

Pasteur als Krystallograph.

Vortrag

gehalten

in der Monatsversammlung des deutschen naturw.-medizin. Vereines für Böhmen „LOTOS“ am 25. October 1895

von

Prof. F. BECKE.

(4 Figuren im Text.)

Als vor wenigen Wochen die Nachricht von dem Hinscheiden des bedeutenden französischen Gelehrten sich verbreitete und Tagesblätter wie wissenschaftliche Zeitschriften Nekrologe brachten, waren es vor Allem die epochemachenden Forschungen und Entdeckungen Pasteur's auf dem Gebiete der kleinsten Lebewesen aus der zweiten Hälfte seines Lebens, welche zur Erörterung kamen; und das ist leicht begreiflich: handelt es sich doch hiebei um ein Erfahrungsgebiet, welches bereits jetzt einen fundamentalen Umsturz unserer Ansichten über Krankheitsursachen bewirkt hat, und welches immer mehr und mehr darauf ausgeht, auch eine rationelle Bekämpfung der Krankheiten zu begründen, also um ein Gebiet, für welches naturgemäss jeder Einzelne sowie die Gesamtheit das lebhafteste Interesse bekundet.

Verhältnismässig selten fand sich dagegen ein Hinweis, dass wir Pasteur auch auf dem Gebiete der Krystallkunde die Feststellung hochbedeutsamer Thatsachen verdanken, in denen sich ein bestimmter gesetzmässiger Zusammenhang zwischen den geometrischen Eigenschaften der Krystallform und gewissen physikalischen Eigenthümlichkeiten bei einer Reihe von Substanzen offenbart.

Diese wichtigen Entdeckungen Pasteur's betreffen den Zusammenhang der Drehung der Polarisationsebene des polarisirten Lichtes in den Lösungen gewisser Substanzen mit dem Auftreten bestimmter Arten von Hemiëdrien (hémiédrie non superposable)

ihrer Krystalle. Pasteur hat über diesen Zusammenhang in zwei vortrefflichen Vorträgen vor der Pariser chemischen Gesellschaft zu Anfang des Jahres 1860 berichtet.¹⁾

Um das Verdienst Pasteur's zu würdigen, müssen wir uns in die Zeit der fünfziger Jahre zurückversetzen.

Arago hatte zu Anfang dieses Jahrhunderts die Entdeckung gemacht, dass ein Strahl polarisirten Lichtes, welcher eine Platte von Quarz durchsetzt, die senkrecht zur Axe geschliffen worden, seine Polarisationsrichtung ändert. Biot hat dann die Gesetze dieser Erscheinungen festgestellt: Die Ablenkung der Polarisationssebene erfolgt nur bei Strahlen, die den Quarz parallel oder unter kleinem Winkel mit der Hauptaxe durchsetzen; sie ist proportional der Dicke der Quarzplatte und hängt in bestimmter Weise von der Farbe des angewandten Lichtes ab, ist somit für violettes Licht nach einem bestimmten Gesetze grösser als für rothes.

Biot hatte ferner festgestellt, dass sich die aus verschiedenen Quarzkrystallen hergestellten Platten verschieden verhielten, indem bei einer Art von Platten eine Ablenkung der Polarisationssebene nach rechts (im Sinne des Uhrzeigers), bei der anderen Art von Platten genau im selben Ausmass und nach denselben Gesetzen nach links erfolgte.

Von ausserordentlicher Wichtigkeit war aber die weitere Entdeckung Biot's, dass eine Menge natürlicher organischer Substanzen (Terpentinöl, Lösungen von Zucker, von Kampfer, von Weinsäure und ihren Salzen etc.) in ähnlicher Weise die Ebene eines hindurchgeschickten polarisirten Lichtstrahles drehen, wie ein Quarzkrystall in der Richtung seiner Hauptaxe.

Dabei entgingen Biot nicht die Unterschiede in der Erscheinung beim Quarz einerseits, den genannten organischen Substanzen andererseits. Der Quarz bewirkt die Drehung der Polarisationssebene nur bei Lichtstrahlen, die ihn in der Richtung seiner Axe durchsetzen, und in Richtungen, die dieser sehr nahe kommen; die Erscheinung verschwindet vollständig, sobald

¹⁾ Diese Vorträge sind durch die deutsche Uebersetzung in Ostwald's Classikern der exacten Wissenschaften Nr. 28 jetzt leicht zugänglich: Ueber die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen von L. Pasteur. 2 Vorträge, gehalten am 20. Januar und 3. Februar 1860 in der société chimique zu Paris. Uebersetzt und herausgegeben von M. und A. Ladenburg. — Leipzig W. Engelmann 1891.

der Quarz geschmolzen oder überhaupt die Krystalstructure zerstört wurde. Die Drehung zeigt sich nicht bei der amorphen Kieselsäure.

Die organischen Substanzen müssen in Form einer Flüssigkeit untersucht werden; die Drehung ist ganz unabhängig von der Richtung des Lichtstrahls und zeigt sich nicht in den Krystallen der betreffenden Substanz, wohl aber in der geschmolzenen amorphen Modification, z. B. beim Zucker.

Schon Biot schloss hieraus, dass die Ursache der Drehung der Polarisationssebene beim Quarz im Krystalbau, bei den angeführten organischen Substanzen in der Beschaffenheit der kleinsten Theilchen, der Molekel, der Substanz selbst liege.

War durch diese Erfahrungen die physikalische Seite der Pasteur'schen Entdeckung vorbereitet, so war andererseits die krystallographische Forschung zur Feststellung jener Formgesetze vorgedrungen, welche Pasteur in seinen Arbeiten als „hémiedrie non superposable“ bezeichnet, und die wir heutzutage mit dem Ausdruck „Enantiomorphie“ belegen.

An Quarzkrystallen kann man die Gesetze dieser Formen leicht darstellen. Der Quarz erscheint zumeist in sehr einfachen Krystallen, die wie die Combination eines hexagonalen Prismas mit einer hexagonalen Pyramide aussehen. Bei genauerer Untersuchung zeigen sich indessen die Flächen der letzteren nur abwechselnd gleich: es liegt die Combination zweier Rhomboëder, eines positiven (p) und eines negativen (z) von gleicher Länge der Hauptaxe vor. An den vollkommenen, durchsichtigen Quarzkrystallen (Bergkrystall) finden sich öfter noch andere Flächen, so namentlich sechs rhombenförmig gestaltete Flächen (s), ferner trapezförmige Flächen x , welche bereits Hauy beobachtete und als Plagiëder bezeichnete.

Die letzteren lassen nun eine charakteristische Vertheilung erkennen: entweder liegen sie an dem richtig aufgestellten Quarzkrystall vorne zur Rechten der positiven Rhomboëderfläche (vergl. Fig. 2) oder sie liegen zur Linken (vergl. Fig. 1). Die beiden Formen, welche so entstehen, lassen sich durch keinerlei

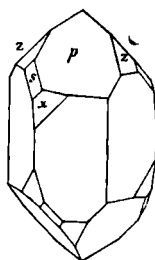


Fig. 1.

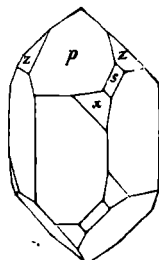


Fig. 2.

Drehung zur Deckung bringen, wohl aber sind sie symmetrisch zu einander, so dass man sie leicht in solche Stellungen bringen kann, dass die eine als das Spiegelbild der anderen erscheint. Die beiden Formen der Quarzkrystalle unterscheiden sich so von einander, wie die rechte und die linke Hand, und die Krystallographen unterscheiden darnach Rechtsquarze und Linksquarze. Beide Arten kommen nebeneinander oft auf derselben Druse vor, ja es sind Quarzkrystalle bekannt, welche als eine gesetzmässige Verwachsung eines rechten und eines linken Krystalles aufgefasst werden müssen.

Solche Formen nun, welche sich verhalten wie die beiden Quarzkrystalle, welche spiegelbildlich gleich aber nicht deckbar gleich sind, kommen in allen Krystalssystemen vor; sie entbehren, für sich betrachtet, stets der Symmetrie-Ebenen und des Symmetrie-Centrums und überhaupt solcher Flächen, welche einander spiegelbildlich gleichen; sie werden als enantiomorphe Formen bezeichnet.

Dem englischen Physiker Herschell gelang nun wenige Jahre nach Biot's Erforschung der Drehung der Polarisations-ebene im Quarz der interessante Nachweis, dass alle krystallographischen Rechtsquarze die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts drehen, die Linksquarze nach links. Hiedurch war das erstemal ein Zusammenhang zwischen der physikalischen Erscheinung der Drehung der Polarisations-ebene und der krystallographischen Erscheinung der Enantiomorphie nachgewiesen.

So standen die Dinge, als Pasteur seine Untersuchungen über die weinsauren Salze begann. Interessant ist es, wie er zu dieser Untersuchung kam. Er erzählt es selbst in dem citirten Vortrage: „Als ich anfang, mich mit eigenen Arbeiten zu befassen, beschäftigte ich mich eingehend mit dem Studium der Krystalle, in der Voraussetzung, dass ich daraus für meine chemischen Untersuchungen Nutzen ziehen würde. Das einfachste Mittel hierzu erschien mir, eine etwas ausführliche Arbeit über Krystallformen meinen Studien zu Grunde zu legen, alle Messungen zu wiederholen und meine Bestimmungen mit denen des Originals zu vergleichen. Im Jahre 1841 hatte de la Provostaye, dessen Gewissenhaftigkeit allbekannt ist, eine schöne Arbeit über die Krystallformen der Weinsäure, der Paraweinsäure und deren Salze veröffentlicht. Ich nahm diese Arbeit vor.“ Es liegt für einen Krystallographen ein Moment der Befriedigung darin, von einem

Manne, der in den medicinischen Wissenschaften einen so hohen Rang einnimmt, auf diese Art den hohen propaedeutischen Werth krystallographischer Studien anerkannt zu sehen, besonders zu einer Zeit, wo die Bedeutung aller solcher naturwissenschaftlichen Vorstudien für den zukünftigen Mediciner vielfach in Frage gestellt wird.

Bei der Wiederholung der Arbeiten Provostaye's gelangte Pasteur zu zwei wichtigen Thatsachen. Die erste besteht in der grossen Formähnlichkeit aller untersuchten Salze der Weinsäure, einer Formähnlichkeit, welche so gross ist, dass es Pasteur möglich war, alle untersuchten weinsauren Salze übereinstimmend aufzustellen. Pasteur drückt sich hierüber folgendermassen aus „Angenommen, a, b, c seien die Axen der Krystallform eines weinsauren Salzes; α, β, γ die Winkel der Krystallaxen. Diese Winkel sind gewöhnlich rechte, oder ein wenig geneigt. Ausserdem ist das Verhältniss zweier Axen, z. B. von a zu b bei allen verschiedenen Tartraten ungefähr dasselbe, c allein weicht deutlich davon ab. Offenbar ist es eine Abart von Isomorphismus, welche sich bei allen Tartraten findet. Man könnte sagen, die Weinsäuregruppe überwiege und drücke ein gemeinsames Siegel diesen verschiedenen Formen auf, trotz der Verschiedenheit der anderen, die Zusammensetzung bedingenden Elemente.“

Man kann kaum klarer jene Anschauung aussprechen, welche in späterer Zeit von Groth unter dem Namen Morphotropie in die krystallographische Betrachtung eingeführt worden ist. Pasteur erweist sich in dieser Bemerkung allein als ein Krystallograph von weitschauendem Blick.¹⁾

Die zweite wichtige Beobachtung Pasteurs war nun, dass alle Tartrate in enantiomorphen Formen krystallisiren, und zwar in enantiomorphen Gestalten derselben Art, wofern sie nach Massgabe ihrer allgemeinen Formähnlichkeit übereinstimmend aufgestellt werden.

Danach durfte Pasteur annehmen, dass zwischen der Drehung der Polarisationssebene und der Enantiomorphie der Krystallform eine Wechselbeziehung bestehe, welche Annahme noch weiter dadurch gestützt wurde, dass die mit den weinsauren Salzen

¹⁾ Auch die erste Feststellung des Begriffes einer Grenzform (einer Form, welche in den Winkeln einer höher symmetrischen nahe kommt, ohne sie zu erreichen) verdankt man Pasteur.

chemisch gleich zusammengesetzten traubensauren Salze, deren Lösungen keine Einwirkung auf die Ebene des polarisirten Lichtes erkennen lassen, keine enantiomorphen Formen zeigen.

Mit der Erkenntnis dieser Gesetzmässigkeit¹⁾ hat Pasteur einen Fortschritt von ungemein grosser Wichtigkeit angebahnt. Zum erstenmale war hier eine Beziehung zwischen der Krystallform und einer physikalischen Eigenschaft festgestellt, die im Aufbau, in der Beschaffenheit der kleinsten Theile, der Molekel, der betreffenden Substanz begründet sein muss. Diesen selbst muss bereits jene Unsymmetrie innewohnen, welche sich dann auch in der regelmässigen Zusammenfügung jener unsymmetrischen Molekel ausspricht: Die Unsymmetrie der Bausteine findet sich wieder in der Enantiomorphie des Krystallgebäudes.

In dem von Pasteur gefundenen Gesetze erkennen wir somit einen Hinweis, dass die Molekel der chemischen Verbindungen als räumliche Gebilde aufgefasst werden dürfen. Wenn wir ihnen auch keine bestimmte stereometrische Gestalt zuschreiben können, wie das Hauy in seiner berühmten Decrescenztheorie der Krystalle gethan hat, derzufolge er die Krystalle geradezu aus ebenflächigen, lückenlos aneinandergefügten Partikeln von der Gestalt von Würfeln, Parallelepipeden, Prismen etc. aufgebaut dachte, so gelten für sie doch die allgemeinen Gesetze des dreidimensionalen Raumes, der Symmetrie.

Das Pasteur'sche Gesetz gestattet keine Umkehrung: nicht alle enantiomorph krystallisirenden Substanzen drehen in ihren Lösungen die Ebene des polarisirten Lichtstrahles. Es zeigt sich aber hier ein bedeutender Unterschied in dem Verhalten der Substanzen. Diejenigen, welche die Ebene des polarisirten Lichtes drehen, die optisch activen Substanzen, krystallisiren immer nur in einer der beiden enantiomorphen Formen. An den Krystallen der optisch nichtactiven Substanzen kommen aber stets beide enantiomorphe Formen vor.

¹⁾ Dieselbe hat nicht sofort die ihr gebührende Beachtung gefunden, wenigstens nicht in der deutschen Schule. Noch in der zweiten Auflage der physikalischen Krystallographie von Groth (erschienen 1885) wird der Name Pasteur nicht erwähnt und der von ihm aufgedeckten Gesetzmässigkeit nur nebenher bei der Besprechung der sphenoidischen Hemiëdrie des rhombischen Systems gedacht, dieselbe nicht in ihrer Allgemeinheit gewürdigt. Aehnlich ist die Behandlung in Liebisch' geometrischer Krystallographie 1881.

Z. B. krystallisirt das Bittersalz in enantiomorphen Formen des rhombischen Krystallsystems, es kommen aber unter den Krystallen derselben Krystallisation sowohl rechte als linke vor. Löst man eine Partie rechter Krystalle auf, so entstehen aus der Lösung sowohl rechte, als linke Krystalle.

Lässt man dagegen z. B. rechtsweinsaures Kalium krystallisiren, dessen Lösung rechts dreht, so erhält man nur Krystalle der rechten Form, und diese kehrt bei wiederholtem Umkrystallisiren immer wieder.

Schon Pasteur hat hieraus den Schluss gezogen, dass die Ursache der enantiomorphen Krystallform eine zweifache sein könne: sie liegt entweder in der Beschaffenheit der kleinsten Theilchen der Verbindung, in den Molekeln: dann bleibt die Unsymmetrie auch bestehen, wenn durch Auflösung das Krystallgebäude zerstört wird, und äussert sich in der optischen Activität der Lösung; oder die Ursache der enantiomorphen Krystallform liegt — unabhängig von der Beschaffenheit der kleinsten Theilchen — in der Art ihrer Zusammenfügung, in dem Krystallbau: dann verschwindet die Unsymmetrie, sobald der Krystallbau zerstört wird.

Die Chemie hat in den letzten Jahren diese Beziehungen in sehr anschaulicher Weise aufgeklärt. Von rein chemischen Betrachtungen ausgehend, ermittelten Van t'Hoff und Le Bel unabhängig von einander und fast gleichzeitig die chemischen Bedingungen, welche erfüllt sein müssen, dass eine Substanz optisch activ sei: Die betreffenden Verbindungen müssen mindestens ein Kohlenstoff-Atom enthalten, welches mit vier verschiedenen Radicalen oder Atomgruppen verbunden ist. Ein derartiges Kohlenstoff-Atom heisst ein asymmetrisches. Stellt man sich die Vertheilung der vier mit dem asymmetrischen Kohlenstoff-Atom verbundenen Atomgruppen räumlich vor, indem man sich die vier Valenzen des asymmetrischen Kohlenstoffs nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet denkt, so erhält man ein Raumgebilde, welches genau jenen Mangel an Symmetrie besitzt, wie wir ihn an den enantiomorphen Krystallen wahrnehmen. Ein solches räumliches Gebilde ist in keiner Weise in spiegelbildlich gleiche Theile zerlegbar, je nach der Gruppierung der vier Radicale um das Kohlenstoff-Atom sind aber zwei Modificationen denkbar, die sich zu einander verhalten, wie die beiden zusammengehörigen enantiomorphen Formen.

Zahlreiche Untersuchungen der letzten Zeit haben ausnahmslos bestätigt, dass in der Formel aller in Lösung optisch activen Substanzen solche asymmetrische Kohlenstoff-Atome vorkommen, und wann immer derartige Substanzen krystallisiren und mit den feineren Untersuchungsmethoden auf die Symmetrie ihrer Krystallform geprüft werden, zeigen sie eine enantiomorphe Gestalt.

Eine geradezu glänzende Bestätigung der von Pasteur aufgefundenen Gesetzmässigkeit ergab die genauere Prüfung eines Falles, der für's erste eine Ausnahme darzustellen schien, und es war Pasteur selbst vorbehalten, diesen Ausnahmefall aufzuklären.

Es wurde schon früher erwähnt, dass es neben der Weinsäure eine zweite Säure von gleicher procentualer Zusammensetzung gibt, die Paraweinsäure oder Traubensäure, welche optisch inactiv ist. Die Säure selbst sowohl, als ihre Salze krystallisiren im Allgemeinen verschieden von den weinsauren Salzen und zeigen keine enantiomorphen Formen.

Von dieser Regel gab es aber eine Ausnahme: Mitscherlich hatte gefunden, dass das Doppelsalz von Natron und Ammoniak der Weinsäure und der Traubensäure vollkommen gleich krystallisiren, sich überhaupt nicht von einander unterscheiden. Trotzdem ist die Lösung des weinsauren Salzes optisch activ, die des traubensauren Salzes ist es nicht. Pasteur vermuthete sogleich, dass Mitscherlich die Hemiëdrie übersehen habe, dass wahrscheinlich das weinsaure Doppelsalz hemiëdrisch krystallisire, das traubensaure dagegen nicht.

Pasteur stellte das weinsaure Doppelsalz her und fand daran die erwartete enantiomorphe Hemiëdrie. Die Krystalle desselben zeigen die Form, welche in Fig. 3 dargestellt ist.

Wie gross war aber das Befremden Pasteur's, als das traubensaure Doppelsalz ebenfalls Hemiëdrie zeigte. Nur neigten die hemiëdrischen Flächen, die beim weinsauren Salz alle nach derselben Richtung lagen, beim traubensauren Salz bald nach rechts bald nach links. (Fig. 3 und Fig. 4.) Pasteur trennte sorgfältig die beiden Arten von Krystallen und beobachtete die Lösungen beider getrennt im Polarisationsapparat. Da sah er mit ebenso grosser Freude als Ueberraschung, dass die Lösung der Krystalle von der Form Fig. 3 die Polarisations-Ebene nach

rechts drehte, wie das gewöhnliche weinsaure Salz, die der anderen Art von Krystallen im selben Masse nach links.

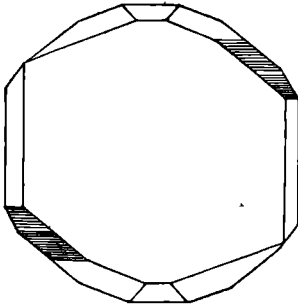


Fig. 3.

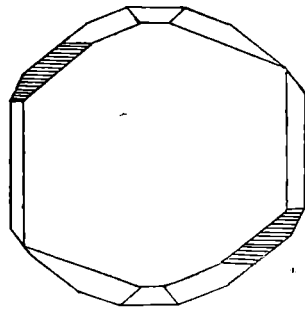


Fig. 4.

Die Erklärung dieser Thatsachen ist nun leicht: Die Traubensäure besteht aus gleichen Theilen der gewöhnlichen Rechtsweinsäure und einer in jeder Beziehung gleichartigen Säure, die sich nur durch entgegengesetztes Drehungsvermögen und durch die enantiomorphe Krystallform unterscheidet, der Linksweinsäure. Die Molekel der beiden Säuren sind spiegelbildlich, aber nicht deckbar gleich. Bei der Krystallisation mit Natron-Ammoniak trennen sich die beiden Weinsäuren, während sie sonst zu Traubensäure vereinigt bleiben.

Die Entdeckungen Pasteur's erregten begreiflicher Weise die höchste Aufmerksamkeit Biot's, der die Frage der optisch activen Substanzen stets mit dem regsten Eifer verfolgt hatte. Ich muss es mir angesichts der vorgerückten Stunde leider versagen, aus dem Vortrage Pasteur's das höchst interessante Capitel vorzulesen, in welchem er erzählt, wie Biot seine Entdeckung geprüft und mit welchem Enthusiasmus er sie aufgenommen, als er sich von der Richtigkeit überzeugt hatte. Sie würden daraus ersehen, in welcher lebhafter Weise in jenen Jahren in Paris wissenschaftlich gearbeitet wurde, sie würden aber in der Erzählung auch jenen kleinen Beisatz von Selbstgefälligkeit finden, der von unseren lebhaften und geistreichen Nachbarn jenseits des Rheines unzertrennlich ist und dessen Anzeichen auch in Nachrichten zu Tage traten, die noch wenige Monate vor Pasteur's Tod durch die Blätter gingen.