

XLVIII.

Isomorphismus zwischen isomeren Körpern,
von welchen die einen activ, die andern
inactiv auf das polarisirte Licht sind.

Von

L. Pasteur.

(*Compt. rend. 1856. t. XLII, (No. 26) p. 1259.*)

Im Folgenden werde ich eine auffallende Ausnahme beschreiben von dem von mir früher aufgestellten Gesetz der gegenseitigen Beziehungen zwischen Hemiedrie und Molekular - Drehungserscheinung. Ich habe bekanntlich früher*) bei Untersuchung der Krystallform der auf das polarisirte Licht activen Substanzen gefunden, dass alle diese Formen eine Dissymmetrie zeigen, welche ich mit dem Namen *nicht deckbare Hemiedrie* (*Hemiedrie non superposable*) bezeichnete, weil ihre Spiegelbilder sich nicht decken, so wie der Handschuh der rechten Hand nicht auf die linke passt.

Mit andern Worten, diese Formen haben keine symmetrische Anordnung. Alle weinsauren und äpfelsauren Salze, eine grosse Zahl anderer Produkte, der Rohrzucker, Milchzucker, das Tartramid, Asparagin etc. haben solche Formen. Da gewisse active Körper nicht diese Art der Hemiedrie zeigten, und da ich annahm, dass dies nur zufällig sei, so habe ich gesucht, durch Veränderung in den Bedingungen der Krystallisation die hemiedrischen Flächen hervorzubringen. In allen den Fällen, wo ich dies versuchte, fand ich verschiedene Umstände, welche diese nicht deckbare Hemiedrie hervorriefen.

Bisher scheint demnach das Gesetz der Beziehung zwischen Rotationerscheinung und Hemiedrie allgemein zu sein. Es fragt sich aber, ob sie nothwendig sei und

*) Dies. Journ. Bd. L, p. 88 und 119.

ob eine active Substanz homoëdrisch von Form und Structur sein kann. Das Umgekehrte ist möglich. Ein von Form und krystallinischer Structur hemiedrischer Körper kann demnach kein Molekular-Drehungsvermögen besitzen, wie dies bei Quarz, dem ameisensauren Strontian und dem chlorsauren Natron der Fall ist. Andererseits entsteht die Frage, ob es möglich ist, dass Rotationsvermögen existirt und dies nicht durch Form und krystallinische Structur angezeigt ist. Man begreift das Interesse, welches die Entdeckung ähnlicher Körper darbieten kann. Ich habe im activen Amylalkohol einen Körper von solchen Eigenschaften gefunden, er zeigt eine nicht deckbare Hemiedrie in seinen Verbindungen.

In einer frühern Abhandlung (dies. Journ. LXVII, 359) habe ich gezeigt, dass der Amylalkohol aus einer veränderlichen Mischung zweier isomerer Alkohole besteht, von denen der eine activ, der andere inactiv wie alle bekannten Alkohole ist. Die Aehnlichkeit beider zeigt sich auch in ihren Verbindungen.

Es giebt nur ein Mittel, um die Salze der beiden Alkohole von einander zu trennen, es ist dies die fractionirte Krystallisation des amylschwefelsauren Baryts; das löslichere Salz ist das active, es bleibt in der Mutterlauge zurück.

Der active Körper hat stets dieselbe Krystallform, wie der entsprechende inactive Körper, ohne dass die Hemiedrie die geringste Differenz hervorbrächte. Schon bei früheren Untersuchungen habe ich isomere, active und inactive Körper von derselben Krystallform getroffen, z. B. die zweifach-äpfelsauren Salze des Kalks und des Ammoniaks. Die activen zweifach-äpfelsauren Salze lassen sich aber erkennen an einer Gesammtheit von Flächen, welche am Krystall sich nach einer Seite neigen, während bei den inactiven Bimalaten diese Flächen regelmässig angeordnet sind. Mit einem Worte: die activen zeigen nicht deckbare Hemiedrie, die inactiven besitzen diese nicht und es ist dies ihre einzige Verschiedenheit.

Bei den amylschwefelsauren, activen und inactiven Salzen ist die Identität der Formen im Gegentheil eine

absolute, ein Umstand, der um so bemerkenswerther ist, als die Identität der Krystallformen sich nur bei Körpern gezeigt hatte, wo die molekulare Anordnung dieselbe war, d. h. bei den isomorphen Körpern. Hier ist die Atomenlagerung verschieden, aber die Form giebt dies nicht zu erkennen und diese Identität der Krystallformen und der chemischen Zusammensetzung fällt zusammen mit Differenzen der Löslichkeit bis zum Doppelten und Dreifachen.

Allein dem stellt sich Etwas entgegen. Ich habe selbst oben gesagt, dass die Hemiedrie bei activen Körpern nicht immer hervortrat, dass ich oft, um sie sichtbar zu machen, die Bedingungen ihrer Krystallisation verändern musste, um neue Flächen hervorzurufen, unter denen sich die hemiedrischen finden. Man könnte daher einwenden, dass wenn die Formen der Amylverbindungen mir keine geometrische Hemiedrie gezeigt haben, ihre krystallinische Structur dennoch die Dissymmetrie besitze, welche gewöhnlich durch die geometrische Hemiedrie angezeigt wird. Dem ist nicht so. Es scheint nämlich das Vorhandensein der hemiedrischen Structur in einem organischen Produkte, verbunden mit der Abwesenheit dieser Eigenschaft bei dem entsprechenden isomeren Produkte, Folge der Unmöglichkeit einer Vereinigung der einzelnen Moleküle dieser Körper in verschiedenen oder in allen Verhältnissen zu sein. Nehmen wir z. B. an, es sei activer und der damit isomere inactive zweifach-äpfelsaure Kalk in Lösung gemischt und es würden sich bei der Krystallisation ihre einzelnen Moleküle nach Art der Moleküle zweier isomorpher Körper vereinigen, so würde dies bewirken, dass die Hemiedrie der neuen Form die neue Structur anzeige, und zwar ihrem Werthe und ihrem Verhältnisse nach.

Man sieht a priori nicht ein, dass es eine nothwendige Unmöglichkeit ähnlicher Bedingungen bei der Krystallisation geben soll. Nichtsdestoweniger würde dies eine unerwartete Thatsache für den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse sein. Wie dem auch sei, es muss darüber der Versuch entscheiden. Ich habe daher versucht, active und inactive, isomere Körper von gleichen Krystallformen mit Ausnahme der von der Hemiedrie herrührenden Ver-

schiedenheit zusammen krystallisiren zu lassen, und habe gefunden, dass sie sich in allen Fällen von einander trennten, wie sich zwei nicht isomorphe Salze trennen, welche den Gesetzen ihrer Löslichkeit folgen. Man könnte in den meisten Fällen sagen, die activen und inactiven Körper stossen sich ab, wenn der eine sich absetzt, bleibt der andere gelöst. Nicht als ob er nicht krystallisiren könnte, denn wenn man die Mutterlauge abgiesst, so setzt sich der andere Körper, selbst wenn man nicht von Neuem verdampft, schnell ab und man erhält in kurzer Zeit eine reichliche Krystallisation.

Es kommt im Gegentheil vor, dass alle correspondirenden activen und inactiven Amylverbindungen dieselbe Zusammensetzung, gleiche Krystallform und absolutesten und entschiedensten Isomorphismus zeigen. Es gilt dies nicht nur von dem amylschwefelsauren Baryt, auch bei den Blei- und Strontiansalzen und dem activen und inactiven Amylaminalaun ist dies der Fall. Beiläufig sei erwähnt, dass ich diesen letzteren bei meinen Versuchen niemals als reguläre Oktaëder erhalten habe, wie dies irrthümlicherweise vor einigen Jahren angegeben worden ist.

Ich schliesse aus diesem absoluten Isomorphismus der activen und inactiven Amylderivate, dass die hemiedrische Structur in den activen Produkten nicht existirt. Allein dieser Beweis genügt noch nicht. Die hemiedrische Structur könnte unter gewissen Bedingungen vorhanden sein. Während die Form dieselbe bliebe, könnte die Structur sich im Verhältniss verändern zu den Mengen der beiden Körper, welche sich verbinden, und eine hemiedrische Fläche könnte durch eine veränderte Neigung gegen die übrigen und festen Flächen des Krystalls dieselbe anzeigen. Die Schwierigkeiten, welche das Studium der Krystallformen des amylschwefelsauren Baryts und des Amylaminalauns darbietet, deren Krystalle dünne Blättchen sind, bei welchen sich also mehrere Flächen der Untersuchung entziehen, machten es nothwendig, noch weiter zu gehen in den Beweisen für eine so unerwartete Erscheinung.

Ich habe versucht, die Hemiedrie gewaltsam hervorzubringen an dem Salze, das durch Vereinigung der activen und inactiven Amylverbindungen entsteht. Die Hemiedrie der Amylgruppe müsste, wenn sie existirt, sich ohne Zweifel in dem neuen Produkt zeigen, sei es nun thatsächlich, sei es, indem sie den Isomorphismus der beiden Amylgruppen verhindert. Die Erscheinung war nicht die vorausgesetzte.

Es ist mir gelungen, gut bestimmbare Krystalle von amylschwefelsaurem Cinchonin darzustellen, d. h. von einer activen Base, welche die Eigenschaft besitzt, wie die meisten activen Körper, die Hemiedrie der Form und Structur auch den daraus abgeleiteten Körpern zu ertheilen. Das active und das inactive amylschwefelsaure Cinchonin haben die gleiche Krystallform und haben auch den absoluten Isomorphismus anderer amylschwefelsaurer Salze mit inactiven Basen. Dennoch sind bei dieser sehr bezeichnenden Eigenthümlichkeit diese amylschwefelsauren Verbindungen immer hemiedrisch, ihre Hemiedrie, ausgedrückt durch dieselben Flächen, ist constant dieselbe, welches auch die Menge der zwei vereinigten Salze sei. Offenbar rührt hier die Hemiedrie allein vom Cinchonin her und die Amylgruppe trägt nicht zur hemiedrischen Structur aller dieser Krystalle bei.

Ich erwähne, dass ich das amylschwefelsaure Cinchonin in Krystallen erhalten habe, welche durch ihre Durchsichtigkeit, Regelmässigkeit und Grösse ausgezeichnet sind, eine etwaige Täuschung bei Aufstellung obiger Thatsachen also nicht wohl obgewaltet haben kann.

Wie also von jeder unsymmetrischen Anordnung ihrer Moleküle gänzlich freie Körper, wie der Quarz, der ameisensaure Strontian, das chlorsaure Natron krystallinische Structur und hemiedrische Form annehmen können, so können umgekehrt Körper weder Structur noch hemiedrische Form zeigen, und doch aus unsymmetrischen Molekülgruppen zusammengesetzt sein. In obigen Verbindungen stellen wir uns die Moleküle von Kieselerde, ameisensaurem oder chlorsaurem Salz im Augenblicke ihrer Krystallisation nach dissymmetrischer Anordnung gruppirt vor. Das Ge-

bäude, d. h. der Krystall ist dann selbst dissymmetrisch, die zu seinem Bau verwendeten Materialien aber sind dies nicht. Der Beweis dafür liegt darin, dass in der Lösung, wenn der Krystall nicht mehr vorhanden ist, jede Dissymmetrie verschwindet und dass durch Umkrystallisation der Krystalle von ameisensaurem oder chlorsaurem Salze, welche ausschliesslich rechts oder links drehen, zwei Arten, nämlich rechts und links drehende Krystalle erhalten werden.

Eben so und umgekehrt werden die Chemiker und Physiker ohne Zweifel in dem beschriebenen neuen Körper dissymmetrische Moleküle sehen (das Drehungsvermögen ihrer Lösung beweist dies), welche sich im Augenblick ihrer Krystallisation nach secundären Gruppen zusammenhäufen. Dieselben ordnen sich nach den Gesetzen der homöedrischen Structur in der Weise, dass die Form und Structur des Krystalls durchaus keine dissymmetrische Anordnung mehr zeigt. So könnte man z. B. einen Würfel oder jede andere homöedrische Gestalt aus unregelmässigen Tetraëdern zusammensetzen. Hat man aber den Bau durch Auflösen zerstört, so zeigen die Materialien, welche ihn bilden, ihre individuelle Dissymmetrie in ihrer optischen Wirkung auf das polarisirte Licht.

XLIX.

Wärmeentwicklung bei den Molekularveränderungen des Schwefels und Quecksilberjodids.

Die Beobachtungen Regnault's über die bei der Umänderung des weichen Schwefels auftretende Wärmeentwicklung hat Rud. Weber (Pogg. Ann. C, 127) auch an dem nach längerer Zeit erhärteten γ Schwefel bestätigt gefunden, inzwischen ist die entwickelte Temperatur eine geringere, als bei dem noch weichen Schwefel. Bei der Erwärmung im Wasserbad wird der erwähnte Schwefel