VI. *Beitrag zur Kenntniss des Verwesungsprozesses;
von H. Karsten in Berlin.*

I. Ueber die Einwirkung des Sauerstoffes auf stickstofffreie organische Körper.

Seitdem Ingenhoufs (1788) auf die Absorption des Sauerstoffes durch die Ackerde aufmerksam machte und Sausure später nachwies, dafs dieser Sauerstoff als Kohlensäure der Luft wieder zurückgegeben werde, sind vielfach Versuche über diese Oxydationsprocesse organischer Körper angestellt, als deren Ergebnifs die Beständigkeit der reinen organischen Verbindungen angenommen wurde, besonders derjenigen, die keinen Stickstoff in ihrer Zusammensetzung enthalten.

Den stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, so wie stickstofffreien Körpern, wenn sie mit ersteren gemengt sind, wurde dagegen eine solche Oxydationsfähigkeit zugeschrieben und zwar bei einer Wärme, deren Minimum Boussingault auf 9 bis 10° schätzte.

Dafs bei höheren Wärmegraden, so wie bei vollkommenem Zutritte der atmosphärischen Luft die Verhältnisse der Sauerstoffabsorption und Kohlensäurebildung aus einer organischen Substanz andere seyen, als bei unvollkommener Einwirkung der Atmosphäre, diefs erkannte schon Sausure, und der letztere Procefs wurde, seitdem Vauquelin (1797) das Ulmin entdeckte, von vielen ausgezeichneten Chemikern studirt.

Das sich diefs so verhalte, sieht man während einiger Tagereisen in den tropischen Gegenden aufs deutlichste. Am Fusse der Gebirge in den immer warmen, während eines grofsen Theils des Jahres trocknen, Ebenen, sowie an den unteren Abhängen des Gebirges selbst, wo die warme Atmosphäre fast ohne Unterlafs in den trocknen Boden eindringt, findet man im Dickicht des Urwaldes, wie

in der grasbewachsenen Ebene den nackten Mergel- oder Sandboden als Träger der Vegetation kaum in seiner natürlichen Farbe verändert.

Erst wenn man in einer Höhe von 5000 bis 6000' die Region des ewigen Sommers durchschritten, in die des Nebels und Regens eintritt, sieht man den Boden sich dunkler färben und mit einer Ackerkrume sich bedecken, die mächtiger wird in den Gegenden, welche wegen ihrer horizontalen Lage die atmosphärischen Niederschläge tiefer eindringen lassen.

Eigentlicher Humusboden findet sich unter dem Aequator erst in einer Höhe von 7000 bis 8000' auf dem Plateau der Anden, sowohl in den von Farrnbäumen geschmückten Waldungen der immerfeuchten Nebelregion als in der wiesenartigen Ebene, die mit dichtverschlungenen unterirdischen Stämmen beständig grünender Gräser bedeckt, an die Savannen Nordamerika's erinnern. — Und auch hier, unter diesen klimatischen Verhältnissen findet sich auf festem *Lehmgrunde* eine dichtere Humusdecke, als auf dem leichter trocknenden sandigen *Mergelboden*, während der in der Regenzeit fruchtbare mit grünen Saatzfeldern bekleidete *Bimsteinsand* der Ebenen von Guallabamba, Hambato Lactacunga, Riobamba etc. in der trocknen Jahreszeit der Sahara gleich, vegetationslos den Wanderer blendet und durch die Luftströmungen, die von den Höhen ringsum herabfallen, aufgewirbelt die hier häufigen Augenentzündungen veranlaßt.

Schon allein durch vergleichende Beobachtungen dieser Verhältnisse wird es, ohne prüfende Analysen der Luft und des Bodens, ersichtlich, daß der Humus nicht ein reines *Oxydationsproduct*, sondern das Erzeugniß der mehr oder weniger vollkommenen *Fäulniß*¹⁾ der abgestorbenen

1) Der von Assimilationsthätigkeit vegetirender Organismen abhängige Process der *Gährung* der von Chemikern beständig in eine Reihe mit den chemischen Erscheinungen der Verwesung und Fäuloiß gesetzt wird, ist von gänzlich verschiedener Natur, ein physiologischer Vorgang, den ich bot. Zeit. 1848 No. 25 und 26 erörterte.

Pflanzensubstanz ist. Nur da wo vegetabilische Substanzen, durchtränkt von Wasser, der unmittelbaren und vollkommenen Einwirkung des Sauerstoffs der Atmosphäre entzogen sind, bildet sich die humusreiche Ackerkrume, die während des Wechsels der Jahreszeiten, wenn die trockne Atmosphäre den Pflanzen keinen Nahrungsstoff zuzuführen vermag, durch Verwesung des Humus im Boden denselben Ammoniak und Kohlensäure bereitet, welche durch die Wurzeln assimiliert und als einfache organische Verbindungen den oberirdischen Organen der Pflanze zugeführt werden, so lange das aus der Tiefe verdunstende Wasser die Aufnahme dieser Oxydationsproducte vermittelt.

Bei vollkommenem Abschlufs des Sauerstoffs der Luft bleiben die vollkommen trocknen organischen Substanzen, wenn nicht grofse Temperaturveränderungen eintreten, unverändert: darin stimmen alle Beobachter überein. Kommen jedoch organische Substanzen mit der Luft in Berührung, so glaubt man, dem Stickstoffgehalte derselben entspreche ihre mehr oder minder rasche Oxydirbarkeit und Verwesbarkeit (Boussingault Landwirthschaft. Bd. II, S. 6). Vollkommen reine Körper können nach Berzelius's Ansicht (Berzelius Chemie Bd. IV, S. 88) in fester Gestalt unverändert unbegrenzte Zeit aufbewahrt werden. Trockne Holzfaser soll nach Liebig sich Jahrtausende unverändert erhalten; Harz und Wachs Jahrhunderte ohne merkbare Veränderung im Boden bleiben (Agriculturchemie).

Beobachtungen über die Umbildungen der Cellulose (bot. Zeitung 1857, S. 313) führten mich dazu, diese eben citirten Sätze der Chemiker zu prüfen, zu welchem Zwecke ich mit vollkommen reinen und trockenen stickstofffreien organischen Verbindungen experimentirte, indem ich sie sowohl einem anhaltenden langsamen Strome getrockneter und von Kohlensäure gereinigter atmosphärischer Luft bei verschiedenen Temperaturgraden aussetzte, als auch in graduirten Glasröhren mit atmosphärischer Luft und mit Sauerstoffgas über Quecksilber eingeschlossen, dieselben längere Zeit in Berührung liefs. Bei letzteren Experimenten veränderte sich

während dreier Monate das Luftvolumen nicht bemerkbar, in welcher Zeit bei einer zwischen 2 bis 7° R. schwankenden Temperatur (vom 26. Nov. bis 26. Febr. in einem ungeheizten Zimmer) sich aus einem etwa eine Drachme wiegenden Stücke Zucker in 95 Cubikcentim. Sauerstoff, 5 Cubikcentim. Kohlensäure gebildet hatte. Ebenso hatte sich in atmosphärischer Luft aus angefeuchtetem reinem Zucker so wie aus trockenem Zucker, aus Terpentinöl, Leinöl, Kork, aus trockenem und feuchtem Holze nach einigen Monaten Kohlensäure gebildet.

Um die Luft, welche ich in einem langsamen anhaltenden Strome über die organischen Substanzen streichen liefs, von Kohlensäure und Wassergas zu reinigen, legte ich vor das Gefäß, welches dieselben enthielt, mehrere Fufs lange Chlorcalciumröhren und vor diese ein Rohr mit trockenem Aetzkali, vor welchem ein mit concentrirter Aetzkalilösung gefüllter Kugelapparat sich befand, durch welche Lösung die Luft zuerst gewaschen und von Kohlensäure befreit wurde, um dann über das trockne Aetzkali und durch die langen Chlorcalciumröhren langsam geleitet zu werden, bevor sie mit den im Wasserbade getrockneten organischen Substanzen in Berührung kam.

Amylum, Gummiarabicum, Wachs, Zucker und Colophonium liefsen immer eine nicht unbedeutende Entwicklung von Kohlensäure erkennen, wenn die so vorbereitete und über diese Substanzen geleitete Luft durch Kalkwasser geführt wurde; es zeigte sich bei einer Temperatur über 12° R. mehr oder weniger bald der Niederschlag von wasserfreiem kohlen saurem Kalk in dem Glasrohre an der Eintrittsstelle der Luft in das Kalkwasser und nach längerem Durchleiten dieser Luft zeigten sich auch prismatische Krystalle vom wasserhaltigen kohlen sauren Kalk in der übrigen im Kaliapparate enthaltenen Kalklösung.

Bei einer Temperatur unter 10° tritt keine Trübung des Kalkwassers ein und es bildet sich nicht der Absatz von wasserfreiem kohlen saurem Kalk an den Wänden des Glasrohrs in der Nähe der Eintrittsstelle der Luft in die Kalklösung;

statt diesen Erscheinungen zeigen sich, nachdem einige Zeit die über die organischen Substanzen gestrichene Luft von dem Kalkwasser gewaschen wurde, an den Wänden des Kugelapparats, so weit dieselben von Kalklösung bedeckt sind, kleine prismatische Krystalle von wasserhaltigem kohlen-saurem Kalke, die in der Flüssigkeit erhitzt, in kleine Rhomboëder von kohlen-saurem Kalke zerfallen ¹⁾).

Wird die Luft, die den organischen Körper umgibt, nicht erneuert, so wird sie durch fortschreitende Oxydation desselben continuirlich reicher an Kohlensäure. Deshalb erhält man beim Beginn eines neuen Versuches aus der organischen Substanz in gleicher Zeit stets gröfsere Mengen Kohlensäure, wie später, wenn erst die den organischen Körper umgebende Atmosphäre verdrängt und durch neue Luft ersetzt wurde.

Bei den Experimenten, die ich mit dem Zucker als einem einfachen Kohlenhydrate und sicher reinen Körper am häufigsten wiederholte und zwar immer mit derselben Substanz und in dem Gefäfse, welches ihn enthielt, fortdauernd eingeschlossen, dessen enge Mündungsröhren nach Beendigung eines jeden Versuches sogleich verschlossen wurden, nahm ich nicht nur auf Kohlensäure-Bildung, sondern auch auf die Entstehung von Wasser bei dieser Oxydation Rücksicht, indem ich die über den Zucker gestrichene, wie beschrieben, wohl getrocknete und von Kohlensäure befreite Luft zuerst über Chlorcalcium und dann durch Aetzkaliölösung leitete. Um Diffusion von Wasser zum Chlorcalcium gegen den schwachen Luftstrom zu vermeiden, wurde zwischen beiden ein gewogenes Rohr mit geschmolzenem Aetzkali angebracht. Durch mehrere Röhren mit Aetzkali und Chlorcalcium wurde die aus dem Kaliapparate fortgeführte Feuchtigkeit aufgefangen und in Rechnung gebracht.

Die Wägungen dieser Apparate zeigten stets eine Ge-

1) Durch Alkohol konnten diese Krystalle gewaschen werden, ohne ihre Form zu ändern, sie würden daher als das von Gmelin als 3 Atome Wasser enthaltend beschriebene Hydrat von kohlen-saurem Kalke zu betrachten seyn.

wichtsvermehrung, auch des Chlorcalciumrohrs, welches dem Zucker zunächst die getrocknete mit demselben in Berührung gewesene Luft zuerst aufzunehmen hatte; doch wurde bisher trotz aller Modificationen in der Manipulation und Zusammenstellung des Apparates kein constantes Verhältniß zwischen Kohlensäure und Wasser aufgefunden: nur das ergab sich, daß sowohl Kohlensäure als auch Wasser aus dem Zucker durch Einwirkung des Sauerstoffs sich entwickelt.

Durch Schätzung der Menge des mehr oder weniger deutlich krystallinischen kohlensauren Kalkes, der sich aus dem Kalkwasser bei diesen Operationen bildet, wurde die relative Oxydationsfähigkeit der untersuchten Substanzen gleich gehalten der S. 349 angeführten Reihe derselben. Amylum gab die geringste, Colophonium die größte Menge Kohlensäure.

Auch bei Abschlufs des Lichtes und bei einer Temperatur unter dem Gefrierpunkte ging der Proceß ohne bemerkbare Aenderung vor sich. Wegen der ungleichartigen Absonderung des kohlensauren Kalkes aus dem Kalkwasser bei verschiedenen Temperaturen läßt sich der Unterschied der Einwirkung des Sauerstoffs auf die organischen Substanzen bei verschiedenen Temperaturen nicht gut abschätzen, es wird dieß durch Wägungen zu ermitteln seyn.

Bedient man sich statt der gewöhnlichen atmosphärischen Luft, der durch Phosphor ozonisirten Luft, so ist die Wirkung ersichtlich vermehrt; die gebildete Kohlensäure beträgt etwa das Vierfache des durch ein gleiches Volumen nicht ozonisirter Luft erzeugten Productes.

Der während eines Jahres zu vielen wiederholten Versuchen benutzte Zucker liefs jetzt nach Beendigung derselben durchaus keine veränderten Eigenschaften erkennen. Es stimmt dieß mit den kürzlich veröffentlichten Beobachtungen von Besanez (Erdmann's Journal 1857 No. 7, S. 406) der gleichfalls den Zucker nach Behandlung mit Ozon unverändert fand. Die ozonisirte Luft wurde statt

durch Chlorcalcium durch Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet.

Diese Ergebnisse beweisen, daß nicht nur die zusammengesetzten stickstoffhaltigen organischen Körper von dem Sauerstoffe der Luft oxydirt werden, sondern daß auch *die einfachen Kohlenhydrate* und andere *stickstofffreie organische Körper*, wenn gleich nur langsam, doch bei Bewegung und Erneuerung der Luft fortdauernd in ununterbrochener Zersetzung begriffen sind, daß sie zu den einfachen Oxydationsproducten zu *Kohlensäure und Wasser* mit dem Sauerstoffe sich verbinden.

Weder die Gegenwart vom Wasser, noch ein Verwesungserreger, noch eine erhöhte Temperatur sind nothwendige Bedingungen für diesen Zersetzungsprocess organischer Verbindungen.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur sehen wir die stickstofffreien organischen Körper durch die Berührung des Sauerstoffes der Atmosphäre dieselben Producte bilden, welche als Endproducte des Verbrennungsprocesses bei der Einwirkung einer hinreichenden Menge des Sauerstoffs auf die gleichen organischen Körper bei sehr erhöhter Temperatur erzeugt werden.

In möglichst kurzer Zeit wird durch letzteren gewaltsamen Process dasselbe Resultat erreicht, welches die Natur in beständigem aber für uns kaum merklichen Wirken gewöhnlich in langen Zeiträumen ausführt.

Die organischen Substanzen können Jahrtausende hindurch der Zerstörung widerstehen, wenn sie vor erneuertem Sauerstoffzutritte geschützt sind. Deshalb finden wir in den Häusern von Pompeji, so wie in den ägyptischen Gräbern, organische Stoffe vor, die an der freien Luft längst in die Endproducte des Verwesungsprocesses umgebildet seyn würden: deshalb können Speisen, nach Appert's Methode behandelt, unverändert aufbewahrt werden: deshalb erhalten sich in trockner Luft die gleichen organischen Körper länger und vollkommner als bei wechselnder Berührung mit Wasser.

2. Ueber die Einwirkung des Sauerstoffs auf reinen trocknen Kohlenstoff.

Um die von Liebig angeregte Frage, ob der Wasserstoff oder der Kohlenstoff der organischen Substanz bei der Verwesung mit dem Sauerstoffe sich verbinde; ob das Wasser oder die Kohlensäure, welche beide als Producte der Verwesung auftreten, aus den Bestandtheilen des organischen Körpers stammen, unterwarf ich derselben Operation, die ich mit den organischen Körpern anstellte auch reinen Kohlenstoff.

Zu diesem Zwecke glühete ich in einem verkitteten Schmelztiegel einige Unzen Kienrufs drei Stunden hindurch in Weisglühhitze, schüttete nach dem Erkalten denselben um und wiederholte dieselbe Operation nochmals drei Stunden, brachte dann den Kienrufs noch warm in Glasröhren, die sogleich gut verschlossen und einerseits mit gefüllten Chlorcalciumröhren und Kaliapparaten, wie oben beschrieben, verbunden wurden, um die durch sie eintretende Luft von Kohlensäure zu reinigen und zu trocknen und welche andererseits mit einem Kugelapparate, der Kalkwasser enthielt, verbunden wurden, um durch dieses die von Kohlensäure und Wasser befreite, dann über die geglühte trockne Kohle geleitete Luft von neuem zu waschen und auf Kohlensäure zu prüfen.

Das Ergebniss dieses Versuches war, daß auch *reiner*, fein vertheilter *Kohlenstoff* in trockner Luft mit dem Sauerstoffe derselben sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlensäure verbindet und zwar in nicht ganz unbedeutender Menge.

Um nicht etwa durch adhärende Kohlensäure getäuscht zu werden, setzte ich längere Zeit hindurch diese Operation fort, täglich das vorgelegte Kalkwasser wechselnd, bis ich mich von dem beständig gleichmäßigen Erscheinen, also von der gleichmäßig fortdauernden Bildung von Kohlensäure überzeugte.

Da demnach der Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher Temperatur mit reinem Kohlenstoffe zu Kohlensäure sich

verbindet, ebenso wie er dieselbe aus den organischen Kohlenhydraten und aus kohlenstoffreichen und wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffverbindungen erzeugt, so ist es wohl nicht unwahrscheinlich, daß auch bei letzterem Prozesse die Kohlensäure-Bildung durch Oxydation des in den organischen Körpern enthaltenen Kohlenstoffs vor sich geht, während der Wasserstoff der Substanz mit dem Sauerstoffe derselben als Wasser ausgeschieden wird.

3. Versuche über die Einwirkung des Sauerstoffs auf flüssige und in Wasser vertheilte Kohlenhydrate.

In Wasser gekochtes Amylum sowohl, als auch reiner Rohrzucker, der in kochendem destillirtem Wasser aufgelöst wurde, gaben bei der gleichen Behandlung wie sie oben von den trockenen Substanzen beschrieben, eine große Menge Kohlensäure und zwar beide dieselben viel reichlicher als die trocknen Substanzen.

Da der rückständige Zucker auch hier nach achttägiger Behandlung (später treten fremde Zersetzungserscheinungen, begleitet von Schimmelvegetationen, ein) keine andern Zersetzungsproducte erkennen liefs, so ist man anzunehmen genöthigt, daß auch unter diesen Verhältnissen der Zucker zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird, ebenso wie im trocknen Zustande, daß auch hier der Kohlenstoff der Substanz es ist, der zunächst sich mit dem Sauerstoffe der Luft verbindet, während der Wasserstoff mit dem Sauerstoffe der organischen Substanz als Wasser ausgeschieden wird.

Eine Vermehrung der zurückbleibenden Substanz von Kohlenstoff, wie Mulder und Liebig dies annehmen, findet nicht statt, und die von Letzterem aufgestellte Theorie der Diamantbildung durch Krystallisation eines bei der Verwesung von Kohlenhydraten rückständig bleibenden Kohlenstoffs wird demnach durch den Versuch nicht bestätigt.