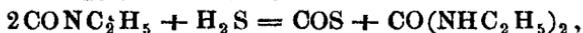


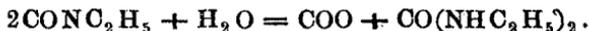
Gas wurde nach beendigter Einwirkung so lange mit etwas angesäuertem Bleiacetat geschüttelt, bis es beim Durchleiten durch eine Lösung dieses Salzes keine Bräunung mehr erzeugte. Der Rückstand, der mehrere 100 Cc. betrug, war größtentheils Kohlenoxysulfid; er gab in Barytwasser geleitet einen Niederschlag von kohlensaurem Baryt, während die davon filtrirte Lösung mit Nitroprussidnatrium die charakteristische violette Färbung der Schwefelverbindungen zeigte.

Die Untersuchung der krystallinischen Verbindung ergab, daß sie Diäthylharnstoff war. Löslichkeit und Krystallform stimmten mit den Wurtz'schen Angaben überein. Der Schmelzpunkt des aus Wasser krystallisirten Körpers wurde zu $110,5^0$ gefunden, während Wurtz $112,5^0$ angiebt.

Hiernach läßt sich die Reaction formuliren:



während die von Wurtz beobachtete Zersetzung durch Wasser geschrieben werden kann:



8. C. Rammelsberg: Ueber die Beziehungen zwischen der Circularpolarisation, der Krystallform und der Molekular construction der Körper.

Schneidet man aus einem optisch-einaxigen Krystall eine Platte senkrecht zur Hauptaxe, so zeigt sie im polarisirten Licht ein System von farbigen Ringen, durchschnitten von einem schwarzen Kreuz. So verhalten sich die viergliedrigen und sechsgliedrigen Krystalle. Wählt man aber eine Platte aus Bergkrystall (d. h. vom optisch-einaxigen sechsgliedrigen Quarz), so tritt die Erscheinung zwar ein, jedoch der mittlere Raum bleibt weiß. Dreht man nun die analysirende Vorrichtung (Nicol, Turmalinplatten) nach rechts, so erscheint ein Farbenwechsel von Roth durch Gelb und Blau in Violet bei manchem Bergkrystall, während andere Platten dieselbe Reihenfolge der Farben durch eine Drehung nach links ergeben. Jene heißen rechts-, diese linksdrehende. Die Erscheinung selbst heißt Circularpolarisation. Sie wurde von Biot und Fresnel begründet.

Die Circularpolarisation zeigen nicht blos krystallisirte Körper, sie kommt auch Flüssigkeiten zu, und die Auflösungen der Zuckerarten, die Terpentinöle und viele andere flüssige organische Verbindungen zeigen sie.

Der optische Gegensatz des rechts und links steht aber mit der molekularen Natur der Körper in einem directen Zusammenhange.

Herschel hat zuerst diesen Zusammenhang des Drehungsvermögens mit der Krystallform nachgewiesen, und zwar zunächst beim Quarz, dessen Krystalle zwar gewöhnlich sehr einfach sind, der

aber auch nicht selten gewisse Flächen zeigt, deren Zahl und Lage andeuten, daß sie Hälften oder Viertel von Vollflächern sind. Dahin gehören die Rhombenflächen und die Trapezflächen, und namentlich diese letzteren geben den Quarzkrystallen ein eigenthümliches Ansehen, indem sie entweder der rechten oder der linken Seite einer Prismenfläche zugeneigt sind, und deshalb rechte oder linke Trapezflächen heißen.

Nun sind Quarzkrystalle mit rechten Trapezflächen optisch rechtsdrehend und umgekehrt, während aber der optische Gegensatz in der Quarzmasse stets vorhanden ist, kann sein äußerliches Merkmal, jene Flächen nämlich, fehlen.

Die Trapezflächen sind Viertel gewisser Vollflächner, welche man Sechskantner nennt, und heißen Trapezoeder (trigonale Trapezoeder). Jeder Sechskantner liefert ihrer vier, aber die beiden, welche ein rechter und ein linker Quarzkrystall in Combination mit den sonstigen Flächen trägt, stehen zu einander in dem Gegensatze von Links und Rechts, wie dieser Begriff ursprünglich an den Organen des Pflanzen-, Thier- und Menschenkörpers sich darstellt. Es giebt also auch linke und rechte Krystallformen, die in jeder Hinsicht gleich und ähnlich, aber nicht congruent sind, bei welchen der eine als Spiegelbild (nicht als Ebenbild) des anderen erscheint.

In neuerer Zeit hat Des Cloizeaux gefunden, daß auch der Zinnober Circularpolarisation zeigt, und zwar ein 15 bis 17mal stärkeres Drehungsvermögen als der Quarz besitzt. Die schönen durchsichtigen Krystalle des Zinnobers, theils rechts-, theils linksdrehend, gehören wie der Quarz dem sechsgliedrigen System an. Bisher ist man aber noch nicht so glücklich gewesen, Flächen von Trapezoedern daran zu entdecken.

Unter den künstlichen Verbindungen, welche im sechsgliedrigen System krystallisiren, war bisher bloß das unterschwefelsaure Blei durch seine Circularpolarisation bekannt. Ich kann nun demselben ein zweites Salz hinzufügen, nämlich das normale überjodsaure Natron mit 3 Mol. Wasser, dessen merkwürdige Krystallform ich schon vor langer Zeit beschrieben habe *). Hr. Hüttenmeister Ulrich in Ocker, dem ich einige Krystalle zur optischen Untersuchung mittheilte, fand, daß sie die Polarisationsebene drehen, und hat sowohl rechts- als linksdrehende Krystalle nachweisen können. Es sind Combinationen dreier Rhomboeder, des zweiten Prismas und der Endfläche, jedoch mit der Eigenthümlichkeit, daß die sehr ausgedehnte Endfläche immer nur an dem oberen (freien) Ende auftritt, wogegen hier das stumpfste jener Rhomboeder fehlt. Das Natronperjodat ist also hemimorph gleich dem Turmalin. Aber das Interesse

*) S. meine Krystallogr. Chemie. S. 148.

an diesem Salze wird dadurch wesentlich erhöht, daß an ihm trigonale Trapezoeder, wie am Quarz vorkommen. Ich habe auf ihre Gegenwart schon früher hingedeutet, aber Hr. Dr. Groth hat erst ganz kürzlich ihre Werthe zu bestimmen vermocht, worüber wir specielle Mittheilungen von ihm erwarten dürfen.

Die übrigen optisch einaxigen Substanzen gehören zum viergliedrigen System, und hier ist bis jetzt nur eine circularpolarisirende bekannt, das wasserhaltige Strychninsulfat, dessen Form ich beschrieben habe*), und an welchem Bouchardat und Des Cloizeaux das Rotationsvermögen (links) nachgewiesen haben. Die Formen seiner Krystalle bieten jedoch weder Hemiedrie noch Tetartoedrie dar.

Auch im regulären Krystallsystem finden sich Körper, die in fester Form optisch aktiv, d. h. circularpolarisirend sind, und es ist diese Entdeckung auf Grund einer krystallographischen Anomalie gemacht worden. Vor mehreren Jahren machte ich die Beobachtung, daß am chlorsauren Natron, dessen herrschende Form der Würfel ist, gleichzeitig das Tetraeder und das Pyritoeder vorkommen. Dies widersprach der bisherigen Anschauung, wonach ein Körper nicht gleichzeitig zwei verschiedenen Gesetzen der Hemiedrie unterliegen kann, jene beiden Formen aber gerade die Typen der beiden im regulären System herrschenden Gesetze der Hemiedrie sind.

Inzwischen wies Marbach nach, daß die Krystalle des chlorsauren Natrons Circularpolarisation haben, theils rechts, theils links drehen.

Die beiden Tetraeder, die Hälftflächner des Oktaeders, die beiden Pentagondodekaeder, die Hälftflächner eines jeden Pyramidenwürfels, tragen durchaus nicht den Gegensatz von rechts und links in sich; es sind congruente Formen; jede geht durch Drehung um 90° in die andere über. Und so verhält es sich auch mit den übrigen bekannten Hälftflächnern des regulären Systems. Wenn man also von einem rechten und linken Tetraeder, einem rechten und linken Pentagondodekaeder spricht, so ist dies conventionell, und hat nur in Combinationen jener Hälftflächner einen Sinn, denn an und für sich bieten sie keinen Unterschied, wie etwa ein linkes und ein rechtes Trapezoeder dar.

Nun hat Marbach darauf aufmerksam gemacht, daß die Combination des Tetraeders und eines Pentagondodekaeders (überhaupt eines tetraedrischen und eines pyritoedrischen Hälftflächners) den Gegensatz von links und rechts erlangt, so zwar, daß das rechte Pentagondodekaeder**) mit dem linken Tetraeder***) oder umgekehrt

*) A. a. O. S. 380.

**) Als rechtes gilt dasjenige, dessen obere Haupt- oder Grundkante dem Beobachter parallel läuft.

***) Welches die vordere obere linke Oktaederfläche hat.

das linke mit dem rechten sich wirklich links verhalten gegenüber der Combination der beiden rechten oder aber der beiden linken Hälftflächner. Das Spiegelbild der einen ist die andere.

Die optische Drehung erfolgt im Sinne des hier genommenen Links und Rechts.

Am bromsauren Natron, welches beide Tetraeder, den Würfel, das Granatoeder und auch das Pyritoeder zeigt, ist das optische Verhalten dasselbe.

Am Natriumsulfantimoniat (dem Schlippe'schen Salz) habe ich an den Ecken der oft sehr großen Tetraeder gleichfalls längst schon das gewöhnliche Pentagondodekaeder beobachtet. Marbach, welcher dies bestätigte, wies auch hier rechts- und linksdrehende Krystalle nach.

Naumann hält den Satz aufrecht, daß eine Substanz nur einem Gesetze der Hemiedrie folgen könne; er erklärt es für unstatthaft, daß Vollflächner und Hälftflächner sich combiniren, und erblickt am chloresauren Natron etc. eine Tetartoedrie, welche aber nur bei den Achtundvierzigflächnern eigene Formen hervorbringt, die (tetraedrische Pentagondodekaeder genannt) hier allerdings den Gegensatz von links und rechts zeigen, den Naumann als Enantiomorphie bezeichnet. Die Circularpolarisation ist also nach ihm hier wie beim Quarz an Tetartoedrie gebunden; und Tetraeder und Pentagondodekaeder jener regulären Salze sind nicht Hälft-, sondern Viertelflächner, die lediglich das Ansehen, nicht aber die Bedeutung von Hälftflächnern haben.

Wir haben hier Körper zusammengestellt, deren Krystalle wegen Hemiedrie oder Tetartoedrie sich wie rechts und links verhalten, und die diesen Gegensatz gleichzeitig in ihrer Wirkung auf das polarisirte Licht offenbaren. Wie verhalten sich diese Körper gegen das Licht, wenn ihr Krystallbau vernichtet ist, wenn sie geschmolzen oder aufgelöst werden?

Geschmolzener Quarz ist amorph, einfachbrechend. Die Auflösungen des chlor- und bromsauren Natrons, des Schlippe'schen Salzes sind optisch inaktiv, die des überjodsauren Natrons bedarf noch der Untersuchung, bloß das schwefelsaure Strychnin giebt auch eine aktive (linksdrehende) Auflösung. Wir wollen daraus weiterhin die Schlüsse auf die molekulare Bildung dieser Körper ziehen.

Nachdem Kestner die Traubensäure entdeckt hatte, zeigte Gay-Lussac die Isomerie der weinsauren und traubensauren Salze. Mitscherlich erklärte: weinsaures Kali-Natron (Seignettesalz) und traubensaures Kali-Natron und ebenso die Doppelsalze beider Säuren mit Ammoniak und Natron haben resp. gleiche Zusammensetzung, gleiche Krystallform, gleiche Doppelbrechung d. h. denselben Winkel der optischen Axen. Nur ein einziger Unterschied liefs sich nach-

weisen: die Auflösung der weinsauren Salze zeigt Circularpolarisation, die der traubensauren ist optisch inaktiv.

Was bedingt denn nun die Verschiedenheit dieser Körper, die doch in ihren Reaktionen so evident ist?

Die Antwort hierauf gab ein junger Forscher, Pasteur, und seine Entdeckung hat seinen Namen alsbald mit wohlverdientem Ruhm umgeben. G. Rose hat *) noch kürzlich sehr treffend nachgewiesen, wie es kam, daß Mitscherlich sich eine Entdeckung entgehen liefs, welche dem alten Biot, nachdem Pasteur ihm die Erscheinung gezeigt, zu dem Ausruf veranlafste: „Mon enfant, j'ai tant aimé les sciences dans ma vie, que cela me fait battre le coeur!“

Nun, wir wissen, Pasteur fand an den Krystallen jener Salze die hemiedrischen Flächen auf; er fand, daß die Auflösung der traubensauren Doppelsalze links- und rechts-hemiedrische Krystalle giebt; daß jede Art, für sich aufgelöst, ein linkes oder rechtes Drehungsvermögen zeigt, daß die gewöhnlichen weinsauren Salze identisch sind mit den linkshemiedrischen und rechtsdrehenden aus der Traubensäure, er stellte die krystallographisch und optisch entgegengesetzten Säuren dar, deren molekulare Combination die Traubensäure ist. In der That ein neues Gebiet von größtem Interesse.

Die beiden Tetraeder, in welche das reguläre oder ein Quadratoktaeder zerfällt, sind congruent; aber die beiden Tetraeder eines Rhombenoktaeders sind enantiomorph. Solche Rhombentetraeder finden sich nun an den Salzen beider Säuren, aber sie sind untergeordnet und fehlen oft, gerade wie die Trapezflächen am Quarz. Wenn sie aber vorkommen, so findet sich das linke an den optisch rechtsdrehenden (gewöhnlichen weinsauren) Salzen und umgekehrt, so daß hier die krystallographische und optische Bezeichnung die entgegengesetzten sind*).

Die Auflösungen der beiden Weinsäuren und die ihrer Salze haben ein Drehungsvermögen, aber den Krystallen selbst fehlt daselbe gänzlich. Ebenso verhalten sich die Salze der gewöhnlichen Aepfelsäure, der Rohrzucker, der Kampher, das Asparagin und wahrscheinlich noch viele andere krystallisirte organische Verbindungen.

Circularpolarisation beobachten wir also an Krystallen und an amorphen oder flüssigen Körpern (Auflösungen), und zwar haben wir:

- 1) Körper, welche nur in Krystallen, nicht im geschmolzenen oder aufgelösten Zustande optisch aktiv sind: Quarz, chloresaures und bromsaures Natron, Schlippe'sches Salz;
- 2) Körper, welche nur in amorpher oder flüssiger Form optisch aktiv sind, krystallisirt aber nicht: die beiden Weinsäuren und

*) Über die Entdeckung der Isomorphie. Zeitschr. d. d. geol. Ges. 20, 621.

*) Pasteur stellt die Krystalle abnorm, und nennt demnach das linke Tetraeder ein rechtes u. s. w. Vgl. meine Abhandlung in Pogg. Ann. 96, 28.

ihre Salze, die äpfelsauren Salze, Asparagin, Zuckerarten, Kampher.

3) Körper, welche in beiden Zuständen aktiv sind: Schwefelsaures Strychnin.

In allen diesen Fällen sind die Krystalle enantiomorph, d. h. in Folge einer Hemiedrie oder Tetartoedrie rechte oder linke, nicht congruente Formen.

Wir dürfen hieraus schließen:

Die Krystallmoleküle sind nicht identisch mit den Molekülen der Körper selbst. Ein Krystallmolekül ist eine Gruppe von Molekülen.

Bei den Körpern, die in krystallisirter Form den Gegensatz von rechts und links zeigen, sind die Krystallmoleküle in entgegengesetztem Sinne aneinander gereiht (entsprechend einer linken oder rechten Spirale, Schraube, Wendeltreppe, Schneckenschale, Blattstellung).

Bei den Körpern der ersten Art fehlt den einzelnen Molekülen dieser Gegensatz.

Bei denen der dritten Art kommt er auch ihnen zu; die einzelnen Mol. des Krystallmoleküls sind selbst im einen oder anderen Sinn angeordnet.

Bei denen der zweiten Art sind die Mol. eines Krystallmoleküls im entgegengesetzten Sinn wie diese letzteren angeordnet; die Wirkung beider hebt sich im Krystall auf; wird er zerstört, so tritt die der Einzelmoleküle hervor.

Es ist gewiss von großer Bedeutung, daß die näheren organischen Verbindungen des Thier- und Pflanzenorganismus in ihrem amorphen oder im aufgelösten Zustande ein bestimmtes Drehungsvermögen haben. Cellulose, Stärke, Gummi, Zucker, Pflanzensäuren und Pflanzenbasen, die Albuminkörper und manche andere gehören hierher. Ihre Moleküle verhalten sich wie die der krystallisirten Körper der zweiten und dritten Art. Und sollten nicht auch inaktive Verbindungen vorkommen, welche gleich der Traubensäure aus Molekülen entgegengesetzter Art in einer solchen Verknüpfung bestehen, daß die entgegengesetzte Wirkung sich aufhebt?

Pasteur hat gezeigt, daß neben der Rechts- und Linksweinsäure noch eine auch in Lösung optisch inaktive Weinsäure existirt, welche dennoch keine Traubensäure ist. Ihr molekularer Bau muß also ein ganz anderer sein. Neben der aktiven Aepfelsäure und Asparaginsäure giebt es eine Aepfel- und Asparaginsäure, deren Lösungen kein Drehungsvermögen besitzen, und dasselbe ist vom Amylalkohol nachgewiesen. Aus linksdrehendem Amylalkohol geht eine rechtsdrehende Valeriansäure hervor, während auch eine inaktive existirt (Würtz). Läßt man eine Auflösung von traubensaurem Kalk mit Proteinstoffen gähren, so wird sie linksdrehend, und liefert Krystalle von linksweinsaurem Kalk; die Gährung scheint den rechtsweinsauren

zu zerstören. Eine Auflösung von rechtsweinsaurem Kalk in Chlorwasserstoffsäure dreht links, und umgekehrt (Pasteur).

Es ist das Ganze ein wichtiges Gebiet, in welchem reicher Stoff zu Versuchen liegt.

Correspondenzen.

9. Ch. Friedel, d. d. Paris, den 23. Januar 1869.

Die Sitzung der „Société chimique“ vom 15. laufenden Monats ist fast vollständig von Wahlen, durch welche Hrn. Pasteur die Präsidentschaft übertragen wurde, ausgefüllt worden. Die Gesellschaft hat durch diese Wahl dem hervorragenden Chemiker, dessen Gesundheit in Folge ununterbrochener Arbeiten sehr gelitten hat, ein Zeugniß ihrer Sympathie geben und gleichzeitig die Hoffnung ausdrücken wollen, ihn bald wieder hergestellt zu sehen.

Das Ende der Sitzung wurde durch eine ausgedehnte Mittheilung des Hrn. Tollens über Allylalkohol ausgefüllt, welchen er in Gemeinschaft mit Hrn. Henninger erhalten hat, indem er das Product der Einwirkung von Oxalsäure auf Glycerin zu ordnen und verständlich zu machen suchte. Hr. Tollens hat mir gütigst einen Auszug seiner Arbeit zugestellt, welchen ich Ihnen übersende.

Hr. Silva hat die Gesellschaft über die ersten Resultate einer Arbeit, die Einwirkung des Broms auf Pyrotraubensäure, die er zusammen mit Hrn. de Clermont gemacht hat, unterhalten. Ich übersende Ihnen gleichfalls eine Abhandlung über diesen Gegenstand.

Endlich hat Hr. Cloëz im Namen des Hrn. Vigier einige Details über die Darstellung der Jodwasserstoffsäure gegeben, und hat empfohlen, eine verhältnißmäßige größere Menge Jod, als man gewöhnlich thut, anzuwenden, damit die Bildung von phosphoriger Säure, und in Folge deren die von Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff, welcher die Entwicklungsröhren verstopft und so gefährliche Explosionen verursachen kann, vermieden werde.

Hr. Debray und Hr. Friedel haben beobachtet, daß diese Gefahr nicht zu befürchten ist, wenn man bei niederer Temperatur arbeitet, was jeder anderen Methode vorzuziehen ist.

In der Sitzung der „Académie des sciences“ vom 18. c. hat Hr. Dumas eine sehr interessante Arbeit des Hrn. Graham, über die Legirung des Palladiums und Wasserstoff überreicht. Legirung scheint die richtige Bezeichnung zu sein, denn Hr. Graham hat sich vorgesetzt, daraus die metallische Natur des Wasserstoffs hervorgehen zu lassen. In der That, die Zahl der Chemiker, welche im Betreff dieses Zweifel hegen, dürfte nicht sehr beträchtlich sein. Indem Herr