

Das Verhältnis der klassischen Stereochemie zu den neueren Arbeiten K. Weissenbergs.

Von M. v. STACKELBERG, Bonn.¹⁾

(Eingeg. 21. Dezember 1926.)

Als vor zwei Jahren das fünfzigjährige Bestehen der stereochemischen Theorie von van't Hoff und Le Bel gefeiert wurde, schien es, als sei diese Theorie aus der Sturm- und Drangperiode jugendlichen Werdens schon längst in das Stadium des abgeklärten reifen Alters getreten. Und dennoch steht sie heute in einem Kampf um ihre Geltung und Existenz. Der Angriff wird hauptsächlich von seiten der Kristallographie geführt, während die organische Chemie ihr Lieblingskind mit Nachdruck zu verteidigen sucht, indem sie mit Recht darauf hinweist, welche außerordentlichen Erfolge die Stereochemie gehabt hat und wie nützlich sie für die Forscherarbeit gewesen ist.

Das verständnisvolle Verfolgen eines Streites um ein wissenschaftliches Problem wird einem nicht in alle Einzelheiten eingeweihten Zuschauer meistens dadurch sehr erschwert, daß keine Klarheit über die Ziele des Meinungsstreites herrscht. Was wird angegriffen? Wird eine vollständige Kapitulation der bisherigen Theorie oder werden nur gewisse Gebietsabtretungen verlangt? Wenn wir diese Fragen im Auge behalten, wird das Verständnis des Folgenden uns sehr erleichtert werden.

Nehmen wir gleich ein Beispiel vorweg, an dem dies besonders deutlich wird.

Nach der Theorie von Pasteur beruht die optische Aktivität eines Stoffes darauf, daß seine Molekeln asymmetrisch, d. h. so gebaut sind, daß sie sich nicht durch eine Ebene in zwei spiegelbildlich gleiche Teile zerlegen lassen. So eine Molekel läßt sich mit ihrem Spiegelbild auf keine Weise zur Deckung bringen: sie existiert in zwei isomeren Formen, die bis auf das Vorzeichen der Lichtdrehung vollständig gleichwertig sind. Van't Hoff lehrte nun, daß ein asymmetrischer Molekelbau dann vorliegt, wenn die Molekel ein oder mehrere „asymmetrische Kohlenstoffatome“ enthält. Diese Regel vereinfacht wesentlich die Beantwortung der Frage, ob eine Molekel von gegebener Struktur optisch aktiv ist. Aber schon van't Hoff hat klar erkannt, daß kein strenges Gesetz vorliegt, sondern nur eine „Faustregel“. Einerseits kann sich die Asymmetrie mehrerer C-Atome kompensieren (Beispiel: Mesoweinsäure), andererseits kann auch ohne asymmetrisches C-Atom eine asymmetrische Molekel zustande kommen (Beispiel: $\begin{smallmatrix} a \\ \diagup \\ C=C=C \diagdown \\ b \quad \quad \quad c \quad \quad \quad d \end{smallmatrix}$ ²⁾).

Wird diese Einschränkung stets im Auge behalten, so ist gegen die Anwendung der „Faustregel“ nichts einzuwenden, und sie wird wohl ihren heuristischen Wert nie verlieren.

Zu einem ähnlichen Resultat werden wir bei der Diskussion der übrigen Teile der van't Hoff'schen Theorie gelangen. Stellen wir zunächst der Übersichtlichkeit halber in möglichster Kürze die Grundprinzipien auf:

¹⁾ Im Kolloquium vorgetragen am 7. Dezember 1926 im Chemischen Institut der Universität Bonn. Vgl. hierzu Fr. Richter, Naturwiss. 14, 889 [1926].

²⁾ Dieser Körper, für den van't Hoff optische Aktivität voraussagte, ist nicht hergestellt worden, wohl aber ein ihm entsprechender, in dem eine Doppelbindung durch einen Ring ersetzt ist. Auch Inosit ist optisch aktiv ohne asymmetrisches C-Atom.

einerseits der klassischen von van't Hoff und Le Bel entwickelten Lehre von der „Lagerung der Atome im Raum“, andererseits der neuen Theorie, wie sie von Weissenberg exakt dargestellt worden ist³⁾.

Die Grundpostulate

- | der
klassischen Theorie: | der
neuen Theorie: |
|--|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Die „Valenzen“ des Kohlenstoffatoms sind stets (unabhängig von der Art des Substituenten) in die Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet. 2. Die Substituenten sind im Falle einfacher Bindung um die Valenzrichtung frei drehbar. 3. Die Asymmetrie einer Molekel beruht auf asymmetrischen Kohlenstoffatomen.) | <ol style="list-style-type: none"> 1. Die „Valenzen“ haben an sich keine bestimmte Richtung (und Länge), die Substituenten lagern sich so, daß ein möglichst niedriges Energieniveau resultiert. 2. Da jede symmetrische Konfiguration einem (stabilen) Energieminimum oder einem (labilen) Maximum entspricht, enthält eine Zusammenstellung aller denkbaren symmetrischen Konfigurationen der Atome in einer Molekel auch tatsächlich mögliche Molekelstrukturen, nämlich diejenigen, die einem Energieminimum entsprechen.⁴⁾ 3. Zur Beurteilung, welche symmetrischen Konfigurationen denkbar sind, ist die Regel heranzuziehen, daß gleiche Atome gleichwertige Lagen, ungleiche Atome ungleichwertige Lagen einnehmen.⁵⁾ |

Erläuterungen zum zweiten Postulat der neuen Theorie.

Die klassische Theorie bedarf, da sie allgemein bekannt ist, keiner weiteren Erklärung. Ebenso ist das erste neue Postulat ohne weiteres verständlich. Es sei nur darauf hingewiesen, daß das Tetraeder weder hier noch im folgenden als Grundprinzip auftritt.

Die Bedeutung des zweiten Postulats der neuen Theorie, das uns die Frage beantworten soll: welches sind denn die Konfigurationen, die ein Energieminimum darstellen? — wollen wir uns zunächst an zwei mechanischen Beispielen klarmachen.

Erstes mechanisches Beispiel: Wir werfen einen Würfel auf eine horizontale Tischplatte. Frage: Wie wird er sich anordnen?

Erstes Postulat: So, daß seine Lage einem Minimum (potentieller) Energie entspricht.

Zweites Postulat: Symmetrische Lagerung entspricht Gleichgewichtslagen; diese können entweder labil (Energimaximum) oder stabil (Energieminimum) sein.

³⁾ Es soll nicht behauptet werden, daß die Gedankengänge der „neuen“ Theorie nicht schon früher geäußert worden sind. Vorläufer derselben findet man selbst bei den Schöpfern der klassischen Theorie.

⁴⁾ K. Weissenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1530 [1926].

⁵⁾ K. Weissenberg, l. c. 1541.

Welches sind die symmetrischen Lagen?

- a) Die Verbindungslinie zweier entgegengesetzter Würfeln ist senkrecht zur Tischplatte;
- b) Die Verbindungslinie der Mittelpunkte zweier entgegengesetzter Würfeln ist senkrecht;
- c) Die Verbindungslinie der Mittelpunkte zweier entgegengesetzter Würfeln ist senkrecht.

Welche dieser Lagen entsprechen einem Energiemaximum und welche einem Energieminimum?

- a) und b) entsprechen einem Maximum, c) einem Minimum.

Also wird der Würfel sich in der Lage c) anordnen.

Zweites mechanisches Beispiel, das uns einem Molekelmodell schon etwas näherbringt.

Denken wir uns einen Weltkörper von der Form eines abgeplatteten Rotationsellipsoids (ruhend) und fragen wir uns, wo sich eine Kugel, die auf der Oberfläche dieses Körpers ruht, befinden kann (Fig. 1).

Welches sind die symmetrischen Lagen:

- a) am Äquator?
- b) an den Polen?

Welche von diesen Lagen entsprechen einem labilen und welche einem stabilen Gleichgewicht?

- a) ist labil (Energiemaximum),
- b) ist stabil (Energieminimum).

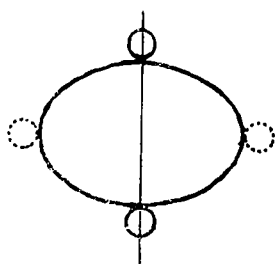


Fig. 1

Man sieht, daß hier zwei gleichwertige Lagen, zwei Lagen gleichen Energieinhalts möglich sind (beim Würfelbeispiel 6). Jede andere Lage der Kugel hat einen größeren Energieinhalt, den größten die Äquatorlage. Zwischen den beiden Polagen liegt ein „Energieberg“.

Es ist aber auch der Fall möglich, daß sämtliche symmetrischen Anordnungen einem Energiemaximum entsprechen. Ein solches Modell erhalten wir, wenn wir uns vorstellen, daß der vorher betrachtete Weltkörper auf jedem Pol einen Berg hat. Jetzt sind alle symmetrischen Orte Gipfel von „Energiebergen“. Die Kugel muß sich daher unsymmetrisch lagern (Fig. 2). Man kann daher aus dem zweiten Postulat nur dann Schlüsse auf die Anordnung der Atome

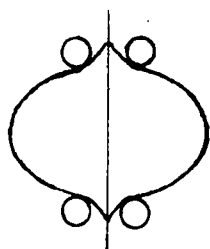


Fig. 2

in einer Molekel ziehen, wenn sich entscheiden läßt, welche symmetrischen Konfigurationen stabilen und welche labilen Gleichgewichten entsprechen.

Hierzu zwei Beispiele:

Erstes Beispiel. Wie ist die Anordnung der Atome in der Molekel KOH?

Zunächst denken wir uns, daß zwei der Atome, etwa K (Zeichen \times) und O (o) sich bereits vereinigt hätten. Durch diese beiden Atome wird man eine Achse legen können (Fig. 3). Für H (\bullet) wäre jetzt eine symmetrische Lage nur auf dieser Achse denkbar (eine „äquatoriale Lage“ ist nicht symmetrisch, da beide „Pole“ verschieden sind). Entspricht diese axiale Lage nun einem Energiemaximum oder -minimum? Wir werden später sehen, daß das dritte Postulat zugunsten des Energiemaximums entscheidet. Das H-Atom muß also hier eine ganz unsymmetrische Lage einnehmen; eine Tabelle der möglichen symmetrischen Konfigurationen enthielte also hier

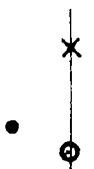


Fig. 3

nur labile Modelle und daher nicht das wahre Molekelmodell.

Betrachten wir jetzt ein Beispiel (aus dem Gebiet der Molekülverbindungen), bei welchem die erwähnte Tabelle auch stabile Anordnungen enthält.

Zweites Beispiel. Wie ist die Anordnung zweier Molekeln, die zu einer Doppelmolekel zusammengetreten sind, wenn sie etwa nebenstehende „Kommaform“ haben und elektrische Dipole sind?

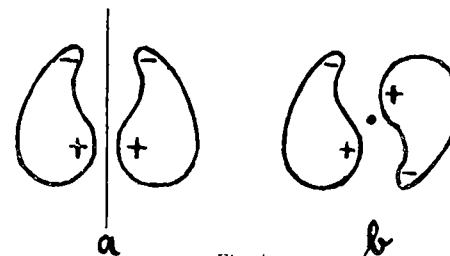


Fig. 4

Möglichesymmetrische Anordnungen sind in Fig. 4 abgebildet. Hier ist sofort ersichtlich, daß a einem Energiemaximum, b einem Energieminimum entsprechen muß. Die Anordnung a und mithin die in der Papierebene liegende zweizählige Drehachse ist nicht möglich, wohl aber die Anordnung b mit der zur Papierebene senkrechten zweizähligen Achse⁶⁾.

Die praktische Anwendung des zweiten Postulats.

Um mit Hilfe der Postulate 1 und 2 tatsächlich Molekelmodelle konstruieren zu können, ist von Weissenberg ein Tabellenwerk zusammengestellt worden, in dem für alle möglichen Arten von Substituenten (diese sind nach ihrer Symmetrieart eingeteilt) die möglichen symmetrischen Anordnungen aufgezählt werden.

Die praktischen Schwierigkeiten bei der Anwendung des Tabellenwerkes bestehen nun in folgendem:

1. Wir können nur bei den einfachsten Substituenten Aussagen über deren Symmetrieverhältnisse machen.
2. Es ist nicht immer möglich, zu entscheiden, welche der symmetrischen Anordnungen einem labilen und welche einem stabilen Gleichgewicht entsprechen.
3. Selbst wenn sich die Schwierigkeiten 1 und 2 überwinden lassen, ergeben sich oft mehrere Energieminima.

In manchen Fällen hilft das dritte Postulat weiter, doch sei betont, daß der Wert der Postulate und des Tabellenwerkes nicht so sehr in der praktischen Konstruktion von Molekelmodellen liegt (diese sind endgültig meist erst durch eine Röntgenanalyse festzustellen) als in dem Prinzip der Ableitung, das Molekelstrukturen voraussehen läßt, welche auch nicht die geringste Ähnlichkeit mit den van't Hoff'schen Tetraedermodellen haben.

Erläuterungen zum dritten Postulat.

Gleiche Atome nehmen gleichwertige Lagen ein, ungleiche Atome nehmen ungleichwertige Lagen ein.

Denken wir uns eine Wassermolekel. Von dieser wird auf Grund des physikalischen Verhaltens angenommen, daß die drei Atome einer Molekel nicht auf einer Geraden liegen. Sie bilden also die Spitzen eines Dreiecks. Auf Grund des dritten Postulats können wir nun die Aussage machen, daß dieses Dreieck ein gleichschenkeliges sein muß (Fig. 5). Denn die

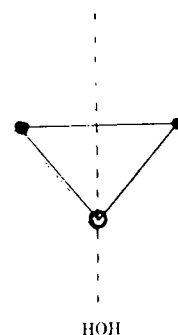
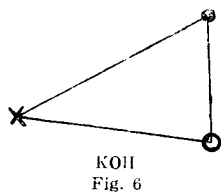


Fig. 5

⁶⁾ Oder, wenn die beiden Molekeln enantiomorph gleich sind (wie in einem Racemat), hat Fig. 4a eine Spiegelebene, Fig. 4b ein Symmetriezentrum.

beiden H-Atome müssen gleichwertige Lagen haben, d. h. von jedem der H-Atome muß die übrige Molekel genau denselben Anblick bieten. Daher sind beide Entfernungen H—O gleich.

Bei der Molekel KOH wird ebenfalls eine winklige Anordnung angenommen. Hier sind aber die Atome H und K ungleich. Es ist unendlich unwahrscheinlich, daß sie beide „zufällig“ die gleiche Entfernung vom O haben. Hier fällt also die beim H₂O gestrichelt eingezeichnete Symmetrieachse (und Ebene) fort (Fig. 6).



Der zweite Teil des dritten Postulats gilt unbedingt, der erste nur mit einer Einschränkung. Wir dürfen hier nicht immer Atome, die in freiem Zustand gleich sind, auch in der Verbindung als gleich annehmen. Das Sauerstoffatom kann z. B. in Verbindungen als Carbonyl-, als Äther- und als Hydroxylsauerstoff auftreten. Es ist in allen diesen Fällen verschieden — sowohl in einem Bau (andere Bahnen der Valenzelektronen) als auch in seinem physikalischen (Refraktionsäquivalent) und chemischen Verhalten. Man muß also mit der Anwendung des ersten Teiles des dritten Postulats vorsichtig sein⁷⁾.

Die praktische Anwendung des dritten Postulats.

Wir wählen das Problem der optischen Aktivität zur Illustration des Gedankenganges bei der Anwendung des dritten Postulats.

Experimentell liegt die Tatsache vor, daß Verbindungen von Typus Cabcd optisch aktiv sind, Cabcc aber nicht. Wie die klassische Theorie dies mit Hilfe der Tetraederkonfiguration erklärt, ist bekannt. Wir wollen aber den klassischen Gedankengang durch eine logische Formel wiedergeben, um ihn besser mit dem modernen Gedankengang vergleichen zu können.

Klassische Erklärung der Tatsache, daß Cabcd aktiv, Cabcc inaktiv ist:

1. Die Substituenten liegen in Tetraederecken.

2. Cabcd

2. Cabcc

keine Symmetrieebene. Symmetrieebene vorhanden.

1 und 2 sind die Prämissen, unter dem Strich die schlußfolgerung.

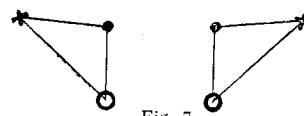
Von der modernen Theorie wird die erste Prämisse angefochten und durch ihr drittes Postulat ersetzt. Überlegen wir uns, wie sie zum Ziel kommt. Zunächst bei der Molekel Cabcd: alle Substituenten sind ungleich, also auch ihre Lagen ungleichwertig, daher hat die Molekel keine Symmetrieebene, wie man sich leicht an einem Modell überzeugen kann. Werden nun zwei der Substituenten gleichgemacht (Cabcc), so müssen sie gleichwertige Lage einnehmen. Daher muß sich mitten durch die Verbindungslinie der beiden gleichen Substituenten und senkrecht zu ihr eine Symmetrieebene legen lassen. Vgl. hierzu Fig. 5.

Einige Bemerkungen zur neuen Theorie.

a) Autoracemisierung. — Der „Energieberg“.

Die H₂O-Molekel (Fig. 5) hat außer der Symmetrieebene senkrecht zur Papierebene noch eine in der Papierebene. Diese bleibt auch bei der Molekel KOH erhalten. Es tritt also bei dieser keine optische Aktivität auf (weil nur 2 ungleiche Substituenten und nicht 4,

wie bei Cabcd, vorhanden sind). Im zweidimensionalen Raum aber, wenn also die Atome an die Papierebene gebunden wären, wäre eine Molekel von der Form Fig. 6 asymmetrisch: sie wäre mit ihrem Spiegelbild auf keine Weise zur Deckung zu bringen (Fig. 7).



Wir wählen dies zweidimensionale Beispiel, weil es übersichtlicher ist als ein dreidimensionales. Im wesentlichen wird an den Überlegungen hierdurch nichts geändert.

Es ist klar, daß die beiden Spiegelbildisomeren der Fig. 7 beide genau denselben Energieinhalt haben müssen und — da die Konfigurationen stabil sind — beide einem Energieminimum entsprechen. Zwischen beiden Konfigurationen liegt ein Energieberg, den wir überschreiten müssen, wenn wir die Form links, etwa durch Verschiebung des Atoms +, in die Form rechts überführen wollen. Ein Hinüberschleudern über den Energieberg kann z. B. durch die Temperaturbewegung (Erhitzen) bewirkt werden. Nach einem kräftigen „Durchschütteln“ werden sich gleich viel Molekeln in der Konfiguration rechts und links befinden, denn die beiden Energietäler sind gleich tief. Wir erhalten das Racemat.

Vorbedingung dafür, daß die beiden Spiegelbildisomeren getrennt existenzfähig sind, ist also eine gewisse Höhe des Energieberges, so daß ein „Hinüberschleudern“ bei gewöhnlicher Temperatur nicht möglich ist⁸⁾. Diesen Satz können wir ohne weiteres auf alle Isomeriefälle ausdehnen und sagen: Die Chemie wird nur dann Isomeriefälle feststellen können, wenn der Energieberg zwischen beiden Formen genügend hoch ist, um die Einstellung des Gleichgewichts zwischen beiden Formen zu verhindern. Die Erscheinung der Tautomerie kommt zustande, wenn zwei Formen durch einen sehr niedrigen Energieberg voneinander getrennt sind.

b) Die Waldensche Umkehrung.

Die Waldensche Umkehrung hat der klassischen Stereochemie die größten Schwierigkeiten bereitet. Auf Grund der neuen Theorie wäre es sogar möglich gewesen, diese Erscheinung vorauszusagen⁹⁾.

Denken wir uns etwa in der Apfelsäure die beiden optisch isomeren Konfigurationen durch einen Energieberg getrennt. Stellen wir uns ein Modell vor, in dem sich für die l-Form eine Kugel links vom Energieberg befindet (Fig. 8). Denken wir uns nun die Molekel durch irgendeine Substitution verändert, aber so, daß



die optische Aktivität nicht aufgehoben wird (Ersatz des Hydroxyls durch Brom). Dann wird der alte Energieberg mit seinen beiden Tälern rechts und links verschwinden, und ein neuer Energieberg, ebenfalls beiderseits mit symmetrischen Tälern, aber anders gelagert, wird erscheinen. Die Kugel unseres Modells rollt in eins der neuen Energietäler. Nun kann sie sich entweder immer noch links oder aber bereits rechts von der Stelle befinden, wo der Gipfel des alten Energieberges war. In letzterem Fall wird, wenn wir die Substitution rück-

⁷⁾ Vgl. hierzu P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, Berlin 1923, S. 179—181.

⁸⁾ Vgl. hierzu W. Hückel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59 [1926].

⁹⁾ K. Weissenberg, l. c. 1540.

gängig machen (Ersatz des Broms durch Hydroxyl), den alten Energieberg also wiedererstehen lassen, die Kugel nunmehr in das rechte Tal rollen. — Wir haben die d-Apfelsäure erhalten.

c) Entkräftung eines Einwandes gegen die neue Theorie.

Die neue Theorie läßt das Tetraeder als Grundprinzip vollständig fallen. Damit leugnet sie nicht, daß in vielen Fällen die tetraederförmige Anordnung als Spezialfall auftreten kann. (Röntgenspektrographisch ist sie z. B. bei CBr_4 , CJ_4 nachgewiesen). Auch in den Fällen, wo sie Formen anderen Symmetriegrades voraussagt, wird diese meist einem deformierten Tetraeder gleichen. Es ist also durchaus zulässig, wenn man sich zur Konstruktion von Molekelmodellen in erster Annäherung der tetraedrischen Anordnung bedient¹⁰⁾. Die neue Theorie sagt aber voraus, daß es auch

¹⁰⁾ So kann man z. B. auf Grund von Tetraedermodellen voraussagen, daß eine Kette von CH_2 -Gruppen nicht geradlinig ist, sondern eine wellig geknickte Form hat. Damit stimmt die Ungleichwertigkeit geradzahlgiger und ungeradzahlgiger CH_2 -Gruppen gut überein (vgl. z. B. die Schmelzpunkte der zweibasischen Fettsäuren).

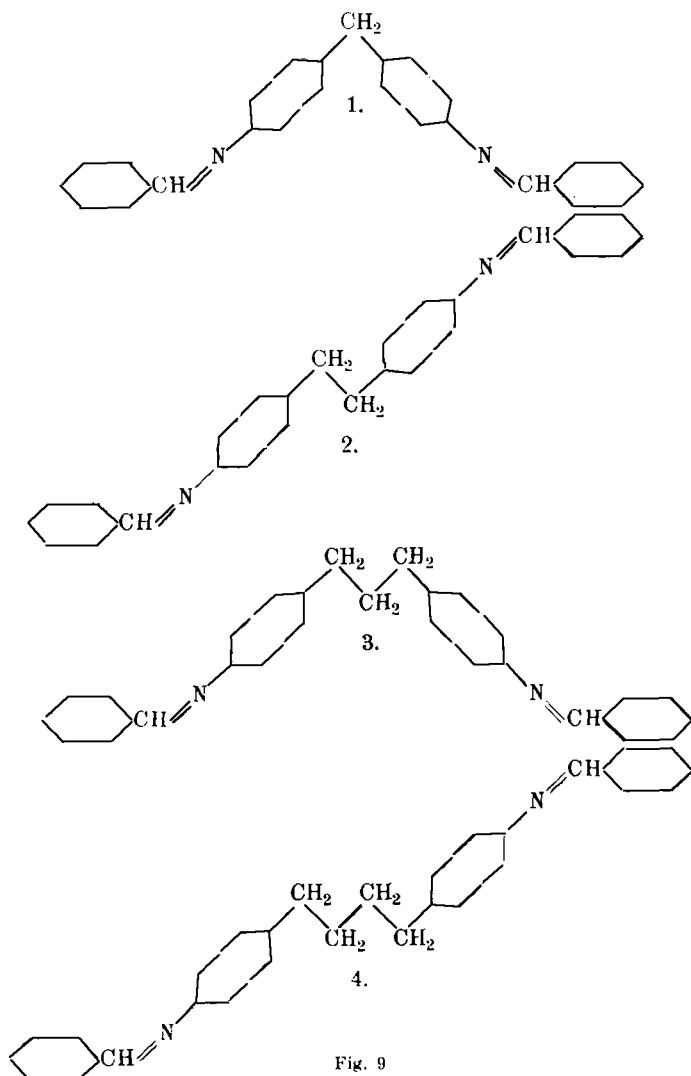


Fig. 9

Besonders anschaulich ist die Tatsache, daß die in Fig. 9 wiedergegebenen Molekeln mit 1 und 3 CH_2 -Gruppen nicht im kristallinflüssigen Zustand erhalten worden sind, während die mit 2 und 4 solchen Gruppen leicht in diesen Zustand, in dem eine parallele Aneinanderlagerung von Molekeln zu Bündeln angenommen wird, übergehen. (K. F. Herzfeld, Handb. d. Physik 23.

Methanderivate geben kann, bei denen alle „Valenzen“ des Zentralkohlenstoffatoms nach einer Seite gerichtet sind, wo also das C-Atom an der Spitze einer Pyramide liegt, während die Substituenten die vier Ecken der Pyramidenbasis einnehmen. Diese Konfiguration ergibt sich aus dem Weißenbergschen Tabellenwerk für den Pentaerythrit ($\text{C}[\text{CH}_2\text{OH}]_4$) als Möglichkeit und ist durch die Röntgenuntersuchung als Tatsache erwiesen worden. Dieser Befund widerspricht dem Gefühl des Chemikers. Man sagt sich unwillkürlich: dann muß der Pentaerythrit zwei Disubstitutionsprodukte geben, je nachdem, ob man zwei benachbarte oder zwei gegenüberliegende Stellen substituiert. Dieser Einwand besteht aber nicht zu Recht. Ebenso wenig wie es eine Tetraederkonfiguration an sich für die Methanderivate gibt, gibt es natürlich eine Pyramidenkonfiguration an sich für die Pentaerythritderivate. Was für eine Konfiguration entsteht, wenn wir zwei CH_2OH -Gruppen dieser Molekel substituieren, ist a priori gar nicht vorauszusagen. Jedenfalls wird sich nicht dieselbe Anordnung ergeben, wie sie der Pentaerythrit hat.

„Die freie Drehbarkeit der Substituenten.“

Ein ähnlicher Einwand gegen die neue Theorie zielt darauf, daß die freie Drehbarkeit der Substituenten um die Richtung einer einfachen Bindung (2. klassisches Postulat) aufgegeben wird. Auch hier scheint es, als sei damit Tür und Tor einer Unzahl neuer Isomeren geöffnet, die durch das Experiment nicht bestätigt sind.

Betrachten wir zunächst die Verhältnisse bei freien, also gasförmigen oder gelösten Molekeln. Die freie Drehbarkeit der klassischen Theorie läßt sich auch als indifferentes Gleichgewicht bezeichnen. Der Energieinhalt der Molekel soll sich hiernach bei der Drehung des Substituenten nicht ändern: Die „Energieoberfläche“ ist eine horizontale Ebene. Die neue Theorie ändert an dieser Auffassung weiter nichts, als daß sie die absolut ebene Beschaffenheit der Energieoberfläche für unendlich unwahrscheinlich erklärt und behauptet, daß wir aus der Tatsache, daß Isomeren nicht beobachtet worden sind, nur den Schluß ziehen können, daß die Berge und Täler auf dieser Oberfläche zu niedrig sind, um beobachtet zu werden¹¹⁾. Damit wird aber die Möglichkeit offen gelassen, daß etwa bei sehr tiefer Temperatur diese Isomeren vielleicht doch noch einmal gefunden werden¹²⁾.

Den festen Zustand konnte die klassische Theorie nicht in ihre Betrachtungen einschließen. Hier hört die Drehbarkeit jedenfalls auf, da alle Atome an bestimmte Ruhelagen¹³⁾ gebunden sind. Die neue Theorie kann

¹¹⁾ Die Tatsache, daß bei doppelter Bindung isomere Formen isoliert werden können, besagt für die neue Theorie, daß in diesem Fall der Energieberg zwischen der Cis- und Trans-Konfiguration relativ hoch sein muß. Bei Bestrahlung mit ultravioletttem Licht stellt sich zwischen Malein- und Fumarsäure ein Gleichgewicht ein; vielleicht läßt sich durch Bestimmung der Frequenzgrenze der Wirksamkeit des Lichtes die „Höhe des Energieberges“ messen.

¹²⁾ Kann der Energieberg durch die Temperaturbewegung (oder Katalysatoren) überwunden werden, so stellt sich ein Gleichgewicht ein (phasentheoretisch eine Komponente), in dem die Verteilung auf die einzelnen Konfigurationen nach dem Boltzmannschen Verteilungsgesetz $\left(\frac{-E}{e k T}\right)$ erfolgt.

¹³⁾ Man kann allerdings nicht sagen, „an eine bestimmte Ruhelage“, da der Tautomerie analoge Fälle auch im festen Zustand angenommen werden müssen. Vgl. hierzu A. Reis, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1543 [1926].

dies als starkes Anwachsen des Energieberges deuten. Dementsprechend finden wir hier auch das Auftreten verschiedener Modifikationen — im Sinne der neuen Theorie also verschiedener isomerer Formen.

Schlußbetrachtung.

Heben wir zum Schluß noch einmal den Hauptunterschied der beiden Theorien hervor.

Auch die klassische Stereochemie haftet nicht an einem starren regulären Tetraeder. Sie läßt Abweichungen zu. So z. B. bei den Cycloparaffinen. Diese Abweichung soll aber hier mit einer „Spannung“ verbunden sein. Wir könnten daher vom energetischen Standpunkt das erste Postulat der klassischen Theorie auch folgendermaßen fassen: Die tetraederförmige Konfiguration entspricht (in allen aliphatischen Verbindungen) dem geforderten Energieminimum. Da also diese Konfiguration unabhängig von der Art der Substituenten stabil sein soll, muß die Ursache im Kohlenstoffatom selbst zu suchen sein: Das Kraftfeld des Kohlenstoffatoms in aliphatischen Verbindungen¹⁴⁾ muß Tetraedersymmetrie haben.

Diese Hypothese der „gerichteten Valenzen“ des Kohlenstoffs ist also implicite in der klassischen stereochemischen Theorie enthalten. Der prinzipielle Fortschritt der neuen Theorie liegt nun darin, daß sie sich ohne diese Hypothese behilft.

¹⁴⁾ Das Kohlenstoffatom muß hiernach in verschiedenen Modifikationen bestehen können: der eben beschriebenen (Diamanttyp) und einer anderen, die zustande kommt, wenn 6 Atome sich zu einem Benzolring zusammenschließen können (Graphittyp).

Der Prüfstein für den Wahrheitsgehalt einer Theorie liegt in der Beantwortung der Frage: finden sich alle Konsequenzen, die aus den Grundannahmen gefolgert werden können, bestätigt?

Der Prüfstein für die Verwendbarkeit einer Arbeitshypothese lautet aber: erleichtert sie die Forschungsarbeit, indem sie Voraussagen und Schlußfolgerungen auf einfache Weise abzuleiten gestattet? Daß die klassische Theorie hierin Großes geleistet hat, wird keiner bestreiten. Und sie wird daher ihren Platz behaupten. Die praktische Anwendbarkeit der neuen Theorie ist zudem heute noch außerordentlich beschränkt. Die letzte Entscheidung kann stets nur die Röntgenuntersuchung bringen. Aber auch diese ist bei organischen Substanzen recht schwierig. Einerseits wegen der geringen und nahezu gleichen Elektronenzahlen der Atome, die die organischen Substanzen aufbauen, wodurch ihre Einwirkung auf die Röntgenstrahlen eine recht schwache ist (das H-Atom ist im Röntgenspektrographen ganz „unsichtbar“), und sie schwer zu unterscheiden sind. Andererseits wegen des verwinkelten Baues der komplizierteren Molekeln.

Mit Recht ist der Chemiker sehr mißtrauisch gegen die röntgenographisch bestimmten Strukturen.

Und noch ein anderer Umstand hat das Mißtrauen der Chemie gegen eine Einmischung der Physik wachgerufen: Man hat der Chemie den Begriff der Molekel im festen Zustand rauben wollen. Möge das Vertrauen der Chemiker zur neuen Theorie von Weissenberg dadurch erhöht werden, daß gerade diese den Molekelbegriff rettet, indem sie für ihn auch im Kristall eine exakte Definition gibt, so daß kaum noch ein weiterer Angriff erfolgen dürfte. [A. 375.]

Untersuchungen über die Reduktionsfähigkeit von Steinkohlenkoks.

Von G. AGDE und H. SCHMITT.

Chem.-techn. und elektrochem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 12. November 1926.)

(Fortsetzung und Schluß von Seite 1008.)

VI. Das Untersuchungsmaterial.

Die im vorigen Abschnitt angegebenen Gesichtspunkte für die Koksherstellung bzw. Auswahl des Verkokungsmaterials wurden wie folgt praktisch durchgeführt:

Das für die Herstellung der Modellkokse benutzte Material konnte nach den analytischen Feststellungen als praktisch aschefrei angesehen werden:

Aschebestimmung im Ruß:

Fa. Rußfabrik Kahl a/M. Ruß A 0,29 % 0,30 %

Aschebestimmung im Pech:

Fa. Rütgerswerke 0,32 % 0,43 %

Durch eine Reihe von Vorversuchen wurde das günstigste Mischungsverhältnis von Ruß und Pech und der für die homogene Mischung notwendige Suspensionsgrad ermittelt²⁵⁾. Das so vorbereitete Material gelangte in gleichen Gewichtsmengen — 60 g — zur Verkokung und stellte, wie oben bemerkt, das Untersuchungsmaterial der Vorversuche dar.

Die zur Koksherstellung benutzte Apparatur wird durch Fig. 2 veranschaulicht. In einem 60 cm langen Heraeusofen befand sich ein Eisenrohr von etwa 5 cm lichter Weite und 100 cm Länge. Durch die Vertikalstellung des Ofens konnte der Kokskuchen leichter ausgebracht werden. Die Zone gleicher Temperatur im Ofen war etwa 40 cm und wurde vom Verkokungsmaterial, welches zum Schutz gegen den Einfluß der Berührung mit dem Eisen in Asbestpapier gehüllt war, kaum zur Hälfte ausgefüllt.

Die Leitung des Verkokungsganges wurde so gehandhabt, daß die Anheizgeschwindigkeit in jedem Falle — auch bei

der Herstellung der Kokse für die Hauptversuche — 100°/10 Minuten betrug; die Verkokungsdauer — Anheizen mit Ausgarung — betrug stets 2½ Stunden. Unter diesen Bedingungen wurde lediglich die Verkokungsendtemperatur

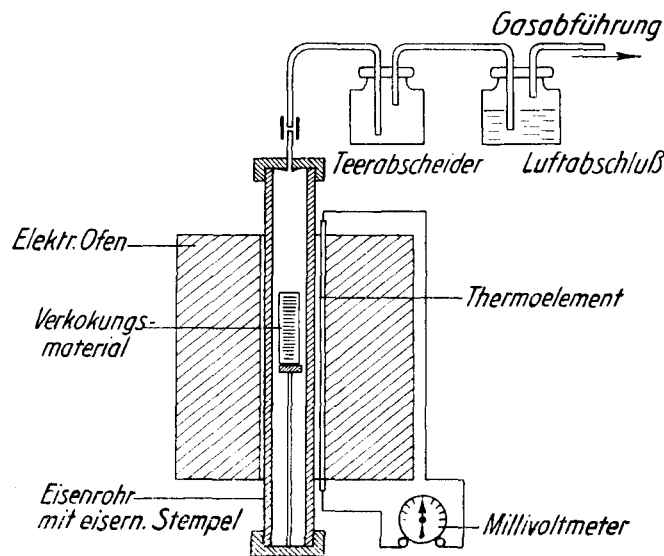


Fig. 2.

geändert, und zwar von 600 auf 1000°. Je höher also die Temperatur gewählt wurde, desto kürzer war die Ausstezeit; damit wurde — wie oben besonders hervorgehoben — eine Graphitbildung weitest gehend unterbunden.

²⁵⁾ Vgl. hierüber: Agde und Schmitt, l. c.