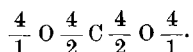


Tabelle 3.
Beispiele atomarer Zustände.

Schale	K	L		M			Total f ₁
	1 s	2 s	2 p	3 s	3 p	3 d	
C normal	f ₂ ¹	f ₂ ¹	f ₁ ²	—	—	—	f ₁ ²
C angeregt	f ₂ ¹	f ₁ ¹	f ₁ ³	—	—	—	f ₁ ⁴
S II.	f ₂ ¹	f ₂ ¹	f ₂ ³	f ₂ ¹	f ₂ ¹ f ₁ ²	—	f ₁ ²
S IV.	f ₂ ¹	f ₂ ¹	f ₂ ³	f ₂ ¹	f ₁ ³	f ₁ ¹	f ₁ ⁴
S VI.	f ₂ ¹	f ₂ ¹	f ₂ ³	f ₁ ¹	f ₁ ³	f ₁ ²	f ₁ ⁶
Cl I.	f ₂ ¹	f ₂ ¹	f ₂ ³	f ₂ ¹	f ₂ ² f ₁ ¹	—	f ₁ ¹
Cl III.	f ₂ ¹	f ₂ ¹	f ₂ ³	f ₂ ¹	f ₂ ¹ f ₁ ²	f ₁ ¹	f ₁ ³
Cl V.	f ₂ ¹	f ₂ ¹	f ₂ ³	f ₂ ¹	f ₁ ³	f ₁ ²	f ₁ ⁵
Cl VII.	f ₂ ¹	f ₂ ¹	f ₂ ³	f ₁ ¹	f ₁ ³	f ₁ ³	f ₁ ⁷
C ⁺	f ₂ ¹	f ₁ ¹	f ₁ ²	—	—	—	f ₁ ³
C ⁻	f ₂ ¹	f ₂ ¹	f ₁ ¹	—	—	—	f ₁ ¹
	f ₂ ¹	f ₂ ¹	f ₂ ¹ f ₁ ¹	—	—	—	f ₁ ¹
	f ₂ ¹	f ₂ ¹	f ₁ ³	—	—	—	f ₁ ³

Aber wir wollen uns hier nicht mit der Geometrie der Wellenmechanik und dem Aussenbau der Atome beschäftigen, sondern mit der nun bereits anschaulich darstellbaren Anordnung der Atome in einem Atomverband. Grundsätzlich wird zwischen geometrischer Betrachtung und valenzchemischer Deutung unterschieden. Koordinationszahlen, Koordinationsschemen, Koordinationsspolyeder sind nur geometrische Begriffe, die sich auf die sogenannte Graphentheorie¹⁾ rückführen lassen. Überlegungen chemischer Natur spielen lediglich bei der Auswahl der in Betracht zu ziehenden Fälle und bei der Zuordnung zu ein und derselben Pseudosphäre eine Rolle. Die Graphentheorie handelt von Systemen, die Punkte und Strecken enthalten, wobei jede Strecke von 2 Punkten begrenzt ist und die Graphenelemente zusammenhängend sind. Für den Chemiker sind die Punkte Teilenschwerpunkte und die sie verbindenden Strecken Koordinationsrichtungen. Gehen von einem Punkt k-Verbindungsstrecken aus, so ist er k-kantig oder besitzt (auf die betreffende Sphäre oder Pseudosphäre bezogen) die Koordinationszahl (kz) = k. Das, was in der Geometrie Kantenkranz eines Zentralpunktes genannt wird, ist in der Chemie das Koordinationsschema (k. sch.) um die

¹⁾ D. König, Theorie der endlichen und unendlichen Graphen, Leipzig 1936, Akad. Verlagsgesellschaft.

Zentralstelle. Eine Komplikation tritt gegenüber der mathematischen Behandlung dadurch auf, dass die Punkte bzw. die durch sie ersetzten atomaren Teilchen in erster Linie nicht nach ihrem Verhalten in der Punktconfiguration, sondern gewissermassen entwicklungsgeschichtlich nach ihrer Zugehörigkeit zu gleichen oder verschiedenen Atomarten gegliedert werden. Geometrisch gleich- oder ungleichwertige Kohlenstoffatome werden z. B. alle mit dem gleichen Symbol C bezeichnet. In der Graphentheorie kann man dem Rechnungstragen, indem man den Punkten vorerst praktisch unabhängig von ihrer geometrischen Position verschiedene Farben verleiht, sofern sie verschiedenen Atomarten angehören, und gleiche Farbe, wenn sie zur gleichen Atomart gehören. Farbverteilung und Schwarz-Weiss-Symmetrie der Konfiguration sind dann auseinanderzuhalten. Ein Beispiel möge dies erläutern.

Gegeben sei das hexaedrische k. sch. mit dem Oktaeder als Koordinationspolyeder. Bezeichnen wir die Koordinationsstellen mit x und, wenn sie durch eine zweite Punktart substituiert werden, mit y . Elementare Betrachtungen zeigen, dass es bei diesem k. sch. kein reelles Substitutionsprodukt $5 x, 1 y$ (wohl aber z. B. $4 x, 2 y$) geben kann, denn es ist bei dieser räumlichen Anordnung unmöglich, dass 5 und nur 5 Koordinationsstellen gleichwertig sind. Schreibt man daher chemisch $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]^{--}$, so ist auf alle Fälle klar, dass von den 5 Cl vier sich anders verhalten als eines, die Formel also eigentlich lauten müsste: $[\text{PtCl}_4\text{Cl}(\text{OH})]^{--}$ oder geometrisch $4x \ 1x' \ 1y$. Diese Einsicht ist von fundamentaler chemischer Bedeutung, da sie sofort abzuleiten gestattet, dass es zweierlei chemische Formeln mit 4 Cl- und 2(OH)-Teilchen geben muss, je nachdem, ob nun weiterhin eines der vier gleichwertigen oder das singuläre Cl durch (OH) substituiert wird. Nebenbei sei — was für alles folgende gilt — erwähnt, dass in einer chemischen Formel $4x \ 1y \ 1z = x_4 y_1 z_1$ identisch ist mit $x^4 y^1 z^1$, d. h. man kann die Anzahl „gleicher“ Teilchen als Koeffizienten der Buchstaben voraussetzen bzw. nachfolgen lassen oder als Exponenten hochstellen.

Zur Lösung von Fragen, die Substitutionen und Isomerien betreffen, ist die Symmetriebetrachtung unerlässlich. Der Chemiker, der glaubt, derartige Hilfsmittel nur in Sonderfällen heranziehen zu müssen, vergisst, dass er unbewusst tagtäglich damit arbeitet und sich ohne derartige Vorstellungen, die allerdings selten präzisiert werden, gar nicht zurechtfinden würde. Betrachten wir drei einfache Fälle.

Einem Zentralteilchen A seien erstens 4 verschiedene, zweitens 6 verschiedene, drittens 8 verschiedene Teilchen in einer Sphäre räumlich koordiniert. Das Schema sei jeweilen ein für allemal festgelegt, jedoch zunächst völlig asymmetrisch. Dann ergeben sich (x, y, z, u, v, w, h, k stehen an Stelle der verschiedenen Atomarten)

als Isomerenzahlen die Zahlen der ersten Zeile der Tabelle 4, sofern alle Koordinationsstellen verschieden sind und das Koordinationspolyeder asymmetrische Gestalt hat. Bei 4, 6 bzw. 8 verschiedenen Atomarten, jedoch höchstmöglicher Punktsymmetrie des Koordinationspolyeders (Tetraeder, Oktaeder, Würfel) lauten indessen die Zahlen wie diejenigen der Zeile 2 (zueinander enantiomorphe Anordnungen als gleich angesehen) oder wie diejenigen der Zeile 3 (enantiomorphe Anordnungen als verschieden bezeichnet) der Tabelle 4.

Tabelle 4.
Isomerenzahlen (Beispiele).

Zeile	kz 4	kz 6	kz 8
1)	Axyzu 4! = 24	Axyzuvw 6! = 720	Axyzuvwhk 8! = 40320 völlig asymmetrisch
2)	1	15	höchste Symmetrie: 840 ohne Enantiomorphie
3)	2	30	1680 mit Enantiomorphie
4)	Axxyy 4! / 2!2! = 6	Axxxxyy 6! / 3!3! = 20	Axxxxyyyy 8! / 4!4! = 70 völlig asymmetrisch
5)	1	2	höchste Symmetrie: 6 ohne Enantiomorphie
6)	1	2	7 mit Enantiomorphie

Zerfallen die Koordinationsstellen nur in zwei gleich grosse Gruppen x und y entsprechend den Formeln $2x\ 2y = x^2\ y^2$ oder $3x\ 3y = x^3\ y^3$ oder $4x\ 4y = x^4\ y^4$, so resultieren in entsprechender Weise die Zeilen 4, 5, 6 der Tabelle 4.

Denken wir uns bei kz 6 statt des Oktaeders als Koordinationspolyeder ein Rhomboeder oder ein linkes Trapezoeder, so lauten schliesslich einige Isomerenzahlen, verglichen mit denjenigen des Oktaeders¹⁾ gemäss den Werten von Tabelle 5¹⁾.

Tabelle 5.
Hexaedrisches Koordinationsschema.
Isomerenzahlen jeweiligen höchster Symmetrie.

Koordinationspolyeder:	Oktaeder	Rhomboder	Trapezoeder
Ax ⁵ y	1(1)	1(1)	(1)
Ax ⁴ y ²	2(2)	3(4)	(4)
Ax ³ y ³	2(2)	3(4)	(4)
Axyzuvw . .	15(30)	60(120)	(120)

¹⁾ Es bedeuten die Zahlen ohne Klammer Isomerie ohne Berücksichtigung der Spiegelbildverschiedenheit, Zahlen in Klammern Totalzahl, inklusive zueinander enantiomorphe Formen.

Daraus ist wohl ohne weiteres die selektive Wirkung des Symmetrieprinzipes in der Chemie ersichtlich. Die Begriffe „Isomerie“ und „Substitutionseffekt“ können ohne genaue Kenntnis der mathematischen Beziehungen gar nicht richtig verstanden werden.

Wir wollen Isomeren, denen das gleiche (erstarrt gedachte) Koordinationshauptschema zugrunde liegt, homöotype Isomeren nennen. Bei Krystallverbindungen gibt es eine entsprechende homöotype und isostrukturelle Polymorphie. Voraussetzung für eine saubere Begriffsentwicklung ist die Definition dessen, was wir als identisch also als nicht isomerverschieden, bezeichnen wollen. Solange wir chemische Teilchen oder Radikale nur durch ihre Schwerpunkte charakterisieren, können wir nur auf die äussere Form der Graphen oder die Punkt- bzw. Farbverteilung abstellen und zwischen identischen Konfigurationen, die durch Drehungen zur Deckung gebracht werden, und solchen, die zueinander nur enantiomorph deckgleich sind, unterscheiden. Nennt man die letzteren auch identisch, so erhalten wir die Zahl der Isomeren ohne Berücksichtigung der Enantiomorphie; gelten sie als zählbare Antipoden, so bekommt man die Maximalzahl der stereoisomeren Punkt Konfigurationen. Allein, da in der Lehre von den chemischen Verbindungen die Punkte in Wirklichkeit Teilchen oder gar Radikale veranschaulichen, ist es durchaus möglich, dass Gestaltliches der Atome oder Radikale mit zu berücksichtigen ist. Zwei Anordnungen müssen dann trotz gleicher Schwerpunktkonfiguration verschieden genannt werden, wenn die Orientierung oder Symmetrie der Teilchen verschieden sind, bzw. wenn die Teilchen der Koordinationsstellen zu ausgezeichneten Richtungen des die Zentralstellen repräsentierenden Atoms oder Radikals unterschiedlich orientiert sind. Ist z. B. bei hexaedrischem k. sch., d. h. oktaedrischem Koordinationspolyeder, die Zentralstelle so beschaffen und fixiert, dass die Trigyre polar sind (schematisch darstellbar durch eine tetraedrische Symmetrie des Zentralkörpers), so wird man bei gewissen Anordnungen zwischen zweierlei „Oktaederflächen“ unterscheiden müssen. Das ergibt für $\Delta xxxxyy$ nicht 2, sondern 3 unterscheidbare Isomere, die gar zu 4 werden, wenn enantiomorphe als verschieden betrachtet werden.

Eine Fülle interessanter, kaum je in Angriff genommener statischer Aufgaben lässt sich mit Hilfe der Graphentheorie und der Kombinations- und Symmetrietheorie lösen. Zwei Wege stehen uns offen: die mathematische Behandlung unter Benutzung der erweiterten *Pólya'schen* Symmetrieformeln¹⁾ oder den erweiterten Cyclenzweigern, und die geometrische Ableitung durch fortlaufende Substitution. Sie kontrollieren und ergänzen sich gegenseitig. Ist z. B. die kz

¹⁾ Siehe darüber wiederum *P. Niggli*, Grundlagen der Stereochemie. Verlag E. Birkhäuser, Basel 1945.

erster Sphäre um ein Teilchen gegeben und sind die Koordinationsstellen substituierbar, so können wir wie folgt vorgehen:

1. Wir suchen für die gegebene $kz = k$ die höchstsymmetrische Punktverteilung im dreidimensionalen Raum, wobei sowohl Deckoperationen erster Art (Drehungen) als auch Deckoperationen zweiter Art (Spiegelungen, Inversionen, Drehspiegelungen, Inversionsspiegelungen) zur Geltung kommen, also die sogenannte hochsymmetrische Gruppe \mathfrak{S}_k . Aufstellung der Symmetrieeformeln als Polynom, Einsetzen und Entwickeln nach Potenzen der Variablen ergibt die Zahl der stereoisomeren Punktverteilungen, soweit die verschiedenen Konfigurationen nicht durch Spiegelungen oder Drehungen oder ihre Kombinationen zur Deckung gebracht werden können. Es ist dies die minimale Zahl der Stereoisomeren, wobei enantiomorphe Formen als identisch angesehen werden. Die Teilchen können Kugelgestalt besitzen, ohne dass sich die Symmetrie erhöhen würde. Andererseits lässt sich für jede Konfiguration die minimal notwendige Symmetriebedingung angeben, die für die Teilchen erfüllt sein muss, damit nicht weitere Isomere entstehen.

2. Wir suchen für die gegebene $kz = k$ die höchstsymmetrische reine Drehungsgruppe (alternierende Gruppe U_k) im dreidimensionalen Raum; sie wird, wenn an sich Deckoperationen zweiter Art möglich sind, eine Untergruppe von \mathfrak{S}_k sein. Durch Einsetzen erhalten wir für die betreffende Konfiguration alle Stereoisomeren, die sich nicht durch Drehungen zur Deckung bringen lassen, also eingeschlossen die Zahl der enantiomorphen Formen.

3. Ausgehend von der räumlichen Grundkonfiguration höchster Symmetrie ist zu untersuchen, ob diese vielleicht vieldeutig ist, d. h. ob es (ohne oder mit Freiheitsgrad in bezug auf die Metrik) analoge Verteilungen gleichwertiger Punkte bei niedrigerer Gesamtsymmetrie gibt. Derartige Symmetrien (Abbausymmetrien, Untergruppen der schon betrachteten) müssen berücksichtigt werden, wenn den Teilchen Symmetriebedingungen zukommen, die niedriger sind als diejenigen, welche \mathfrak{S}_k oder U_k verlangen. Es dürfen dann immer nur diejenigen Konfigurationen als identisch betrachtet werden, die sich durch Deckoperationen der Grundkonfigurationen ineinander überführen lassen. Wiederum erhält man durch Einsetzen und Entwickeln in die Symmetrieeformeln die Isomerenzahlen bei dieser Voraussetzung.

4. Wir können den Abbau weiterführen, das Koordinationschema prinzipiell gleich belassen, jedoch (mit oder ohne Berücksichtigung möglicher Freiheitsgrade der Lagenänderung) die Zahl einander gleichwertiger Punkte der Grundkonfiguration im Sinne einer Reduktion verändern. Für die verschiedenen stammverwandten Konfigurationen sind wieder die Symmetrie-

formeln aufzustellen und nach Einsatz der f -Werte die Reihen zu entwickeln. In jedem Fall ist das Schlussglied des Abbaues die Permutationsgruppe von der Ordnung 1 mit $k!$ Isomeren (\mathfrak{F}_k). Jede Ecke des Koordinationspolyeders ist dann grundsätzlich von jeder anderen verschieden, so dass nur die identische Permutation zur deckgleichen Konfiguration führt.

5. Sollen in einer Ebene alle k Punkte gleichwertig sein, so bilden sie um die Zentralstelle ein regelmässiges k -Eck. Die Annahme, alle möglichen Deckoperationen erster und zweiter Art seien für die Grundlagenkonfiguration bestimmend, führt zu einer \mathfrak{D}_k -Gruppe (Diedergruppe von der Ordnung $2k$). Sind nur die cyclischen Vertauschungen um die Hauptachse identitätsbestimmend, so wird die cyclische Gruppe \mathfrak{Z}_k massgebend. In beiden Fällen verfährt man zur Ableitung der Isomeren dieser Voraussetzungen im übrigen gleich wie oben.

6. Jede auf eine bestimmte Punktsymmetriegruppe rückführende Konfiguration ist auf ihre Deformationsfähigkeit unter Änderung des Koordinationsschemas bei gleichbleibender Koordinationszahl zu untersuchen. Es kann ja eine dem Komplex der Koordinationsrichtungen entsprechende Form oder Formenkombination in eine Gestalt mit dazugehörigen Grenzformen übergehen, wobei trotz äusserlicher Veränderung des k.sch. die Zahl der Isomeren gleich bleibt.

Während die Beziehungen zwischen homöotyper Isomerie, Invariantenrechnung und Gruppentheorie schon lange bekannt sind und die formale rechnerische Lösung von bestimmten Aufgaben insbesondere auf dem Gebiet der organischen Molekularchemie mehrfach versucht wurde, ist meines Wissens die enge Beziehung der gestellten Aufgaben zur Lehre von der Symmetrie der Konfigurationen erst vor wenigen Jahren durch die *Pólya*-Formeln völlig erschliessbar geworden. Dabei blieb bis jetzt immer noch die Frage nach der Bedeutung verschiedener Isomeren offen. Ein engerer Konnex mit der Gesamtsymmetrielehre wird durch die nachstehende Untersuchung angestrebt.

Die Fragen, was für Gruppen zu berücksichtigen sind (z. B. in der Darstellung von *A. C. Lunn* und *J. K. Senior*¹⁾), wann Isomere als gleich oder ungleich anzusehen sind (Fragestellung von *Pólya*), ist nämlich anschaulich lösbar. Wir gehen dabei von den Fragestellungen des Chemikers aus. Diesem dienen die Isomerieverhältnisse vor allem zum stereochemischen Konstitutionsbeweis. Was lässt sich aus der Zahl homöotyper Isomere schliessen, was aus der Zahl der Isomeren bei weiterer Substitution? Wir werden sehen, dass die bis-

¹⁾ *A. C. Lunn, J. K. Senior, Isomerism and constitution. J. Phys. Chem. 33 (1929), 1027—1079.*

herigen Antworten und Schlussfolgerungen häufig unrichtig oder doch unvollständig waren.

1. Die Isomerieverhältnisse bei gegebenem oder vermutetem Koordinationsschema. Um eine Zentralstelle seien in erster Sphäre oder Pseudosphäre 6 Teilchen gleichartig gruppiert und substituitionsfähig. Inwiefern gestatten uns bei verschiedener Besetzung der Koordinationsstellen die Isomerieerscheinungen eindeutige Aussagen über das Koordinationsschema?

Wir betrachten zunächst das denkbar höchstsymmetrische räumliche Koordinationsschema. Die Punktgruppensymmetrie (von der die Krystalsymmetrielehre ein Teil ist) lässt sofort ableiten, dass dies das hexaedrische Schema mit dem Oktaeder als Koordinationspolyeder ist. In drei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen und den zugehörigen Gegenrichtungen sind die Koordinationsstellen in gleichen Abständen von der Zentralstelle entfernt. Die Maximalsymmetrie der Konfiguration ist diejenige der Punktgruppe O_h , d. h. der kubisch holoedrischen Klasse. Allein die Symmetrielehre lehrt uns, dass die kubische Hyposyngonie¹⁾, der dieses Schema angehört, 33 verschiedene Fälle aufweist, von denen 32 aus O_h und dem Hexaederschema durch Abbau der Symmetrie entstehen. Jedem dieser 33 Fälle kommen bestimmte Deckoperationen bzw. Symmetrieelemente zu, die in Fig. 1 in ihrer Lage zum Hexaeder dargestellt sind. Die Zahlen geben die Ordnungen der Symmetrien. Die gleiche Figur ergibt auch die Lage der Symmetrieelemente zum Koordinationsschema, da wir ja nur die Flächenmitte der Würfel durch Punkte zu ersetzen haben. Metrisch kann hiebei das Koordinationsschema, auch wenn es nur noch pseudokubisch ist, unverändert bleiben. Es kommt in diesem Falle die niedrige Symmetrie und damit die erhöhte Zahl der Isomeren, wie bereits S. 998 erwähnt, dadurch zustande, dass die Symmetrie des Zentralteilchens oder des Zentralradikals in Orientierung und Ordnung nur noch diejenige der jeweiligen angegebenen Punktsymmetriegruppe ist. Es sind daher theoretisch alle Fälle zu berücksichtigen. Ist aber die Symmetrie nur pseudokubisch, so besitzt das Schema auch ausnützbare Freiheitsgrade, kann also angebbar deformiert werden. Dabei kann es unter Umständen in äusserlich stark verschiedene, z. B. im Grenzfall planare Schemata übergehen, deren Isomerieverhältnisse miterhalten werden.

Es ist mit Hilfe der *Pólya*-Formeln (Symmetrieformeln, Cyclenzeiger) leicht, bei beliebiger Substitution der Koordinationsstellen, für jeden der 33 Fälle die Zahl der Isomeren abzuleiten. Prinzipiell kommen für die sechs im Raume um einen Zentralpunkt verteilten Punkte die in Tabelle 6 dargestellten Gruppenbildungen in bezug auf einzelne Deckoperationen in Frage. Bei einer bestimmten Anordnung

¹⁾ Siehe darüber *P. Niggli*, Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie, 3. Aufl., Bd. I, Verlag Gebrüder Borntraeger, Berlin 1941.

Tabelle 6.
Formeltypen für Sechspunktner.

f_6^1	Cyclische Vertauschung durch Hexagyre oder Hexagyroide
$f_5^1 f_1^1$	Fünf Punkte pentagyrisch vertauscht, einer auf Pentagyre
$f_4^1 f_2^1$	Vier Punkte tetragyroidisch vertauscht, zwei auf Tetragyroide
$f_4^1 f_1^2$	Vier Punkte tetragyrisch vertauscht, 1+1 auf Tetragyre
f_3^2	Zweimal drei Punkte trigyrisch vertauscht
$f_3^1 f_2^1 f_1^1$	Drei Punkte trigyrisch vertauscht, 2+1 auf Trigyre = Hexagyroide
$f_3^1 f_1^3$	Drei Punkte trigyrisch vertauscht, 1+1+1 Punkte auf Trigyre
f_2^3	Dreimal je zwei Punkte einander zugeordnet
$f_2^2 f_1^2$	Zweimal je zwei Punkte vertauschbar, 1+1 nur in sich selbst überführbar
$f_2^1 f_1^4$	Zwei Punkte einander zugeordnet, 1+1+1+1 nur in sich selbst überführbar
f_1^6	Alle sechs Punkte nur in sich selbst überführbar

Die Tabelle 7 lässt für alle 33 hypokubischen Fälle der Fig. 1 diese Symmetrieeformeln zusammensetzen. Die Zahlen bedeuten die Koeffizienten der Einzelglieder der Summenformel. Die Ordnungszahl, mit der die Summen zu dividieren sind, ist in der Kolonne „Ordnung“ zu finden. Wie sich im gesamten die sechs Punkte aufspalten, ist aus den zwei letzten Kolonnen ersichtlich. Bezeichnen wir mit x die in höchster Zahl auftretenden Teilchen der Koordinationsstellen, mit y, z, u, v, w, h k (in der Reihenfolge ihrer Anzahlen) mögliche andere Teilchen, so sind für die Koordinationsstellen folgende 11 Fälle in Betracht zu ziehen:

xxxxxx	xxxxxy	xxxxyy	xxxxyz	xxxyyy	xxxxyz	xxxzyw
x^6	x^5y	x^4y^2	x^4yz	x^3y^3	x^3y^2z	x^3yzw
		xyyyzz	xyyyzu	xyyzuv	yzzuvw	
		$x^2y^2z^2$	x^2y^2zu	x^2yzuv	yzzuvw	

Indem wir in die Symmetrieeformeln der Tabelle 7 nachstehende Größen einsetzen:

$$\text{für } f_n = x^n + y^n + z^n + u^n + v^n + w^n + h^n + k^n \text{ und für}$$

$$f_n^m = (x^n + y^n + z^n + u^n + v^n + w^n + h^n + k^n)^m$$

und nach den Potenzen von x, y, z ... entwickeln, erhalten wir die zugehörigen Isomerenzahlen. Sie sind nämlich gleich den Koeffizienten, die den Produkten $x^6, x^5y, x^4y^2 \dots$ usw. zukommen.¹⁾

Die Tabelle 8 enthält diese Zahl der Isomeren, wobei in jedem Einzelfalle Anordnungen als verschieden angesehen werden, die nicht durch Operationen, welche der links stehenden Punktsymmetriegruppe zukommen, ineinander überführbar sind. Zwischen O_h und O liegt z. B. der Unterschied darin, dass (weil O_h Spiegelebenen enthält), die lediglich spiegelbildlich gleichen, also enantiomorphen Formen in O_h als gleich, in O als ungleich angesehen werden. Die

¹⁾ Über eine direkte Ableitung der Zahl der Isomeren gibt eine im Druck befindliche Arbeit: „Neuformulierung der Kristallographie“ Auskunft.

Tabelle 7.
 Einzelglieder und zugehörige Koeffizienten der Symmetrieeformeln für „Koordinationsoktaeder“.

	f_1^6	f_6^1	$f_4^1 f_1^2$	$f_4^1 f_2^1$	f_3^2	f_2^3	$f_2^2 f_1^2$	$f_2^1 f_1^4$	Ord- nung	Punktner	Formen
O_h	1	8	6	6	8	7	9	3	48	6	Hexaeder
O	1	—	6	—	8	6	3	—	24		
T_d	1	—	—	6	8	—	9	—	24		
T_h	1	8	—	—	8	1	3	3	24	6	Rhomboceder bis Prisma
T	1	—	—	—	8	—	3	—	12		
D_{3d}	1	2	—	—	2	4	3	—	12		
C_{3i}	1	2	—	—	2	1	—	—	6	6	Rhomboceder, Trapezoeder, Prisma bis trigonale Dipyramide
D_3	1	—	—	—	2	3	—	—	6		
D_{4h}	1	—	2	2	—	3	5	3	16		
D_4	1	—	2	—	—	2	3	—	8	4+2	Prisma + Pinakoid (Prismastellung variabel)
$D_{2d}(H)$	1	—	—	2	—	—	5	—	8		
C_{4h}	1	—	2	2	—	1	1	1	8		
C_{3v}	1	—	—	—	2	—	3	—	6	3+3	Zwei Pyramiden
$D_{2h}(N)$	1	—	—	—	—	3	3	1	8	4+2	Prisma + Pinakoid
$D_{2d}(N)$	1	—	—	2	—	2	1	2	8	4+2	Prisma (Disphenoid) + Pinakoid
S_4	1	—	—	2	—	—	1	—	4	4+2	
C_3	1	—	—	—	2	—	—	—	3	3+3	Zwei Pyramiden

Tabelle 7.
Fortsetzung.

	f_1^6	f_0^1	$f_4^1 f_1^2$	$f_4^1 f_2^1$	f_3^2	f_2^3	$f_2^3 f_1^2$	$f_2^1 f_1^4$	Ord- nung	Punktner	Formen
$D_{2(N)}$	1	—	—	—	2	—	1	—	4	4+2	Prisma + Pinakoid
$C_{2H(N)}$	1	—	2	—	—	—	3	2	8	4+1+1	Prisma (Pyramide) + zwei Pedien
C_{4V}	1	—	2	—	—	—	1	—	4		
C_4	1	—	—	—	—	—	3	3	8	2+2+2	Drei Pinakoide
$D_{2H(H)}$	1	—	—	—	—	1	3	—	4	4+1+1	Prisma + zwei Pedien
$C_{2V(N)}$	1	—	—	—	—	—	3	—	4	2+2+2	Drei Pinakoide
$D_{2(H)}$	1	—	—	—	—	1	1	1	4	2+2+2	Zwei Dornen + ein Pinakoid
$C_{2V(M)}$	1	—	—	—	—	—	—	—	2	2+2+2	Drei Pinakoide
$C_{2H(H)}$	1	—	—	—	1	—	—	—	2	2+2+2	Drei Pinakoide bzw. Sphenoide
$C_{2(N)}$	1	—	—	—	—	—	—	2	4	2+2+1+1	Drei Pinakoide
C_1	1	—	—	—	—	—	1	2	2	2+2+1+1	Zwei Pinakoide (Domen) + zwei Pedien
$C_{2V(H)}$	1	—	—	—	—	—	1	—	2	2+2+1+1	Zwei Pinakoide (Sphenoide) + zwei Pedien
$C_{2(H)}$	1	—	—	—	—	—	—	—	2	2+1+1+1+1	Zwei Dornen + zwei Pedien
$C_3(N)$	1	—	—	—	—	—	—	1	2	2+1+1+1+1	Ein Pinakoid (Doma) + vier Pedien
$C_3(H)$	1	—	—	—	—	—	—	—	1	1+1+1+1+1+1	Sechs Pedien
C_1	1	—	—	—	—	—	—	—	1		

Tabelle 8.
Isomerenzahlen für (AB₆) hypokubisch (E = mit Enantiomorphie).

	x^6	x^5y	x^4y^2	x^4yz	x^3y^3	x^3y^2z	x^3yz	$x^3y^2z^2$	x^2y^2zu	x^2yzuv	$xyzuvw$	
1 O _h					2	3	4	5	6	9	15	kubisch ohne E
2 O		2	2				5	6	8	15	30	kubisch mit E
3 T _d					3	4			9	15	30	
4 T _h						5	8	7	11	18	30	
5 T		1		3	4	6	10	9	16	30	60	
6 D _{3d}			3		3			11	16	30	60	rhomboedrisch ohne E zugleich planar D _{6h}
7 C _{3i}						10	20	16	30	60	120	
8 D ₃					4			18	30	60	120	rhomboedrisch mit E
9 D _{4h}				5		8	12	12	17	27	45	tetragonal ohne E
10 D ₄						9	15		24	45	90	tetragonal mit E
11 D _{2d} (H)	1		4		5	10		15	25	45	90	
12 C _{4h}					4		18		26	48	90	
13 C _{3v}				6	6	12	20		32	60	120	
14 D _{2h} (N)		2				11	18	18	27	48	90	rhombsch (N) ohne E
15 D _{2d} (N)				7	5	12	21		29	51	90	
16 S ₄			5	8	6	16	30	24	46	90	180	

Tabelle 8.
Fortsetzung.

	x^6	x^5y	x^4y^2	x^4yz	x^3y^3	x^3y^2z	x^3yz^2	$x^2y^2z^2$	x^2y^2zu	x^2yzuv	$xyzuwv$	
17 C_3		2	5	10	8	20	40	30	60	120	240	
18 $D_{2(N)}$, $C_{2h(N)}$			6	8	6	16	30	27	46	90	180	rhombisch (N) mit E
19 C_{4v}			5	8	6	13	21	18	30	51	90	
20 C_4						16	30	24	46	90	180	
21 $D_{2h(H)}$				9	7	15	24	21	33	54	90	rhombisch (H) ohne E
22 $C_{2v(N)}$ } $D_{2(H)}$ }		3	6			18	30	27	48	90	180	rhombisch (H) mit E
23 $C_{2v(M)}$ } $C_{2h(H)}$ }	1		7	11	8	20	36	30	52	96	180	
24 $C_{2(N)}$ } C_1 }			9	15	10	30	60	48	90	180	360	
25 $C_{2v(H)}$			8	14		24	42	33	58	102	180	
26 $C_2(H)$ } $C_3(N)$ }		4	9	16	12	32	60	48	92	180	360	
27 $C_3(H)$		5	11	21	14	38	72	54	102	192	360	
28 C_1		6	15	30	20	60	120	90	180	360	720	mit allen E

Zahl für O enthält daher die zueinander enantiomorphen Formen als verschiedene. Ist für x^2yzuv in O_h die Isomerenzahl 9, in O_h 15, so bedeutet dies, dass 6 der Konfigurationen von O_h einen derartigen Bau haben, dass zueinander enantiomorphe Typen konstruierbar sind. Daher wird die Gesamtzahl der Isomeren für $x^2yzuv = 9 - 6 + 6 + 6 = 15$.

Um niedrige Symmetrieverhältnisse verständlich zu machen, sei beispielhaft die Symmetrie D_{3d} betrachtet. Jetzt ist im Grundschema nur noch eine Trigyre mit ihren Spiegelebenen und den drei darauf senkrechtstehenden Digyren (+ Symmetriezentrum) vorhanden. Das Koordinationspolyeder ist ein Pseudooktaeder, das in Wirklichkeit aus einem Rhomboeder + Basispinakoid besteht. Es kann metrisch dem kubischen Oktaeder entsprechen; an der Zahl der Isomeren ändert sich aber nichts, wenn die Rhomboederflächen andere Winkel miteinander bilden als die Oktaederflächen. Ja, wie aus der Krystallkunde hervorgeht, wird das hexagonale Prisma zur Grenzform des Rhomboeders, so dass bei planarer Anordnung der 6 Koordinationsstellen in einem regelmässigen Sechseck Symmetriemformel und Isomerenzahl gleich bleiben.

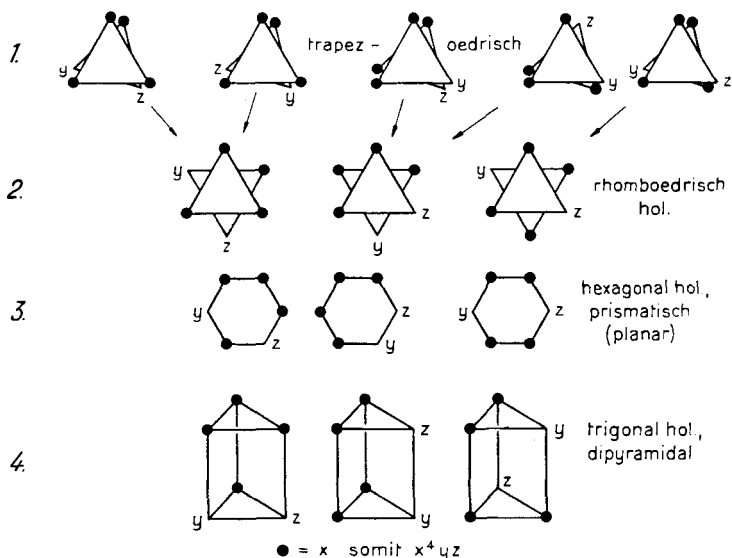


Fig. 2.

Eine nähere Untersuchung zeigt, dass auch bei anderen Symmetrien wie C_{6v} , D_{6h} für die planare Anordnung nichts neues hinzukommt und dass eine trigonale Dipyramide (Koordinationspolyeder, trigonales Prisma + Basispinakoid) die gleiche pauschale Symmetriemformel aufweist. Deshalb ergibt die Zeile für D_{3d} (rhomboedr. hol.) zugleich die Isomerenzahlen für den Benzolring, und aus der Zahl

der Isomeren lässt sich nicht entscheiden, ob im Benzol die Kohlenstoffatome rhomboedrisch, pseudooktaedrisch, hexagonal prismatisch oder trigonal dipyramidal (*Ladenburg'sche* Formel) angeordnet sind (Fig. 2, Zeilen 2, 3, 4). Lassen wir die Spiegelungen wegfallen, so resultiert die Symmetrie D_3 (trapezoedrisch), das Rhomboeder kann durch ein Trapezoeder ersetzt sein; bei nicht planarer Anordnung wären entsprechend Fig. 2, Zeile 1, zwei Dreiecke beliebig gegeneinander verschoben, was z. B. die Zahl der Isomeren von x^4yz sofort auf 5 erhöht.

Für D_3 und die Formel $x^2y^2z^2$ sind schliesslich zur Illustration in Fig. 3 die 18 Isomeren gezeichnet. Das Pseudooktaeder, das nach Fig. 2 zu einem Trapezoeder werden kann, ist in diesen Figuren so gezeichnet, dass eine Pseudooktaederfläche von oben gesehen wird.

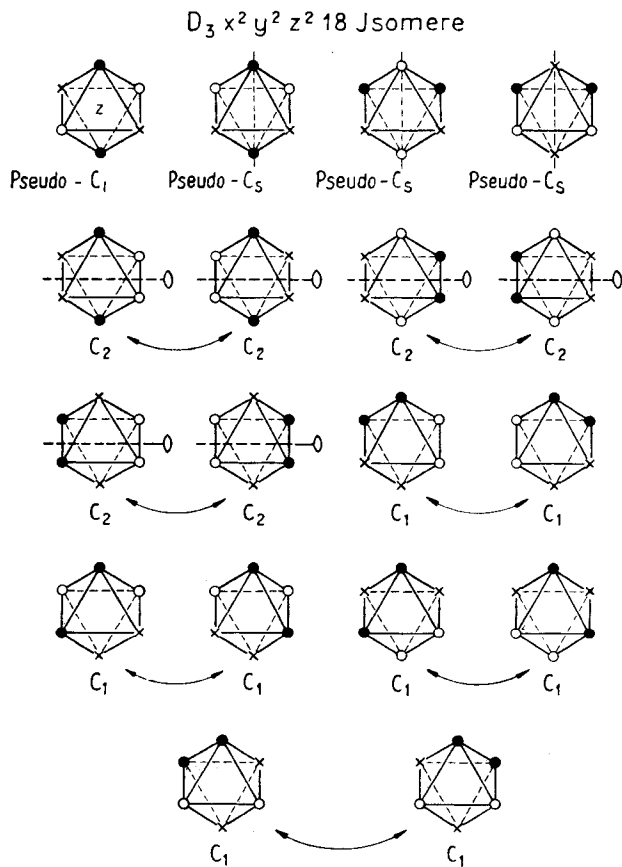


Fig. 3.

Jeder Figur ist die ihr noch zukommende Restsymmetrie (C_2 , C_1) beigeschrieben. C_1 und C_5 können nur Pseudosymmetrien sein, da sie

in D_3 nicht enthalten sind. Die zueinander enantiomorphen (spiegelbildlich gleichen) Anordnungen sind durch Pfeile verbunden. Sie würden bei der Symmetrie D_{3d} als nicht voneinander verschieden betrachtet werden, wodurch sich die Isomerenzahl wieder auf 11 erniedrigt und jetzt C_3 und C_1 gelten. Denkt man sich (analog wie in Fig. 2) in Fig. 3 die Dreiecke (oben und unten) etwas gegeneinander verschoben, was dem Übergang vom Rhomboeder zum Trapezoeder entspricht, so wird sofort ersichtlich, dass sich die 18 gezeichneten Isomeren von Fig. 3 nicht durch Drehungen ineinander überführen lassen.

So wird der mit der Symmetriehre Vertraute in jedem Falle angeben können, was für Freiheitsgrade der Grundkonfiguration zukommen und wie sich die Isomeren voneinander unterscheiden. Die Tabelle 8 selbst ist als eine Art Bestimmungstabelle angelegt. Findet man beispielsweise nur eine Form $5x 1y$, jedoch 3 Isomere $4x 2y$, so kommen für das hypokubische Koordinationsschema 2 Punktsymmetriegruppen D_{3d} und C_{3i} in Frage, zwischen denen bei Untersuchung der Isomerenzahlen für $4x 1y 1z$ oder $3x 3y$ eindeutig zu entscheiden ist.

Man sieht, dass diese Bestimmungstabelle mit einer grösseren Mannigfaltigkeit bekannt macht, als bis jetzt normalerweise von Seiten der Chemiker angenommen wurde. Konstitutionsbestimmungen mit Hilfe der Isomerenzahlen müssen also viel sorgfältiger und unter Berücksichtigung der gesamten Variabilität durchgeführt werden. Dabei enthält diese Tabelle nur die Fälle des Sechserkoordinationschemas (oder der 6 substituierbaren Stellen), die unmittelbar aus dem Oktaeder als Koordinationspolyeder ableitbar sind. Wissen wir von vornherein gar nichts über die denkbare Maximalsymmetrie der Konfiguration, so müssen weitere Fälle berücksichtigt werden, und wiederum lässt sich von vornherein angeben, was für Gliederungen rein formal in Frage kommen, und welcher Anteil davon raumgeometrisch interpretierbar ist.

Formal lässt sich (siehe Tabelle 6) von f_1^6 zu f_6^1 folgende Gruppeneinteilung durchführen:

$$f_1^6, f_2^1 f_1^4, f_2^2 f_1^2, f_2^3, f_3^1 f_1^3, f_3^1 f_2^1 f_1^1, f_3^2, f_4^1 f_1^2, f_4^1 f_2^1, f_5^1 f_1^1, f_6^1 \dots$$

Ausgehend vom Koordinationsoktaeder sind (als Symmetrioperationen gedeutet) in Tabelle 7 nicht erschienen:

$$f_3^1 f_1^3, f_3^1 f_2^1 f_1^1, f_5^1 f_1^1.$$

Die erste von diesen würde bedeuten: eine Trigyre ordnet 3 Punkte einander zu und auf der Trigyre selbst finden sich drei weitere Punkte (Fig. 4a); die zweite stellt ein gleiches Schema dar; es sind jedoch zwei der drei auf der Trigyre gelegenen Punkte (z. B. Trigyre + Symmetrieebene \perp dazu) einander gleichwertig (Fig. 4b).

Das dritte Schema bezieht sich auf eine Pentagyre, die 5 Punkte einander zuordnet, während der sechste auf der Pentagyre selbst liegt (Fig. 4c).

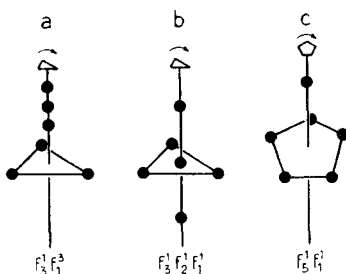


Fig. 4.

Diese Schemata sind somit alle punktgruppentheoretisch deutbar, doch können die Punkte der Figg. 4a und 4b nicht ein und derselben Sphäre angehören. Generell muss jedoch die Tabelle 8 durch Tabelle 9 erweitert werden.

Tabelle 9.

Weitere Konfigurationen von 6 Punkten und ihre Isomeren.

Symmetrie	z. B. Fig.	x^6	x^5y	x^4y^2	x^4yz	x^3y^3	x^3y^2z	x^3yzu	$x^2y^2z^2$	x^2y^2zu	x^2yzuv	$xyzuvw$
C_3	4a	1	4	7	14	8	22	44	30	60	120	240
C_5	4c	1	2	3	6	4	12	24	18	36	72	144
C_{3v}	4a	1	4	7	13	8	19	34	24	42	72	120
D_3	4b	1	3	5	8	6	13	22	18	32	60	120
C_{3h}	4b	1	3	5	9	6	14	26	18	34	64	120
C_{5v}	4c	1	2	3	4	4	8	12	12	20	36	72
D_{3h}	4b	1	3	5	8	6	12	19	15	24	38	60

Vom Standpunkte der Permutationsgruppen aus sind noch andere Aufteilungen möglich, z. B. von der Ordnung 9, 18, 20, 36, 60, 72, 120, 360, 720, die indessen durch eine einzige Punktsymmetriegruppe (als Kombination der darin vorkommenden Punktzähligkeiten) nicht unmittelbar deutbar sind. *A. C. Lunn* und *J. K. Senior*¹⁾ haben auch diese Permutationsgruppen betrachtet und ausdrücklich die geometrische Deutung von der Berechnung numerischer Daten getrennt. Hier wird der entgegengesetzte Standpunkt eingenommen, indem entsprechend den lösbaren stereochemischen Aufgaben die Gruppentheorie nicht lediglich formal angewendet wird, sondern ein-

¹⁾ *A. C. Lunn* und *J. K. Senior*, loc. cit.: Die Isomerenzahlen für Sechser- und Viererkoordinatenschema sind auch in den von *Lunn* und *Senior* gegebenen Tabellen enthalten, jedoch ohne Bezugnahme auf zugehörige Punktsymmetrien und Konfigurationen.

Tabelle 10.

Einzelglieder und zugehörige Koeffizienten der Symmetrieelemente für das hypokubische Tetraederschema mit seinen Deformationen.

	f_1^4	f_4^1	$f_3^{1f_1^1}$	f_2^2	$f_2^{1f_1^2}$	Ordnung	
T_d	1	6	8	3	6	24	$\left. \begin{array}{l} \text{Vierpunktner ohne Freiheitsgrad} \\ \text{Tetraeder} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{ohne Enantiomorphie} \\ \text{mit Enantiomorphie} \end{array}$
T	1	—	8	3	—	12	
D_{2d}	1	2	—	3	2	8	$\left. \begin{array}{l} \text{Vierpunktner mit Freiheitsgrad} \\ \text{tetragonales Disphenoid} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Grenzform tetragonal} \\ \text{prismatisch} \end{array}$
S_4	1	2	—	1	—	4	
D_2	1	—	—	3	—	4	$\left. \begin{array}{l} \text{Vierpunktner mit Freiheitsgraden} \\ \text{rhombisches Disphenoid} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Grenzform rhombisch} \\ \text{prismatisch} \end{array}$
C_{3v}	1	—	2	—	3	6	(3+1)-Punktner, trigonal pyramidal+pedial
C_{2v}	1	—	—	1	2	4	(2+2)-Punktner, Domen bis Pinakoide
C_3	1	—	2	—	—	3	(3+1)-Punktner, trigonal pyramidal+pedial mit Enantiomorphie
C_2	1	—	—	1	—	2	(2+2)-Punktner, Sphenoxide bis Pinakoide
C_s	1	—	—	—	1	2	(2+1+1)-Punktner, Doma oder Pinakoid+2 Pedien
C_1	1	—	—	—	—	1	(1+1+1+1)-Punktner, Pedien

geschränkt auf die symmetriegemäss einfach deutbaren Punktverteilungen. Dass diese dann noch geometrisch vieldeutig sein können, ergibt sich aus der Symmetriellehre von selbst, bedeutet jedoch keine Herabminderung der Bedeutung der Korrelationen. Der Chemiker hat ja die Aufgabe, die zu einer Permutationsgruppe und den daraus resultierenden Isomerenzahlen zugehörigen Atomgruppierungen im Raume zu suchen, mit andern Worten: beobachtete Isomerieverhältnisse konstitutionell zu verwerten. Dass dies bereits in der Molekularchemie nur bei Kenntnis der gesamten Symmetriellehre möglich ist, haben die Tabellen für die Koordinations- und Punktzahl 6 zur Genüge veranschaulicht. Trotzdem seien sie durch zwei weitere Beispiele ergänzt.

Für die kz 4 und die aus dem Tetraederschema ableitbaren Konfigurationen gelten analog folgende Tabellen:

Tabelle 10 lässt die verschiedenen Symmetriformeln aufstellen, Tabelle 11 enthält die Isomerenzahlen.

Tabelle 11.
Isomerenzahlen des hypokubischen Tetraederschemas.

	x^4	x^3y	x^2y^2	x^2yz	$xyzw$	
T_d	1	1	1	1	1	
T			2	2	2	2
D_{2d}				3	3	3
S_4					4	4
D_2		2	2	2		2
C_{3v}			3	3	3	3
C_3		4		4	4	4
C_{2v}			6	6	6	6
C_2		7		7	7	7
C_s			12	12	12	12
C_1	24	24	24	24	24	

Schon umfangreicher werden die Berechnungen für ein Schema der Koordinationszahl 8. Wir begnügen uns vorerst mit dem oktaedrischen Schema (Koordinationspolyeder = Hexaeder) in hypokubischer Deutung. Es lassen sich wiederum leicht mit Hilfe der Fig. 1 die Symmetriformeln für die 33 Symmetriefälle aufstellen, wobei die Deckoperationen der 8 Würfecken zu betrachten sind.

Als Glieder der Symmetriformeln kommen diejenigen der Tabelle 12 mit den zugeordneten Koeffizienten in Frage. Welchen Beitrag die Formelglieder an die Glieder der Produktenreihe liefern, zeigt Tabelle 13 (oberer Teil), die Isomerenzahlen selbst sind in Tabelle 14 enthalten.

Tabelle 12.
Symmetrieeformeln und Koeffizienten der Einzelglieder für das hypokubische Koordinationshexaeder.

	f_1^8	f_4^2	$f_6^1 f_2^1$	$f_3^2 f_1^2$	f_2^4	$f_2^2 f_1^4$	Ordnung	
O_h	1	12	8	8	13	6	48	Achtpunktner ohne Freiheitsgrad oktaedrisches Schema
O	1	6	—	8	9	—	24	
T_h	1	—	8	8	7	—	24	
T_d	1	6	—	8	3	6	24	2 Vierpunktner als Tetraeder
T	1	—	—	8	3	—	12	
D_{4h}	1	4	—	—	9	2	16	Achtpunktner, tetragonale Dipyramide
D_4	1	2	—	—	5	—	8	Achtpunktner, tetragonale Dipyramide
$D_{2d}(N)$	1	2	—	—	5	—	8	
$D_{2d}(H)$	1	2	—	—	3	2	8	2 Vierpunktner, tetragonale Disphenoide
C_{4v}	1	2	—	—	3	2	8	2 Vierpunktner, tetragonale Pyramide
C_{4h}	1	4	—	—	3	—	8	Achtpunktner, tetragonale Dipyramide
C_4	1	2	—	—	1	—	4	2 Vierpunktner, tetragonale Pyramide
S_4	1	2	—	—	1	—	4	2 Vierpunktner, tetragonale Disphenoide
$D_{2h}(H)$	1	—	—	—	7	—	8	Achtpunktner, rhombische Dipyramide
$D_{2h}(N)$	1	—	—	—	5	2	8	2 Vierpunktner, rhombische Prismen
D_{3d}	1	—	2	2	4	3	12	Sechs- und Zweipunktner, Rhomboeder und Pinakoid
C_{3i}	1	—	2	2	1	—	6	
D_3	1	—	—	2	3	—	6	

Tabelle 12.
Fortsetzung.

	f_1^8	f_4^2	$f_6^1 f_2^1$	$f_3^2 f_1^2$	f_2^4	$f_2^3 f_1^4$	Ordnung	
C_{3v}	1	—	—	2	—	3	6	2 Drei- und 2 Einpunktner trigonale Pyramiden und Pedien
$D_{2(H)}$	1	—	—	—	3	—	4	} 2 Vierpunktner als rhombische Disphenoide oder Prismen
$D_{2(N)}$	1	—	—	—	3	—	4	
$C_{2v(H)}$	1	—	—	—	3	—	4	2 Vierpunktner als rhombische Pyramiden
$C_{2(H)}$	1	—	—	—	3	—	4	2 Vierpunktner als monokline Prismen
$C_{2v(N)}$	1	—	—	—	1	2	4	4 Zweipunktner als Domen
$C_{2v(M)}$	1	—	—	—	2	1	4	1 Vierpunktner (Prisma) + 2 Zweipunktner (Domen)
$C_{2(H)(N)}$	1	—	—	—	2	1	4	1 Vierpunktner (Prisma) + 2 Zweipunktner (Domen)
C_3	1	—	—	2	—	—	3	2 Dreipunktner (Pyramiden) + 2 Einpunktner (Pedien)
$C_{2(H)}$	1	—	—	—	1	—	2	4 Zweipunktner (Sphenoide)
$C_{2(N)}$	1	—	—	—	1	—	2	4 Zweipunktner (Sphenoide und Pinakoide)
$C_s(H)$	1	—	—	—	1	—	2	4 Zweipunktner (Domen)
C_1	1	—	—	—	1	—	2	4 Zweipunktner (Pinakoide)
$C_s(N)$	1	—	—	—	—	1	2	2 Zweipunktner (Domen) + 4 Einpunktner (Pedien)
C_1	1	—	—	—	—	—	1	8 Einpunktner (Pedien)

Naturgemäss enthält auch Tabelle 14 eine Fülle von Aussagen, die sich nicht mehr lediglich auf das oktaedrische Koordinationsschema beziehen. Die Zahl der Isomeren, die bei Substitution von 8 substitutionsfähigen Stellen entsteht, ist ja einzig und allein von der Symmetriemformel bzw. dem Cyclenzeiger abhängig. Ganz verschiedene Konfigurationen mit gleichartiger genereller Symmetriemformel ergeben die gleiche Zahl von Isomeren. So sind in Tabelle 14 die Zahl der Isomeren für die Symmetrie D_2 , $C_{2v(H)}$, $C_{2h(H)}$ des oktaedrischen Koordinationsschemas gleich der Zahl der Isomeren, die bei der Substitution von H in der Naphthalin- oder Anthrachinonformel entstehen.

Umgekehrt enthält die Tabelle 14 nicht alle Symmetriemformeln, die 8 substitutionsfähigen Stellen einer Molekel zukommen können. Weder fünf-, sechs-, acht- oder siebenzählige Symmetrieachsen, noch Anordnungen mit 1, 2 oder 3 Punkten auf einer zwei-, vier-, fünf-, sechs-, sieben- oder achtzähligen Achse sind in Betracht gezogen. Einzelne dieser Deckoperationen sind in Tabelle 13 (unterer Teil) anhangsweise angeführt, andere Permutationsgliederungen haben schon *Lunn* und *Senior* gegeben. Wie im Falle des Sechsserschemas ist es ohne weiteres möglich, alle raumgeometrisch überhaupt deutbaren Permutationsgruppen aufzustellen.

In der organischen Chemie treten noch relativ häufig Formeln mit acht Substitutionsmöglichkeiten auf, die den Symmetrien

$$\frac{f_1^8 + f_2^3 f_1^2}{2}$$

oder

$$\frac{f_1^8 + f_2^1 f_1^6}{2}$$

entsprechen. Für sie lauten die Isomerenzahlen:

$\frac{f_1^8 + f_2^3 f_1^2}{2}$	x^8	x^7y	x^6y^2	x^6yz	x^5y^3	x^5y^2z	x^5yzu	x^4y^4	x^4y^2z
	1	5	16	29	31	87	168	38	143
$\frac{f_1^8 + f_2^1 f_1^6}{2}$	1	7	22	43	41	117	228	50	185
$\frac{f_1^8 + f_2^3 f_1^2}{2}$	$x^4y^2z^2$	x^4y^2zu	x^4yzuv	$x^3y^3z^2$	x^3y^3zu	$x^3y^2z^2u$	x^3y^2zuv		
	216	423	840	286	560	846	1680		
$\frac{f_1^8 + f_2^1 f_1^6}{2}$	270	525	1020	350	680	990	1920		
$\frac{f_1^8 + f_2^3 f_1^2}{2}$	x^3yzuvw	$x^2y^2z^2u^2$	$x^2y^2z^2uv$	x^2y^2zuvw	x^2yzuvw	$xyzuvw$			
	3360	1272	2526	5040	10080	20160			
$\frac{f_1^8 + f_2^1 f_1^6}{2}$	3720	1440	2790	5400	10440	20160			

Absichtlich ist bei den vorangegangenen Betrachtungen von einfachen, in den Molekeln und Krystallen jedoch häufigen Koordinationsschemata ausgegangen worden. Die Grundprinzipien

lassen sich an ihnen am einfachsten erläutern. Die relativ grosse Zahl verschiedenartiger Substituenten spielt in der präparativ wenig ausgebauten Molekularchemie anorganischer Verbindungen zwar heute noch keine grosse Rolle, wird jedoch von grosser Bedeutung bei der Beurteilung der Begriffe geregelte und unregelte Mischkristalle, von denen eine zweite Mitteilung handeln wird. Die organische Chemie hat es im übrigen häufig mit Graphen zu tun, die als Bäume oder Setzbäume bezeichnet werden, und deren Isomerieverhältnisse schon vielfach abgeleitet wurden. Man erinnere sich beispielsweise, dass für $C_{20}H_{40}XY$ über 49 Millionen Isomere möglich sind.

Vorläufig wollen wir an den bereits genannten einfachen Beispielen noch die einwandfreie Lösung der zweiten wichtigen Frage der Molekularchemie erläutern.

2. Bestimmung der Konstitution eines Gliedes der Isomerenreihe durch weitere Substitution. Verschiedene homöotype Isomere werden sich durch verschiedene Symmetrie oder verschiedene Lage der Symmetrieelemente zu den stellungsvariablen Teilchen unterscheiden (siehe z. B. Fig. 3). Wie schon S. 997 erwähnt, wird dadurch die Zahl zugeordneter Isomeren bei weiterer Substitution bedingt und diese Tatsache wird zur Konstitutionsaufklärung benutzt. Gewöhnlich leitet der Chemiker die Zahl der zu erwartenden neuen Isomeren durch Probieren ab. Die Aufgabe ist jedoch symmetriegemäss streng zu lösen. Bei höchstsymmetrischem Koordinationsschema ist z. B. aus x^5y sofort ableitbar, dass es zwei und nur zwei Isomere x^4y^2 gibt (Fig. 5). x^5y hat die Maximalsymmetrie der Punktsymmetriegruppe C_{4v} , d. h. die $5x$ zerfallen in $4x'$ gleichwertige und $1x''$. Geht man daher von x^5y aus und substituiert ein weiteres x durch y , so muss es zwei Isomere x^4y^2 ergeben. Welches von den 4 gleichwertigen x' substituiert wird, ist gleichgültig (Begriff der Gleichwertigkeit), gibt also nur einen Fall. Dieser aber ist prinzipiell verschieden von demjenigen, der entsteht, wenn x'' durch y ersetzt wird. Es entstehen die Figg. 5a und 5b.

Die Fig. 5a besitzt die Symmetrie C_{2v} , d. h. die $4x$ zerfallen in $2x'$ und $2x''$. Die Fig. b gehört der Punktsymmetriegruppe D_{4h} an, d. h. es sind alle x einander gleichwertig. Daraus folgt nun zwangsläufig, dass bei weiterer Substitution Fig. 5a zwei Isomere, Fig. 5b aber nur 1 Isomeres x^3y^3 ergibt, denn in Fig. 5a kann ich entweder ein x' oder x'' durch ein weiteres y ersetzen. Man erhält beispielhaft die Figg. 5c, d, e.

Fig. 5c ist gleich Fig. 5e, d. h. es gibt im gesamten nur 2 Isomere x^3y^3 ; das eine wird ausgehend von beiden Isomeren x^4y^2 erhalten, das andere nur von dem einen Isomeriefall x^4y^2 . Natürlich leitet sich daraus weiter ab, dass Fig. 5c (oder e) 2 Isomere x^2y^4 ,

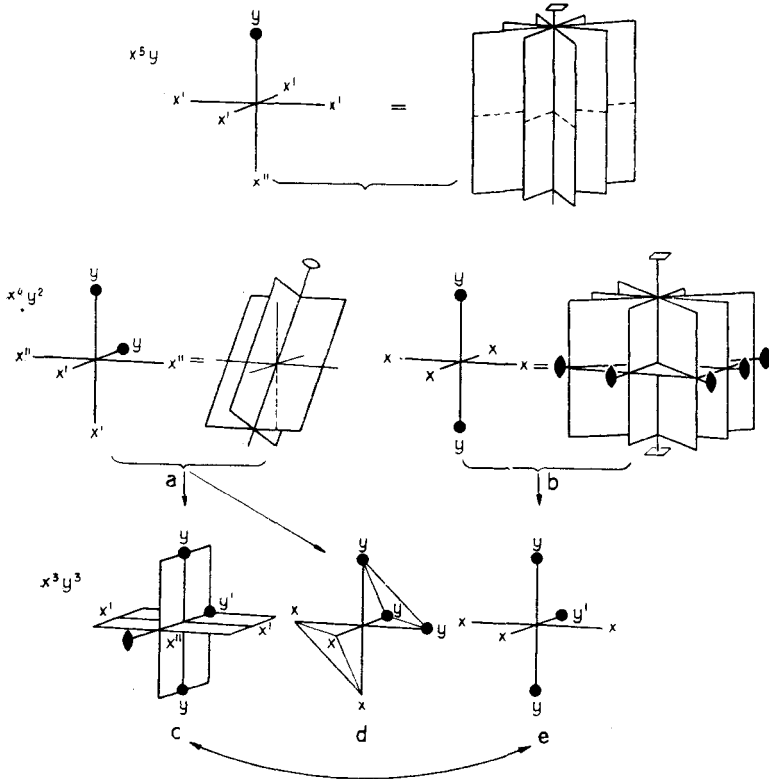


Fig. 5.

Fig. 5d jedoch nur ein Substitutionsprodukt x^2y^4 ergibt usw. Wird bei fortgesetzter Substitution die Artenzahl der Substituenten (im vorhergehenden immer 2, nämlich x und y) nicht verändert, so kann sich die Symmetrie der neuen Substitutionsprodukte vergrößern. So entstand aus C_{4v} beispielsweise D_{4h} und aus C_{2v} die Punktsymmetriegruppe C_{3v} . Auch ergeben bei fortgesetzter Substitution verschiedene Fälle gleichartige neue Isomere. Das ist nicht der Fall, wenn neue Substituenten hinzugefügt werden, die an neue, noch nicht substituierte Plätze gehen. Auch die Zahl derartiger Substitutionsprodukte lässt sich naturgemäss aus der Symmetriebetrachtung unmittelbar bestimmen. Gehen wir z. B. wieder von x^5y aus und substituieren ein weiteres x durch z , so dass die Formel x^4yz erhalten wird, so ergeben sich wie für x^4y^2 zwei Isomeriefälle x^4yz (Fig. 6a und b). Aber Fig. 6a hat jetzt nur die Symmetrie C_s und Fig. 6b hat die Symmetrie C_{4v} beibehalten. Daraus folgt übrigens, dass aus Fig. 6a 3 weitere Substitutionsprodukte x^3yzu (bei Beibehaltung der drei x -Stellen), aus Fig. 6b nur 1 Substitutionsprodukt x^3yzu resultiert. Die 4 Isomere sind nun alle verschieden, wie die Figg. 6a'b'c'd' zeigen.

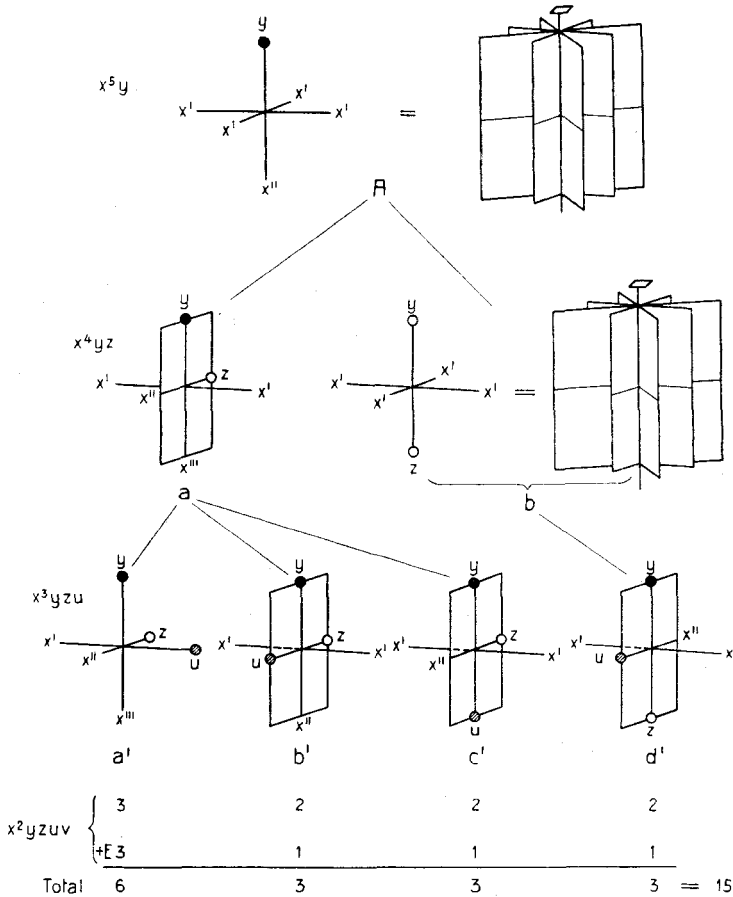


Fig. 6.

Fig. 6a' ist asymmetrisch, kann also in zwei enantiomorphen Formen auftreten. Weiterhin würde aus der Ungleichwertigkeit der x für x^2yzuv folgen:

Fig. 6a' b' c' d'
3 2 2 2 Isomere.

Von diesen 9 Isomeren sind 6 asymmetrisch, nämlich wenn in Fig. 6b, c, d ein x' und in Fig. a ein x' oder x'' oder x''' ersetzt werden. Also gibt es einschliesslich der enantiomorphen Form 15 Isomere x^2yzuv .

Diese Beispiele genügen wohl, um das Prinzip der Ableitungen, aber auch, sofern nur die Isomerenzahl zu bestimmen ist, die dabei auftretende Vieldeutigkeit zu kennzeichnen.

Zürich, Mineralogisch-petrographisches Institut der E.T.H.