

Die Differenz ist, wie man sieht, keine bedeutende, im Allgemeinen sind die Zahlen Timofejew's etwas grösser.

Gegenwärtig befasse ich mich mit der Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse der Gase Sauerstoff und Stickstoff in Wasser mittelst des beschriebenen Apparates; nach Beendigung der Versuche werde ich nicht säumen, das Resultat zu publiciren.

Aus dem chem. Univ.-Labor. des Prof. C. v. Than in Budapest.

15. A. Fock: Zur Erklärung der optischen Activität.

(Eingegangen am 3. Januar.)

Nach dem Vorgange Landolt's¹⁾ kann man diejenigen Körper, welche optisch activ sind, d. h. die Polarisationssebene des Lichtes drehen, in drei Klassen bringen.

Die erste Klasse wird gebildet von denjenigen Substanzen, welche nur in krystallisirtem Zustande drehen, diese Eigenschaft aber sofort verlieren, wenn sie durch Lösung oder Schmelzung in den amorphen Zustand übergeführt werden.

Zur zweiten Klasse gehören alle diejenigen Verbindungen, welche das Drehungsvermögen nur im flüssigen oder gelösten (amorphen) Zustande zeigen, nicht aber in der Form von Krystallen.

Die dritte Klasse besteht schliesslich aus denjenigen Körpern, welche sowohl im amorphen als auch im krystallisirten Zustande drehen.

Die letzte Klasse umfasst indessen nach unseren heutigen Kenntnissen nur eine einzige Substanz, nämlich das schwefelsaure Strychnin. Im Allgemeinen spricht nun wohl diese geringe Zahl für die bisherige Anschauung, dass die Erscheinungen der Circularpolarisation bei den Krystallen und bei den Flüssigkeiten zwei ganz verschiedene Dinge sind. Andererseits darf aber bei Beurtheilung dieser Frage auch nicht ausser Acht gelassen werden, dass diejenigen Verbindungen, welche optisch activ sind, nur ausnahmsweise dem regulären, tetragonalen oder hexagonalen System angehören, und nur in diesen Fällen ist eine Circularpolarisation möglich, denn die zweiaxigen Krystalle können diese Eigenschaft nicht zeigen.

Die Circularpolarisation der Krystalle wird als Folge eines schraubenförmigen Aufbaues (Structur) der Krystalle aus den Ele-

¹⁾ Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, Braunschweig 1879, S. 3.

menten (Molekülen) hingestellt; die Circularpolarisation der Flüssigkeit wird dagegen auf die Natur des chemischen Moleküls zurückgeführt. Die erstere glaubt man wohl allgemein genügend erklären zu können; bei der letzteren begnügt man sich damit, dargethan zu haben, dass den betreffenden Verbindungen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom inne wohnt. Es ist damit wohl, wie mir scheint, der Angriffspunkt für eine Erklärung gegeben, diese selbst fehlt aber noch. Bevor ich indessen dazu übergehe, eine solche zu versuchen, möchte ich noch einigés über die Circularpolarisation der Krystalle bemerken.

Man kann dieselbe bekanntlich durch die Reusch'sche Glimmercombination nachahmen. Schichtet man Glimmerblättchen in der Weise über einander, dass jedes folgende gegen das vorhergehende um 120° gedreht ist, und wählt man die einzelnen Blätter hinreichend dünn bezw. die Anzahl derselben genügend gross, so zeigt eine solche Combination alle Erscheinungen der Circularpolarisation. In ähnlicher Weise denkt man sich nun die Circularpolarisation der Krystalle zu Stande gekommen, indem man bei denselben eine schraubenförmige Anordnung der Moleküle voraussetzt. — Ich kann indessen eine solche Erklärungsweise nicht für annehmbar halten und zwar aus folgenden Gründen:

1. Es wird bei dieser Erklärung gefordert — um zunächst bei einem hexagonalen Krystall zu bleiben —, dass die dünnsten Schichten parallel zur Basis nach verschiedenen Richtungen hin eine verschiedene optische Elasticität besitzen. Eine solche Annahme ist aber bei wirklich einaxigen, nicht pseudoeinaxigen, Krystallen unvereinbar mit der Symmetrie des Systems. Auch bei den entsprechenden Sohnecke'schen Punktsystemen mit schraubenförmiger Structur vermag man nicht einzusehen, wie auf Grund derselben z. B. einer Netzebene parallel zur Basis die Eigenschaft einer zweiaxigen Lamelle d. i. in verschiedener Richtung verschiedene optische Elasticität zukommen kann. Erst wenn man die Fortpflanzung des Lichtes nicht als eine rein circular-transversale, sondern als eine circular-fortschreitende Schwingungsbewegung auffassen wollte, könnte man allenfalls einer Erklärung nahe kommen; dazu fehlt es aber an jeder Berechtigung. In noch ungünstigerer Weise liegen die Verhältnisse aber, wie leicht ersichtlich, bei den regulären und tetragonalen Krystallen.
2. Die Existenz von Krystallen mit einer schraubenförmigen Structur ist garnicht wahrscheinlich. Eine sichere Entscheidung lässt sich freilich in dieser Beziehung nicht treffen, doch scheinen mir die von Wulff¹⁾ gegen die Annahme

¹⁾ Zeitschr. f. Kryst. 13, S. 508.

derartiger Gebilde vorgebrachten Gründe wohl Beachtung zu verdienen.

3. Die allgemeinen Gesetze der Circularpolarisation sind die gleichen, sowohl bei den Krystallen als bei den Flüssigkeiten; auch drehen diejenigen Körper, welche im Lösungszustande optisch activ sind, ebenso im amorphen festen Zustande; es empfiehlt sich deshalb, beide Erscheinungen von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus zu beurtheilen.

Zur einheitlichen Auffassung der genannten beiden Erscheinungen sowie überhaupt zur Erklärung derselben scheint mir nun ein Fingerzeig in dem Umstande gegeben zu sein, dass alle im amorphen Zustande optisch activen Substanzen, sobald sie in den krystallisirten Zustand übergehen, hemiëdrische bezw. hemimorphe Formen annehmen. Demgemäss muss es sich darum handeln, beide Thatsachen anschaulich in Connex zu bringen und zwar derart, dass die eine als Ursache, die andere als Folge erscheint.

Was nun die optische Activität betrifft, so kommt nach dem heutigen Stande der Wissenschaft die Drehung der Polarisationsebene in der Weise zu Stande, dass der eintretende Lichtstrahl in dem activen Mittel in zwei circular und nach entgegengesetzten Richtungen schwingende Strahlen zerlegt wird, von denen der eine sich schneller als der andere fortpflanzt. Beim Verlassen der betreffenden Substanz setzen sich die beiden circularen Strahlen zu einem einzigen linearpolarisirten zusammen, dessen Polarisationsebene aber dann natürlich gegen die ursprüngliche, d. h. diejenige des eintretenden Lichtstrahls gedreht erscheinen muss.

In den activen Substanzen findet also hiernach eine wirkliche Doppelbrechung statt. Für die Krystalle war dies auch längst experimentell festgestellt, für die Flüssigkeiten dagegen wurde der gleiche Beweis erst vor wenigen Jahren durch Fleischl erbracht.

Handelt es sich um die Erklärung der Activität, so muss also in erster Linie die Doppelbrechung verständlich gemacht werden, und das ist für eine völlig structurlose Flüssigkeit wohl keine leichte Aufgabe. Die van 't Hoff'sche Hypothese kann deshalb, meiner Ansicht nach, die optische Activität auch durchaus nicht erklären, aber, wie bereits gesagt, es ist damit der richtige Angriffspunkt gegeben.

Was nun andererseits das Wesen der Hemiëdrie¹⁾ betrifft, so besteht dasselbe sozusagen in einer polaren Differencirung des Krystalles, die sich freilich in ihren Wirkungen schwer einfach und exact definiren lässt. Für eine richtige Auffassung in dieser Beziehung scheinen

¹⁾ Es wird hier fernerhin nur von der Hemiëdrie, nicht aber der Hemimorphie die Rede sein, da im Lichte der neuesten Forschung zwischen diesen beiden Eigenschaften kein principieller Unterschied existirt.

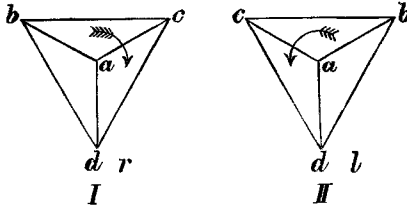
mir aber besonders die modernen Theorien über Krystallstructur beachtenwerth.

Bekanntlich beruht das eigenthümliche Verhalten eines Krystalles gegenüber den amorphen Körpern, wie allgemein angenommen wird, auf einer regelmässigen Anordnung der kleinsten Theilchen. Man hat nun schon frühzeitig versucht, die sämtlichen möglichen regelmässigen Anordnungen aufzufinden und es hat sich herausgestellt, dass deren überhaupt nur 14 (die 14 Raumgitter) existiren können. Dieselben verwirklichen zwar vollständig die Symmetrieverhältnisse der sämtlichen empirisch aufgefundenen Krystallsysteme, aber nur in ihren holoëdrischen Formen. Zur Erklärung der hemiëdrischen Formen müssen die Vertreter der Raumgittertheorie wie Bravais, Malard etc. den Krystallmolekülen selbst bereits eine Art von Hemiëdrie zuschreiben.

So hncke ist es andererseits zwar gelungen, durch die Aufstellung seiner regelmässigen unendlichen Punktsysteme, welche schliesslich nichts anderes als in einander gestellte Raumgitter sind, auch die hemiëdrischen Formen verständlich zu machen, aber er muss zu dem Zwecke den Krystallmolekülen gleichfalls eine gewisse Polarität vindiciren. Für die hier in Frage stehende Aufgabe führen also die beiden verschiedenen Theorien zu demselben Ziel, d. i. den Molekülen der hemiëdrisch krystallisirenden Substanzen, muss eine Polarität zugeschrieben werden.

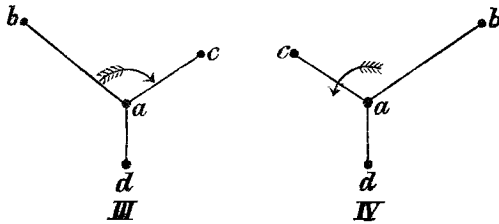
Zu den hemiëdrisch krystallisirenden Körpern gehören nun aber ohne Ausnahme diejenigen, welche optisch activ sind, und es tritt damit die Frage auf, wie ist bei diesen eine Polarität des Moleküls denkbar. Auf den ersten Blick scheint die Beantwortung derselben nicht leicht. Zieht man aber in Betracht, dass die Activität einstweilen nur bei den Kohlenstoffverbindungen beobachtet wurde und hier überdies nicht an den Eintritt eines bestimmten anderen chemischen Atoms gebunden ist, sondern einzig allein an die Asymmetrie der Verkettungen; erwägt man ferner, dass nach den heutigen Anschauungen wir uns die Eigenschaften eines Kohlenstoffatoms unter der Form eines Tetraëders versinnbildlichen müssen, so glaube ich, bleibt nichts anderes übrig, als dass man als bevorzugte Richtung, als Axe der Polarität die Drehungsaxe des Moleküls hinstellt, welche bestimmt ist — um bei einem Molekül mit einem einzigen asymmetrischen Kohlenstoffatom stehen zu bleiben — einerseits durch den Schwerpunkt des Tetraëders, andererseits durch diejenige Ecke desselben, welche das Atom bzw. den Atomcomplex mit grösster Masse (Atomgewicht) bindet. Eine solche Auffassung dürfte mit den modernen kinetischen Moleculartheorien durchaus in Einklang stehen, uns aber überdies zu einem anschaulichen Verständniss der optischen Activität verhelfen können.

Die nebenstehenden Figuren I und II sollen ein rechtes bzw. ein linkes asymmetrisches Kohlenstoffatom darstellen, und zwar die Projection des bezüglichen Tetraäders auf die Ebene senkrecht zur



Drehungsaxe, welch' letztere durch den Schwerpunkt und das schwerste Atom a gegeben ist.

Stellen wir uns nun ferner bezüglich der übrigen Atome b c und d , deren Verschiedenheit bereits durch die Asymmetrie gefordert wird, vor, es sei $b > c > d$, so wird das Molekül I bei einer Drehung rechts herum im Sinne des angebrachten Pfeiles weniger Widerstand finden als bei einer Drehung links herum. Das umgekehrte Verhältniss besteht dagegen bei dem Molekül II. Als widerstrebendes Medium wird hier natürlich der Aether angenommen. Dieser hat bekanntlich die Eigenschaften eines festen Körpers — denn nur in einem solchen sind Transversalschwingungen möglich. Würde das widerstrebende Medium die Eigenschaft einer Flüssigkeit besitzen, so wären die Erscheinungen nicht verständlich. Man kann sich diese Verhältnisse wohl noch anschaulicher machen, wenn man die Grösse der Moleküle b , c und d durch den Abstand derselben von der Drehungsaxe zum Ausdruck bringt (s. Fig. III und IV).



Hiernach gelangen wir zur Ansicht, dass bei den optisch activen Substanzen die Rotationsbewegungen der Moleküle vorwiegend, wenn nicht ausschliesslich, in einem bestimmten Sinne erfolgen.

Damit ist freilich zunächst noch Nichts erklärt. Wir müssen aber des Weiteren annehmen, dass die Rotationsachsen der Moleküle alle denkbar möglichen Lagen haben, und dementsprechend gestalten sich

die Verhältnisse, wenn wir eine bestimmte Richtung xy in der Flüssigkeit ins Auge fassen, folgendermassen:

Für eine gewisse Anzahl von Molekülen fällt die Rotationsaxe mit dieser Richtung xy zusammen, die Rotationsaxen der übrigen Moleküle bilden dagegen mehr oder minder grosse Winkel mit jener Richtung. Da aber diese Verhältnisse sich nach allen Seiten gleich gestalten, so müssen die Wirkungen, welche von den sämtlichen Molekülen mit geneigter Rotationsaxe auf einen in der Richtung xy verlaufenden Process z. B. eine Lichtbewegung ausgeübt werden, sich schliesslich aufheben bezw. es kann nur eine Resultante übrig bleiben, welche in demselben Sinne wirkt als diejenigen Moleküle, deren Rotationsaxe mit der Richtung xy zusammenfällt. Bei der weiteren Beschränkung können wir uns demgemäss auf diese beschränken. Von denjenigen Molekülen, deren Rotationsaxe mit jener Richtung xy zusammenfällt, wird aber ferner — wir denken hierbei an die Tetraederform — die eine Hälfte dem Beobachter die Spitze a zukehren, die andere Hälfte dagegen die Fläche bcd : d. h. von demselben Standpunkt aus wird die eine Hälfte sich rechts herum, die andere dagegen links herum drehen. Hiernach sind also in jeder Richtung innerhalb einer activen Flüssigkeit eine gleiche Anzahl rechts und links rotirender Moleküle vorhanden und dadurch wird natürlich die Erscheinung der Doppelbrechung, d. i. die Entstehung zweier circular und entgegengesetzt schwingender Lichtstrahlen verständlich, denn nach den Fundamentalversuchen von Fizeau¹⁾ wissen wir, dass bewegte Materie die Lichtbewegung beeinflusst. Nicht erklärt ist dagegen einstweilen die Drehung der Polarisationssebene, d. h. der Umstand, dass die beiden circular polarisirten Strahlen in dem Medium eine verschiedene Geschwindigkeit besitzen.

Bei näherer Betrachtung der obwaltenden Verhältnisse findet man aber, dass sich auch ein Unterschied hinsichtlich der Fortpflanzungsbedingungen der beiden Lichtstrahlen herausstellt.

Besteht z. B. eine active Flüssigkeit aus lauter Molekülen von der Beschaffenheit der Fig. I, so trifft der für den Beobachter rechts herum, d. i. im Sinne eines Uhrzeigers schwingende Lichtstrahl stets zuerst auf die Spitze der rechts rotirenden tetraederähnlich gedachten Moleküle, und nur durch die Einwirkung der rechts rotirenden, d. i. dem Beobachter die Spitze zukehrenden Moleküle kann derselbe entstehen. Der für den Beobachter links schwingende Lichtstrahl trifft dagegen stets zuerst auf die Fläche bcd des links rotirenden Tetraeders. Es will mir nur scheinen, dass hiernach die Annahme, dass ein Durchgang des Lichtstrahls in der einen Richtung weniger Widerstand findet bezw. schneller vor sich geht, als in der entgegengesetzten

¹⁾ Compt. rend. 33, 349.

Richtung, wohl plausibel ist und damit wäre denn auch schliesslich die Drehung der Polarisationssebene verständlich geworden.

Handelt es sich nicht um Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatome, sondern um solche, welche deren zwei enthalten, so begegnen sich sogar unsere Anschauungen mit denen, welche von Seiten der modernen Stereochemie gefordert werden. So gelangt man z. B. auf beiden Wegen zur Ansicht, dass bei der Weinsäure eine Rotation der Moleküle um die Verbindungsaxe der beiden Kohlenstoffatome besteht.

Der Werth einer Hypothese — als solche dürfte die soeben geschilderte Anschauungsweise wohl zu bezeichnen sein — richtet sich bekanntlich vorwiegend nach der Zahl der Erscheinungen, welche dieselbe zusammenfassend verständlich macht.

Es will mir nun so scheinen, als ob auf Grundlage der obigen Hypothese auch noch einige andere Vorgänge erklärt werden könnten.

Aus der Veränderlichkeit der specifischen Drehung gelöster Körper folgt wohl, dass eine vollständige Indifferenz der inactiven Moleküle gegen die activen nicht besteht, sondern dass gewisse Einwirkungen stattfinden.

Es tritt damit die Frage auf, wie hat man sich diese zu denken. Auf Grund der obigen Hypothese glaube ich nun kommt man sicherer und bequemer ans Ziel als mit den bisherigen Erklärungsversuchen.

Bekanntlich zeigen ausser den optisch activen Substanzen noch eine grosse Anzahl anderer Verbindungen im krystallisirten Zustande hemiëdrische Formen. Consequenter Weise muss man also auch den Molekülen der letzteren eine gewisse Polarität zuschreiben und als Richtung derselben eine Rotationsaxe hinstellen. Im Lichte der modernen Moleculartheorien würde das nichts anderes heissen als: Von der kinetischen Energie der Moleküle ist ein gewisser Theil in der Form von Rotationsenergie vorhanden. Gegen eine solche Annahme lässt sich aber, da keine ein- bzw. zweiatomigen Gase in Betracht kommen, kaum etwas einwenden.

Durch eine Rotationsbewegung der Moleküle kann nun nach der vorgetragenen Hypothese eine Drehung der Polarisationssebene noch nicht ohne Weiteres zu Stande kommen; es müssen vielmehr ausserdem noch zwei Bedingungen erfüllt werden.

1. Die Polarität der Moleküle muss sich in der Weise äussern, dass ein Lichtstrahl in der einen Richtung der Drehungsaxe grösseren bzw. kleineren Widerstand findet als in der anderen.
2. Die Rotation der Moleküle muss entweder rechts herum oder links herum stattfinden.

Die erstere Eigenschaft, glaube ich, kann man folgerichtig allen polardifferenzirten Molekülen zuschreiben, denn es will mir nicht klar

werden, wesshalb z. B. ein symmetrisches Tetraëder sich in dieser Beziehung anders verhalten soll als ein asymmetrisches.

Die zweite Eigenschaft darf dagegen nur bei denjenigen Molekülen angenommen werden, welche in der Art eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms aufgebaut sind. Dementsprechend kann sich bei allen denjenigen Verbindungen, deren Moleküle keinen asymmetrischen Aufbau besitzen, die Drehung der Polarisationssebene des Lichtes nicht verwirklichen und zwar auch dann nicht, wenn man eine Doppelbrechung d. i. eine Zerlegung in zwei circular und entgegengesetzt schwingende Strahlen annimmt.

Tritt aber bei diesen Körpern ein Factor hinzu, welcher die Rotation der Moleküle in dem einen oder anderen Sinne begünstigt, so muss eine Drehung der Polarisationssebene auftreten. Als derartige Factoren können angesehen werden eine active Substanz und ein Elektromagnet bezw. der elektrische Strom. Da aber bei der elektromagnetischen Drehung der Polarisationssebene in Lösungen einseitigen meines Wissens eine Doppelbrechung noch experimentell nicht erwiesen ist, so möchte ich mich hier auf die Erörterung des ersten Falls beschränken.

Durch die Gegenwart activer Moleküle muss die Rotationsbewegung der inactiven Moleküle nach den Prinzipien der Mechanik in dem Sinne beeinflusst werden, dass schliesslich von diesen eine grössere Anzahl in dem durch die activen Moleküle gekennzeichneten Sinne rotirt, als in dem entgegengesetzten Sinne. Die Folge davon wird aber sein, dass die Drehung der Polarisationssebene sich grösser gestaltet oder allgemein gesprochen, die Beeinflussung des specifischen Drehungsvermögens durch inactive Körper beginnt verständlich zu werden.

Bei näherer Betrachtung der Verhältnisse wird man sogar finden, dass nicht allein eine Verstärkung sondern auch eine Verminderung, ja selbst eine völlige Umkehrung des Drehungsvermögens durch eine inactive Substanz möglich erscheint.

Ob eine Verminderung oder eine Vermehrung des specifischen Drehungsvermögens eintritt, wird allgemein davon abhängen, ob bei entsprechender Stellung der Pole der inactiven und der activen Moleküle die gleichen oder die entgegengesetzten Richtungen der Rotationsachsen dem Durchgang der Lichtstrahlen den bezüglichlichen grössten Widerstand entgegensetzen.

Im ersten Falle wird eine Verstärkung, im letzteren dagegen eine Verminderung des Drehungsvermögens eintreten.

Im Allgemeinen wird ferner der Einfluss eines inactiven Körpers wohl desto grösser sein, je höher sich derjenige Procentsatz der gesammten Molecularenergie gestaltet, der in der Form von Rotationsenergie vorhanden ist. Ist dieser Procentsatz bei der inactiven Sub-

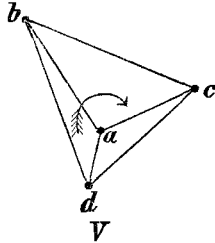
stanz sehr gross, bei der activen dagegen gering, so scheint mir auch sehr wohl eine völlige Umkehrung des Drehungsvermögens plausibel. Die bisherigen Beobachtungen über die Veränderungen des specifischen Drehungsvermögens dürften damit ohne Ausnahme verständlich geworden sein.

Von erhöhtem Interesse dürfte die entwickelte Hypothese indessen wohl erst dann werden, wenn man auf Grundlage derselben auch zu einem Verständniss der Circularpolarisation bei den Krystallen gelangen könnte. Auch dieses erscheint mir durchführbar. Für eine streng logische Lösung dieser Aufgabe wird aber eine eingehende Diskussion, sowie eine gewisse Erweiterung der bisher aufgestellten Structurformen der Krystalle erforderlich, so dass sich dieselbe nicht in dem Rahmen einer Abhandlung wiedergeben lässt. An dieser Stelle möchte ich mich deshalb auf einige diesbezügliche Bemerkungen beschränken.

Die optische Activität eines flüssigen bezw. gelösten Körpers geht nach unseren bisherigen Erfahrungen bei dem Uebergang in den festen Zustand nur dann verloren, wenn es sich speciell um den krystallisirten Zustand handelt. Im amorphen festen Zustand, so z. B. beim Rohrzucker, bleibt das Drehungsvermögen dagegen bestehen. Auf die hier obwaltenden Verhältnisse kann die obige Hypothese wohl ohne jede Aenderung übertragen werden. Handelt es sich dagegen um Krystalle, so treten in dieser Hinsicht manche Schwierigkeiten auf. Es muss gleichzeitig verständlich werden, wie einerseits das Drehungsvermögen einer activen Substanz bei dem Uebergang in den krystallisirten Zustand verloren gehen kann, und wie andererseits ein inactiver Körper im krystallisirten Zustande activ wird. Ferner ist hierbei zu beachten, dass das Drehungsvermögen bei den activen regulären Krystallen in allen Richtungen besteht, bei den einaxigen dagegen nur in einer einzigen Richtung.

Die grösste Aehnlichkeit mit dem Drehungsvermögen der Flüssigkeiten finden wir also bei den regulären Krystallen, und bei ihnen gestaltet sich dementsprechend ein Erklärungsversuch am einfachsten. Bei den einaxigen Krystallen dagegen muss man schon annehmen, dass die Rotationsaxen der Moleküle sämmtlich parallel der optischen Axe gelagert sind. Die Hauptschwierigkeit entsteht aber, wenn es sich darum handelt zu erklären, warum beim Uebergang in den krystallisirten Zustand das eine Molekül seine Activität verliert, während ein anderes diese Eigenschaft dadurch erst erlangt. Zieht man indessen in Betracht, dass in dem amorphen bezw. flüssigen Zustande die Elasticität, die Cohäsion u. s. w. einer Substanz nach allen Richtungen gleich sind, im krystallisirten Zustande dagegen mit der Richtung variiren, so dürfte auch jene Aufgabe als löslich erscheinen.

Bei dem asymmetrischen Kohlenstoffatom z. B. (s. Fig. V) wird die bestimmte Rotation in dem Sinne des angebrachten Zeigers nur dann verständlich, wenn sich $b c$ und d in einer Ebene bewegen und das wird ja auf Grund der Tetraëderform vorausgesetzt. Würden sich $b c$ und d nicht in einer Ebene bewegen, würde also bei dem Fortschreiten nicht so zu sagen c aus den Fuss Spuren von d ferner b aus denjenigen von c Vorthail ziehen, indem sich das Ganze keilförmig



durcharbeitet, so müsste die Rotation in dem umgekehrten Sinne als ebenso leicht angesehen werden.

Zur Erklärung der Thatsache, dass ein inactives Molekül bei dem Uebergang in den krystallisirten Zustand activ wird, scheinen mir demgemäss allgemein drei Möglichkeiten gegeben:

1. Durch die Annahme, dass die Rotationsaxe der Moleküle in krystallisirten Medium durch die sich hier äussernden richtenden Kräfte eine Verschiebung erleidet.
2. Durch die Auffindung derartiger Structuren, welche die Activirung eines Moleküls auch ohne eine Aenderung der Rotationsaxe verständlich machen.
3. Durch die Construction besonderer Krystallmoleküle, welche die Rotation erst als möglich erscheinen lassen.

In allen drei Fällen wird es aber erforderlich, bestimmte Voraussetzungen über die Form der Moleküle zu machen. Einstweilen ist man aber bekanntlich einzig bei den Kohlenstoffverbindungen in dieser Beziehung vorgegangen.

Einfacher liegen die Verhältnisse, wenn es sich um die Erörterung der Frage handelt, warum die activen Substanzen im krystallisirten Zustande das Drehungsvermögen verlieren. Ob es in Wirklichkeit Substanzen giebt, die im Lösungszustande drehen, im krystallisirten Zustande dagegen nicht und dabei doch einaxig sind, scheint mir noch nicht absolut sicher zu sein, wengleich ich es wohl für möglich halte; denn ebenso wie durch eine bestimmte Structur erst ein Drehungsvermögen geweckt wird, könnte dasselbe natürlich auch durch eine andere Structur vernichtet werden. Was dagegen diejenigen activen Körper betrifft, welche optisch zweiaxige Formen an-

nehmen, so ist bei ihnen eine eigentliche Circularpolarisation überhaupt nicht gut möglich. Denkbar würde dieselbe auf Grund unserer Hypothese nur dann sein, wenn die Rotationsaxen der Moleküle mit den Richtungen der optischen Axen zusammenfielen, eine solche Annahme ist aber aus anderen leicht ersichtlichen Gründen höchst unwahrscheinlich.

Zeigen die Rotationsaxen der Moleküle dagegen eine andere Lage, so könnte sich in Hinsicht auf die allgemeine Doppelbrechung, in der betreffenden Richtung im günstigsten Falle nur eine elliptische Polarisation bemerkbar machen, und dass eine solche Erscheinung mit der Zeit noch aufgefunden wird, halte ich sehr wohl für möglich. Dieselbe dürfte indess nur bei sehr schwacher Doppelbrechung und starker ursprünglicher Circularpolarisation zu beobachten sein, denn bei dem schwach doppelt brechenden Quarz ist diese Erscheinung bereits bei einer Neigung von 20° gegen die Axe völlig verschwunden.

Schliesslich möchte ich mir noch die nach gewisser Richtung hin vielleicht nicht ganz überflüssige Bemerkung erlauben, dass, wenn man in der hier beliebten Weise auf räumliche Molekularvorstellungen eingeht, hierzu wohl nur die begrenzte Natur unseres Erkenntnisvermögens ein Recht verleiht. Ein Spiel mit Worten hat sich stets als schädlich, ein Spiel mit Anschauungen dagegen, wenn auch nicht immer als fruchtbar, so doch kaum je als gefährlich erwiesen.

16. L. Claisen: Ueber eine Synthese der Chelidonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 10. Januar.)

Im Folgenden berichte ich über eine neue Synthese der Chelidonsäure, welche, wie mir scheint, die Frage nach der Constitution dieser Säure definitiv und zwar im Sinne der von Lieben und Haitinger aufgestellten Formel entscheidet. Da hierdurch die Geschichte der Chelidonsäure zu einem gewissen Abschluss gelangt, mag es gestattet sein, vorerst das Wichtigste, was über die chemische Natur dieser Pflanzensäure und ihre vielfältigen Beziehungen zu anderen Gruppen bekannt ist, kurz und übersichtlich zusammenzustellen.

Die Chelidonsäure, 1839 von Probst¹⁾ im Schöllkraut entdeckt, ist später (von 1846 ab) von Lerch und im letzten Jahrzehnt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 29, 116. Die übrige Literatur findet sich an folgenden Stellen: Lerch, Ann. Chem. Pharm. 57, 273; Hutstein, Chem. Central-