XII. *Umwandlung der Weinsäure in Traubensäure. Entdeckung von unwirksamer Weinsäure. Neue Methode der Zerlegung von Traubensäure in Rechts- und in Linksweinsäure; von Hrn. L. Pasteur.*

(*Compt. rend. T. XXXVII. p. 162.*)

In der Arbeit, welche ich die Ehre hatte am letzten Montag der Akademie vorzulegen, zeigte ich, daß alle Cinchonin-, Chinin-, Chinidin- und Cinchonidin-Salze sich durch Erwärmung umwandeln lassen in Salze von Chinicin und Cinchoninicin, zwei neuen organischen Basen, die respective isomer sind mit Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin. Bedient man sich beim Studium dieser isomeren Umwandlungen der weinsäuren Salze obiger Basen, und setzt die Wirkung der Wärme über den Punkt fort, welcher Cinchoninicin und Chinicin liefert, so gelangt man dahin, daß sich der modificirende Einfluß auf die Weinsäure selber wirkt. Um die Ideen zu fixiren, wollen wir ausschließlich das weinsäure Cinchonin betrachten. Dieses Salz, einer allmählig wachsenden Temperatur ausgesetzt, wird zunächst weinsäures Cinchoninicin. Führt man mit dem Erhitzen fort, so verändert sich das Cinchoninicin; es verliert Wasser, färbt sich und verwandelt sich in Chinoïdin. Andererseits erleidet die Weinsäure wichtige Veränderungen, und nach fünf bis sechs Stunden einer anhaltenden Temperatur von 170° C. ist ein Theil derselben zu Traubensäure geworden. Man zerbricht die Phiole und behandelt die darin enthaltene schwarze harzige Masse zu wiederholten Malen mit siedendem Wasser, filtrirt die Flüssigkeit nach dem Erkalten und fügt Chlorcalcium in Ueberschuß hinzu, wodurch sogleich alle Traubensäure als traubensaurer Kalk niederfällt, aus welchem sich die Traubensäure leicht darstellen läßt.

Die Hauptrolle, welche das Cinchonin bei dieser Opera-

tion spielt, besteht darin, daß es der Weinsäure ein wenig Stabilität verleiht und ihr gestattet, ohne Zersetzung eine Temperatur zu ertragen, welche sie im freien Zustand rasch verändert haben würde. Das Cinchonin und Cinchonidin, als auf das polarisirte Licht einwirkende Substanzen, spielen bei dieser Umwandlung keine Rolle. Der Weinäther z. B., obgleich eine Verbindung der Weinsäure mit einem unwirksamen Körper, liefert, weil er eine hohe Temperatur ohne Zersetzung ertragen kann, bei der Erwärmung ebenfalls bedeutende Mengen von Traubensäure.

Die somit künstlich erhaltene Traubensäure ist in allen ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften vollkommen identisch mit der natürlichen Traubensäure. Besonders besitzt sie die wichtige Eigenschaft, daß sie in Rechts- und Links-Weinsäure zerlegbar ist, welche Säuren in ihren Salzverbindungen ein gleich großes, aber entgegengesetztes Drehvermögen zeigen.

Diese Zerfallung der künstlichen Traubensäure in Rechts- und Links-Weinsäure führt uns zu dem Schluss, daß die gewöhnliche Rechts-Traubensäure künstlich umgewandelt werden könne in ihr Umgekehrtes, die Links-Traubensäure; — eine ungemein merkwürdige Folgerung, wenn man sie verknüpft mit der merkwürdigen Thatsache, die ohne Zweifel dereinst ihre Erklärung finden wird, daß niemals, unter keinen Umständen, aus einem unwirksamen Körper ein auf das polarisirte Licht wirkendes Product gemacht worden ist, während fast alle von der Natur im pflanzlichen Organismus hervorgebrachte Substanzen dissymmetrisch sind nach Art der Weinsäure.

Was dieser Thatsache der Umwandlung von Weinsäure in Traubensäure noch eine besondere Originalität verleiht, ist der von mir nachgewiesene Umstand, daß unter denselben Bedingungen die Links-Traubensäure ihrerseits in Traubensäure übergeht. Welch seltsame Gefügigkeit findet sich in den natürlichen organischen Verbindungen offenbart! Ein Verein von dissymmetrischen rechten und linken Molekülen verwandelt sich zur Hälfte, durch bloßen Einfluß einer

höheren Temperatur, in umgekehrte Moleküle, die, einmal erzeugt, sich mit den ersteren verbinden.

Lange Zeit hielt ich die Erzeugung von Traubensäure aus Weinsäure für unmöglich. Ich sagte mir nämlich: die Traubensäure ist eine Verbindung von Rechts- und Linksweinsäure. Das Problem der Umwandlung der Rechtsweinsäure in Traubensäure ist also dasselbe wie das der Umwandlung der Rechtsweinsäure in Linksweinsäure. Aber alles, was man mit der Rechtssäure vornimmt, nimmt man auch unter gleichen Umständen mit der Linksäure vor. Wenn also irgend eine Operation die Rechts- in Linksäure verwandelte, so würde dieselbe Operation die Links- in Rechtssäure überführen. Die Umwandlung scheint also unmöglich. Man kann höchstens zu einer unwirksamen Säure gelangen.

Glücklicherweise hat die Erfahrung diese theoretischen Deductionen als falsch erwiesen. Wie dem aber auch seyn möge, sie dienten mir als Führer, und wie wenig ich auch geneigt war nach der Umwandlung der Weinsäure in Traubensäure zu suchen, so sehr habe ich die Versuche vielfältigt, um zur unwirksamen Weinsäure zu gelangen. Nicht bloß, daß mir die Existenz derselben aus theoretischen Gründen wahrscheinlich schien, kannte ich auch den innigen Zusammenhang zwischen Weinsäure und Apfelsäure, und hatte früher sogar unwirksame Apfelsäure erhalten. Gerade beim Suchen nach der unwirksamen Weinsäure fand ich nun die Traubensäure. Allein sonderbarer- und sehr glücklicherweise lieferte mir dieselbe Operation auch sehr bedeutende Mengen von der unwirksamen Weinsäure selbst. Mit anderen Worten, ich erhielt zugleich mit der Traubensäure eine Weinsäure, die durchaus keine Wirkung auf das polarisirte Licht ausübte und, unter denselben Umständen wie die Traubensäure, niemals in Rechts- und Linksweinsäure zerlegbar war, eine ungemein sonderbare Säure, die vollkommen krystallisirt und Salze giebt, die an Schönheit ihrer Form weder den weinsäuren, noch den traubensäuren Salzen nachstehen. Ich habe vorhin gesagt,

dafs, wenn man das mehre Stunden auf 170° C. erhitzte weinsaure Cinchonin mit Wasser behandelt und darauf Chlorcalcium hinzugesetzt hat, die auf Kosten der Weinsäure gebildete Traubensäure sich als traubensaurer Kalk niederschlägt. Filtrirt man, um letzteren abzuscheiden, die Flüssigkeit sogleich, so setzt sich nach 24 Stunden eine neue Krystallisation ab, die unwirksamer weinsaurer Kalk ist, aus welchem man die unwirksame Weinsäure leicht darstellen kann.

Endlich habe ich gefunden, dafs in vorstehender Operation die unwirksame Weinsäure nur auf Kosten der schon gebildeten Traubensäure entsteht. Diefs geht daraus hervor, dafs, wenn man traubensaures Cinchonin einige Stunden in 170° C. erhält, ein bedeutender Theil sich in diese selbe unwirksame Weinsäure verwandelt.

Die Chemie findet sich also gegenwärtig im Besitz von vier Weinsäuren: Die Rechtssäure, die Linkssäure, die Verbindung beider oder die Traubensäure und die unwirksame Säure, die weder rechts, noch links ist, auch nicht aus einer Verbindung von rechts und links besteht. Diefs ist die gewöhnliche Weinsäure, die *entzwirnte* (*détordu*), wenn ich mich dieses Ausdrucks bedienen darf, der meine Ansicht roh (*grossièrement*) bezeichnet und vielleicht weiter als sie geht, denn man kann beim Studium dieser schwierigen Aufgaben nicht Vorsicht genug anwenden. Sicherlich ist diese Reihe von vier isomeren Weinsäuren ein Typus, dem sich in der Folge noch viele andere anreihen werden.

Man könnte indess fürchten, dafs bei den ferneren Anwendungen dieser neuen Resultate sich eine ernstliche Schwierigkeit erhöhe. Um nämlich von der Rechtssäure zur Linkssäure zu gelangen, mufs man durch die Verbindung beider, die Traubensäure, gehen, und diese dann zerfallen. Allein welchen Zerfällungsprocefs habe ich für die Traubensäure angewandt? Die Akademie wird sich dessen erinnern: Ich bilde das Doppelsalz von Natron und Ammoniak. Die entstehenden Krystalle sind zweierlei Art und

werden mechanisch nach dem Charakter ihrer hemiëdrischen Form gesondert. Hierin liegt nichts Allgemeines. Die Zerfällung bietet sich hier als ein Zufall dar. Es ist ohne Zweifel ein sehr sonderbares Phänomen, von dem man aber keine nähere Ursache sieht. Ueberdies ist es blofs ein einziges traubensaures Salz, welches dieser Zerfällung fähig ist; folglich würde man in einer anderen Reihe als die Weinsäure-Reihe eine neue Traubensäure erhalten, bei welcher man, sehr wahrscheinlich, auf die unübersteigliche Schwierigkeit, sie zu zerfällen, stofsen würde, und das Umgekehrte des Products, von dem man ausgegangen, um sie zu erhalten, würde unbekannt bleiben. Das war noch unlängst der Zustand der Aufgabe; allein neuerlich bin ich zu einem Verfahren der Zerfällung der Traubensäure gelangt, das nicht mehr manuell und mechanisch, sondern chemisch ist, auf ganz allgemeinen Thatsachen beruht.

In der der Akademie vor einem Jahre überreichten Arbeit habe ich nämlich gezeigt, dafs die absolute Identität der physischen und chemischen Eigenschaften der nicht sich deckenden rechten und linken Körper zu existiren aufhört, sobald man diese Producte mit wirksamen Körpern zusammenbringt. So sind die rechts- und linksweinsäuren Salze eines selben wirksamen organischen Alkalis ganz verschieden in ihren Krystallformen, ihrer Löslichkeit u. s. w.; es war also zu hoffen, dafs man diese Unähnlichkeit werde benutzen können, um die beiden die Traubensäure zusammensetzenden Weinsäuren zu isoliren. Diesen Dienst haben mir nach vielen fruchtlosen Versuchen mit verschiedenen Alkalien die beiden Basen Chinicin und Cinchonicin geleistet. Wenn man z. B. traubensaures Cinchonin bereitet, geschieht es bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit immer, dafs die erste Krystallisation zum gröfseren Theile aus linksweinsäurem Cinchonicin besteht. Das rechtsweinsäure Salz bleibt in der Mutterlauge. Ein ähnliches Resultat erhält man mit dem Chinicin, nur dafs hiebei das rechtsweinsäure Salz sich zuerst ausscheidet. Wenn man also in einem organischen Product eine binäre

Constitution analog wie die der Traubensäure vermuthet, so muß man dessen Zerfällung versuchen, dadurch, daß man es mit einem activen Product zusammenbringt, welches durch die nothwendige Unähnlichkeit der Eigenschaften der Verbindungen, welche es mit dem Componenten der complexen Gruppe zu bilden fähig ist, die Trennung dieser letzteren erlaubt.

XIII. *Notiz über die latente und specifische Wärme des Eises.*

Suum cuique.

Die latente Wärme des Eises ist der Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen, ihr numerischer Werth indeß ziemlich verschieden ausgefallen. So erhielt Black die Zahl 80, Wilcke 72, Laplace und Lavoisier 75. Die letztere Zahl galt lange für die richtigere, bis Regnault, so wie Provostaye und Desains sie als fehlerhaft bezeichneten und durch ihre Versuche 79,1 fanden. Indefs hat Person gezeigt, daß auch diese Zahl etwas zu klein ist, und der wahre Werth ≈ 80 gesetzt werden muß, wodurch wir also auf den zuerst von Black gefundenen zurückgekommen sind.

Es giebt indeß über die latente und specifische Wärme des Eises eine Untersuchung, welche ich niemals in physikalischen Schriften angeführt gefunden habe und doch verdient, der Vergessenheit entrissen zu werden, nämlich die von Joh. Gadolin in den *Nov. Act. Reg. Soc. Upsal. Vol. V.* Zwar können die einzelnen Versuche nicht mit den neueren an Genauigkeit wetteifern, aber dieß wird in bedeutendem Maasse ersetzt durch ihre große Anzahl, die nicht weniger als 184 beträgt, und überdies hat selbst die Beobachtungsweise eigene Vorzüge.