III. *Ueber die chemische Zersetzung und Verbindung mittelst Contactsubstanzen; von E. Mitscherlich.*

(Fortsetzung der Abhandlung über die chemische Verwandtschaftskraft. Annal. Bd. LIII S. 95. — Aus den Monatsberichten der K. Academie der Wissenschaften, December 1841.).

Wie lange man auch ein Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas stehen lassen mag, man bemerkt keine Verbindung beider Substanzen; auch wenn man eine Säure oder Basis, die große Verwandtschaft zum Wasser hat, z. B. Schwefelsäure oder Kali oder Kalkerde in das Gemenge hineinbringt, so bewirkt die prädisponirende Verwandtschaft derselben keine Verbindung. Bringt man dagegen Platin mit reiner metallischer Oberfläche hinein, so findet die Verbindung an der Oberfläche desselben sogleich statt. Da man beide Gasarten in dem Verhältniß mengen kann, in welchem sie sich zu Wasser verbinden, und sie sich, wie alle Gasarten, nach kurzer Zeit innig gemengt haben, so daß die einzelnen Atome von Wasserstoff und Sauerstoff neben einander liegen; da, wie es bei gasförmigen Körpern der Fall ist, die einzelnen Atome den höchsten Grad der Beweglichkeit gegen einander haben, also nicht durch Cohäsionskraft, wie es bei den flüssigen und festen Körpern der Fall ist, verhindert werden sich zu vereinigen, und da im Wasser Wasserstoff und Sauerstoff durch eine Verwandtschaft, die dem Druck von vielen tausend Atmosphären gleich zu setzen ist, verbunden sind: so muß außer den Ursachen, denen man es zuschreibt, daß eine chemische Verbindung nicht stattfindet, noch eine andere vorhanden seyn, welche bewirkt, daß die chemische Verwandtschaftskraft, welche zwischen Wasserstoff und Sauerstoff

stattfindet, nicht in Thätigkeit kommen, also nicht wirksam werden kann.

Auch aufgelöste Körper zeigen ein ähnliches Verhalten zu einander, wie Wasserstoff und Sauerstoff zum Platin. Eine Auflösung von Rohrzucker kann man lange Zeit stehen lassen, ohne daß er sich verändert, setzt man ein wenig verdünnte Schwefelsäure hinzu, so ändert er sich sehr schnell, ohne daß er eine Verbindung mit der Schwefelsäure eingeht, indem er Wasser aufnimmt, in eine Zuckerart um. Die Zersetzung des Ammoniakgases mittelst glühenden Kupfers ist eins von den wenigen Beispielen, daß luftförmige Körper durch Berührung mit festen zersetzt werden; viele Beispiele kommen dagegen bei den flüssigen Verbindungen vor, z. B. bei dem Wasserstoffsuperoxyd, dem schmelzenden chlorsauren Kali durch Kupferoxyd und andere feste Basen dieser Art, die bei diesem Zersetzungsprocesse keine Verbindungen eingehen und sich nicht verändern. Um die Ursache, weshalb durch bloße Berührung mit andern Körpern, die chemisch indifferent bleiben, Verbindungen und Trennungen bewirkt werden, zu studiren, muß man zuerst untersuchen, wie die Körper, wenn sie in unmittelbare Berührung mit einander kommen, aber sich nicht chemisch mit einander verbinden, sich gegen einander verhalten.

Die Anziehung, welche ein fester Körper auf einen gasförmigen ausübt, kann man leicht nachweisen, wenn man jenen so anwendet, daß er in einem kleinen Raum eine große Oberfläche darbietet, entweder als eine zusammenhängende, von vielen Zwischenwänden durchschnittene Masse oder im pulverförmigen Zustand. Die Kohle und mehrere andere schwer schmelzbare Substanzen, z. B. Platin, welche man in einem höchst porösen oder fein zertheilten Zustand erhalten kann, eignen sich besonders zu diesen Versuchen. Der Verf. hat in der ersten Auflage seines Lehrbuchs eine Berechnung ange-

stellt, wie groß die Oberfläche der Zellen eines Kubikzolls ist, den man mit so vielen, perpendicular gegen einander gerichteten Wänden durchzogen hat, daß jede Seite einer Zelle $\frac{1}{1000}$ Zoll lang ist. Sie beträgt, wenn man die Dicke der Zellwände nicht berücksichtigt, 100 Quadratfuß. Stellt man eine Substanz so dar, daß das Pulver derselben aus den Atomen der Substanz selbst besteht, oder aus solchen Theilen, von denen wir angeben können, wie klein sie wenigstens seyn müssen, so kann man die Größe der Oberfläche, die diese Theile wenigstens haben müssen, gleichfalls angeben. Der größte Durchmesser, welchen 1 Atom einer chemischen Verbindung haben kann, läßt sich, wenn man sie in dünne Blättchen zerspalten oder zu dünnen Blasen ausblasen kann, aus den Farben, die diese zeigen, bestimmen; so z. B. kann der Durchmesser eines Atoms Wasser höchstens $\frac{1}{1000000}$ Zoll betragen, wie dieses aus der Farbe des dünnsten Theils der Wand einer Seifenblase folgt. Reducirt man Platinchlorid aus einer verdünnten wässrigen Auflösung mit kohlensaurem Natron und Ameisensäure, oder Weinsteinsäure, oder schwefelsaures Platinoxyd aus einer verdünnten wässrigen Lösung mit sehr verdünntem Weingeist, so nimmt man von jedem Theilchen (Atom) Platinchlorid das Chlor oder von jedem Theilchen Platinoxid den Sauerstoff weg; und das Theilchen Platin kann sich mit dem nächstliegenden, wovon es durch Wasser getrennt ist, nicht zu einer zusammenhängenden Masse verbinden; in dem ausgeschiedenen Pulver liegt daher ein Atom neben dem andern. Denkt man sich einen Raum von 1 Kubikzoll, der einfachen Rechnung wegen mit Kugeln von $\frac{1}{1000000}$ Zoll Durchmesser so ausgefüllt, daß die Linien, welche durch die Mittelpunkte der Kugeln gehen, einander parallel oder perpendicular sind, so wird die Oberfläche dieser Kugeln 218166 Quadratfuß betragen; in jeder andern Lage, wenn sie sich berühren, würde die Oberfläche noch größer

seyn; eine so große Oberfläche mag das Platinschwarz darbieten.

Die Holzkohle ist das beste Mittel, um das Verhalten eines luftförmigen Körpers zu einer großen Fläche kennen zu lernen, und die Versuche von Saussure sind in dieser Hinsicht von großer Wichtigkeit. Die Holzfaser besitzt die Eigenschaft, daß sie, wenn sie vorsichtig erhitzt wird, nicht schmilzt, so daß die Kohle ganz in der Form der Holzfaser zurückbleibt; wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man einen Querschnitt eines verkohlten Astes, welcher nur die Dicke einer Zelle hat ¹⁾, unter dem Mikroskop untersucht; man erkennt jede Zelle der Pflanze wieder, und man sieht ganz deutlich, daß die Gestalt der Wände der Zellen unverändert geblieben ist. Die Zellen einer Buxbaumkohle mögen im Durchschnitt einen Durchmesser von $\frac{1}{100}$ Zoll haben; ihre Oberfläche würde, wenn die Kohle selbst keinen Raum einnähme, also ungefähr 100 Quadratfuß betragen. Eine Buxbaumkohle, die der Verf. sich bereitete, wog 0,9565 Grammen, im Wasser eine Zeit lang gekocht und auf der Oberfläche abgetrocknet 2,2585 und im Wasser 0,110 Gramm; der Raum, in welchen das Wasser eingedrungen war, und in welchen, wenn das Wasser ausgetreten war, Gasarten eindringen konnten, betrug demnach $\frac{5}{9}$ vom Volumen der Holzkohle; bringt man die Masse der Kohle bei der Bestimmung der Größe der Oberfläche noch in Rechnung, so beträgt die Oberfläche alsdann nur 73 Quadratfuß. Saussure fand nun, daß bei 12° und 26,895 Zoll Barometerstand die Buxbaumkohle 35 Maafs Kohlensäuregas absorbiert; diese befinden sich demnach in einen Raum, der $\frac{5}{9}$ von dem

1) Diese Querschnitte verfertigt man, indem man zuerst ein größeres Stück mit der Säge absägt, dann es so weit als möglich mit der Feile abseilt, darauf es zuerst mit der Hand und dann mittelst eines Pinsels auf Bimstein abschleift, oder indem man dünne Schnitte von frischem Holz beim Abschlufs der Luft verkohlt.

Raum der Kohle beträgt, also 56 Mal kleiner ist, als der, den die Kohlensäure vorher einnahm. Nach dem Versuche von Addami wird die Kohlensäure bei 12° durch einen Druck von 36,7 Atmosphären tropfbar flüssig; von der Kohlensäure, welche von der Kohle absorbiert worden ist, ist demnach mehr als ein Drittel an den Wänden der Zellen durch ihre Anziehungskraft im tropfbar flüssigen Zustand. Werden 35 Kubikzoll Kohlensäure von einem Kubikzoll Kohle vermittelt einer Fläche von 73 Quadratfuß oder 10512 Quadratzoll verdichtet, so kann die Dicke der Schicht von flüssiger Kohlensäure, womit die Oberfläche der Zellen bedeckt ist, 0,000002 Zoll betragen. Beim gasförmigen Ammoniak, bei der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure und der schwefligen Säure, welche zu ihrer Condensation einen weit geringeren Druck bedürfen, und die in viel größeren Mengen absorbiert werden, ist diese Schicht viel dicker. Alle poröse Körper zeigen, weil sie eine größere Oberfläche darbieten, dasselbe Verhalten wie die Kohle, und aus diesem Verhalten folgt, dass die Gasarten, wo sie feste Körper berühren, sich in einem ganz andern Zustand befinden, als in einiger Entfernung von denselben; ferner dass, da die Schicht von einer bestimmten Dicke ist, die Anziehung sich nicht unmittelbar auf die Theile erstreckt, womit der feste Körper in Berührung ist, sondern auch auf einen größeren oder geringeren Abstand. Bei den porösen Körpern ist jedoch nicht allein die Oberfläche wirksam, denn dann müsste die Absorption verschiedener Gasarten von den verschiedenen Substanzen nach einem und demselben Verhältniss stattfinden, welches jedoch nicht der Fall ist, denn nach Saussure absorbiert Holz verhältnissmässig von den verschiedenen Gasarten weit mehr Kohlensäure als Kohle; eben so verdichten Asbest, Meerschäum, wollene und seidene Zeuge die Gasarten in einem andern Verhältniss, als die Buchen- oder Eichenkohle. Das Absorptionsvermögen der pulverförmigen

gen Körper ist noch wenig studirt; das Platinschwarz, nach Davy's Methode bereitet, übertrifft bei weitem alle übrige; 10 Gran verdichten 0,550 Kubikzoll, oder 1 Kubikz. 253,440 Kubikz. Sauerstoffgas (Döbereiner: Zur Chemie des Platins, S. 64); welchen Raum das Platin aber mit dem verdichteten Sauerstoff einnimmt, kann man, da es pulverförmig ist, nicht genau bestimmen. Auch bei andern Körpern, z. B. bei der Kieselsäure, können wir aus der Kraft, womit sie Wasser aus der Luft aufnehmen, auf ihre Fähigkeit, Gasarten zu condensiren, schliessen.

Auf dieselbe Weise, wie Luftarten von der Oberfläche fester Körper angezogen werden, ist dieses auch mit den festen und flüssigen Körpern der Fall: Fuselöl, welches in Alkohol aufgelöst ist, kann man ihm, wie bekannt, durch Kohle entziehen, und wenn man die Kohle mit Wasser destillirt, so geht es unverändert mit dem Wasser über; färbende feste Substanzen, welche in Flüssigkeit aufgelöst sind, werden durch die Kohle durch diese Kraft der Flüssigkeit entzogen. Bei einigen Niederschlägen wird ein Theil eines in der Flüssigkeit gelösten Salzes so angezogen, daß er sich mit dem Niederschlag ausscheidet, durch vieles Wasser aber wieder aufgelöst und getrennt werden kann. Der Verf. löste (Lehrbuch der Chemie, 1. Aufl. I. Bd. S. 383) salpetersaure Baryterde in 10 Th. Wasser auf, fällte ungefähr die Hälfte mit Schwefelsäure und liefs die schwefelsaure Baryterde sich absetzen, die klare Flüssigkeit wurde abgegossen, eingedampft, und die darin enthaltene salpetersaure Baryterde bestimmt. Dann wurde der Niederschlag und die dabei gebliebene Flüssigkeit gewogen, und nun das Gewicht des Niederschlags, welcher filtrirt, ausgewaschen und geglüht wurde, und aus reiner schwefelsaurer Baryterde bestand, bestimmt. Die Flüssigkeit, welche durch Filtriren und Auswaschen des Niederschlags erhalten worden war, wurde abgedampft, und die da-

durch erhaltene salpetersaure Baryterde gewogen. Wird das Gewicht dieser salpetersauren Baryterde und der schwefelsauren Baryterde von dem Gewicht des Niederschlags und der dabei gebliebenen Flüssigkeit abgezogen, so erhält man das Gewicht des Wassers, welches in der Flüssigkeit vorhanden war. Berechnet man aus diesen Versuchen, wie viel salpetersaure Baryterde in dem Wasser der Flüssigkeit, welche über dem Niederschlag stand, und daraus, wie viel in dem Wasser der Flüssigkeit, die dem Niederschlag beigemischt war, enthalten war, so findet man, daß dieses nur $\frac{2}{3}$ von der salpetersauren Baryterde aufgelöst enthielt, die man durch Abdampfen des Auswaschwassers erhielt, so daß also $\frac{1}{3}$ davon, durch die Flächenanziehung der schwefelsauren Baryterde zur salpetersauren Baryterde, an der schwefelsauren Baryterde haftete. Fällt man auf dieselbe Weise Chlorbarium mit Schwefelsäure, so fällt mit der schwefelsauren Baryterde kein Chlorbarium nieder. Fällt man dagegen eine Auflösung von salpetersaurem und schwefelsaurem Natron mit salpetersaurer Baryterde, und wäscht den Niederschlag so lange aus, bis ein Tropfen auf Platinblech beim Verdampfen keinen Rückstand hinterläßt, so enthält die schwefelsaure Baryterde bis zu 2 Proc. salpetersaures Natron; glüht man sie, so wird das salpetersaure Natron zersetzt, und man kann es alsdann mit Wasser ausziehen. Zum Chlorbarium hat demnach die schwefelsaure Baryterde eine so schwache Anziehung, daß sie der wässrigen Auflösung desselben es nicht zu entziehen vermag, zur salpetersauren Baryterde schon eine so große, daß es viel Wasser bedarf, um sie wegzunehmen, zum salpetersauren Natron jedoch eine so große, daß das Wasser durch sein Auflösungsvermögen, welches gegen das salpetersaure Natron sehr groß ist, es nicht davon trennen kann. Wie groß die Adhäsion fester Körper gegen einander ist, davon kann man aus dem Verhalten des Leims gegen Holz und Glas am besten sich überzeugen;

beklebt man ein Glas mit Blase, läßt sie trocknen und reißt sie nachher wiederum ab, so reißt man Stücke Glas ab, so daß die Anziehung des Glases zur Blase größer ist, als die vom Glase zum Glase; läßt man jedoch das mit Blase beklebte Glas eine Zeit lang in kochendem Wasser liegen, so kann man die Blase leicht vom Glase trennen, indem der Leim sich auflöst. Obgleich diese Anziehung sehr groß ist, so ist sie doch noch kleiner als die des salpetersauren Natrons zur schwefelsauren Baryterde.

Die Anziehung fester Körper auf flüssige und feste Körper findet, wie die auf luftförmige, nicht allein bei der unmittelbaren Berührung, sondern auf bestimmbare Entfernungen statt. Man kann zwei Glas- oder Quarzplatten mit vollkommen ebenen Flächen, um dieses zu beweisen, anwenden; die eine hängt man auf und die andere versieht man mit einer Vorrichtung zum Anhängen von Gewichten. Der Verf. hat die Platten zuerst vollkommen von Feuchtigkeit befreit; eine dünne Schicht würde sich sogleich durch die Newton'schen Farbenringe haben erkennen lassen; dann hat er die Platten an einander gedrückt, bis die Farben der Newton'schen Ringe erschienen, wodurch die Entfernung der beiden Flächen von einander bestimmt werden konnte. Schon beim zweiten Ringe trug die eine Platte die andere, welche 14 Grm. wog, und bei einer Berührungsfläche von einem Quadratzoll; wenn sie einander so nahe gebracht wurden, daß der größte Theil der Berührungsfläche das Schwarz des ersten Ringes zeigte, so konnte man mehrere Pfund anhängen, ohne daß ein Abreißen stattfand. Der Apparat wurde unter die Luftpumpe gebracht und lange Zeit darunter gelassen, die Platte riß nicht ab; der Druck der Luft ist also nicht die Ursache, daß die Platten an einander haften.

Diese Anziehung fester Körper gegen andere ist, wie bekannt, besonders bei der Krystallisation thätig. An ei-

nen Bindfaden oder einen Stab setzt sich der in einer Flüssigkeit aufgelöste Körper früher an, ehe er sich aus der freien Flüssigkeit aussondert; an einen schon gebildeten Krystall setzt sich, wenn die Löslichkeit einer Flüssigkeit, z. B. durch Erkalten, vermindert wird, was sich aussondern muß, vollständig ab, wenn alle einzelnen Theile der Flüssigkeit mit dem Krystall in hinreichend langer Zeit in Berührung kommen können. Das Lösungsvermögen des Wassers ist also in der Nähe des Krystalls geringer, als etwas davon entfernt.

Wie diese Kraft, womit feste Körper auf luftförmige und flüssige wirken, chemische Zersetzungen und Verbindungen bewirken kann, läßt sich in einigen Fällen leicht einsehen, in andern ist die Erklärung schwieriger. Bei gasförmigen Substanzen mag in einigen Fällen bloß die Verdichtung die Ursache seyn. So kann die Detonation, welche Thénard beobachtete, wenn er in ein Gemenge von Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffgas Kohle hineinbrachte, durch die chemische Einwirkung der beiden Gasarten auf einander, welche durch die Verdichtung in den Zellen der Kohle stattfand, bewirkt worden seyn; und wenn Platinmohr, der Sauerstoffgas verdichtet hat, mit Salzsäure, wie Döbereiner es gefunden hat, Platinchlorür und Platinchlorid giebt, so kann der Sauerstoff, weil er im verdichteten Zustande mit dem Chlorwasserstoff in Berührung kommt, sich mit dem Wasserstoff desselben verbinden, obgleich hiebei auch noch die Verwandtschaft des Platins zum Chlor hinzukommt, so wie die Verwandtschaft des Goldes zum Chlor bewirkt, daß der Chlorwasserstoff die Salpetersäure zersetzt, wenn man Blattgold in kaltes Königswasser, welches erst, wenn es erwärmt wird oder längere Zeit steht, freies Chlor enthält, einträgt. Aus derselben Ursache mögen sich viele Verbindungen bilden, wenn eine Substanz mit einer andern im Ausscheidungsmoment in Berührung kommt, welche sonst gasförmig entweichen würde.

Sind also schwache chemische Verwandtschaftskräfte nur wirksam, so kann die Verdichtung von gasförmigen Körpern die Kraft, womit sie gasförmigen Zustand anzunehmen streben, so aufheben, daß sie chemische Verbindungen eingehen können. Doch muß es zweifelhaft erscheinen, ob bei zwei Substanzen, die so große Verwandtschaft zu einander haben, wie Wasserstoff und Sauerstoff, die Ursache, weshalb sie sich verbinden, bloß einer solchen Condensation zuzuschreiben sey, obgleich wir berechtigt sind anzunehmen, daß, in welchem Zustande wir das Platin anwenden, auf seiner Oberfläche eine Verdichtung stattfinden kann. Bekanntlich wirkt Platin sowohl als Mohr, wie Schwamm, wie in Blechen und Drähten, wenn es nur eine reine metallische Oberfläche hat; die Verbindung findet aber auch um so langsamer statt, je kleiner die Oberfläche ist, womit das Gemenge in Berührung kommt. Platinschwamm und Platinblech verdichten zwar keine bemerkbare Menge Sauerstoff; vergleicht man jedoch die Oberfläche eines Platinblechs mit der des Platinmohrs, so kann die Verdichtung nicht bedeutend seyn, und der Platinschwamm, der bei einer Temperatur dargestellt wird, wobei schon ein Zusammensintern stattfindet, und wobei das Platin aus Chlorplatin-Natrium reducirt wird, wenn es sich durch Mitwirkung von schmelzendem Chlornatrium in metallischen Blättchen aussondert, bietet unstreitig auch keine so große Oberfläche dar, daß eine Verdichtung bemerkbar werden könnte. Ein Versuch, der zuerst von Fusinieri angestellt worden ist, und den man leicht wiederholen kann, zeigt, daß an der Oberfläche von Glas Luft und Wasser verdichtet sind. Gießt man nämlich in ein leeres Glasrohr ausgekochtes Quecksilber, das man unter der Glocke der Luftpumpe hat erkalten lassen, damit es keine Luft hat aufnehmen können, so bemerkt man, daß, wenn man auch jede mit dem Mikroskop zu entdeckende Blase weggeschafft hat, dennoch vom Glase

beim Auskochen Luftblasen sich entwickeln. Hat man dagegen ein solches mit Quecksilber gefülltes Rohr ausgekocht und gießt durch einen Trichter, dessen Spitze so lang ist, daß sie auf den Boden des Rohrs geht, Quecksilber hinein, welches mit Wasser und Luft geschüttelt und nur an der Luft getrocknet war, so findet, wenn man den unteren Theil des Rohrs, worin das hineingegossene Quecksilber befindlich ist, erhitzt, keine Entwicklung von Luftblasen statt; die Entwicklung von Luftblasen beim ersten Kochen rührte demnach von Wasser und Luft her, welche an den Wänden des Glases sich verdichtet haben. Diese Menge Luft und Wasser ist aber so gering, daß man sie nur durch einen Versuch von solcher Art nachweisen kann. Beim Platinblech würde man eine solche Menge, ja nicht einmal, wenn sich so viel einer Gasart an der Oberfläche desselben verdichtete, wie an der Oberfläche der Zellen der Kohle an Kohlensäure, nicht nachweisen können.

Gegen Alkohol und Sauerstoff verhält sich das Platin wie gegen Wasserstoff und Sauerstoff, Alkohol, concentrirt oder sehr mit Wasser verdünnt, verbindet sich nicht mit Sauerstoff, Platinmohr bewirkt diese Verbindung auf ähnliche Weise wie die des Wasserstoffs und Sauerstoffs; aber auch andere Substanzen bewirken sie. Man hat lange geglaubt, daß dazu sogenannte Fermente nöthig sind, bis Duflos gefunden hat, daß Holzspäne, mit Essig getränkt, auf dieselbe Weise, wie das Platin, diese Verbindung bewirken. Man könnte glauben, daß mit dem Essig sich von dem Ferment in die Späne hineingezogen habe; allein diese Fermente werden nach einiger Zeit durch den Sauerstoff der Luft zersetzt, und Duflos hat durch bloße Hobelspäne mehrere Monate hindurch Essigbildung bewirken können. Stellt man Essig dar, indem man Bier oder gegohrene Flüssigkeiten dieser Art der Luft aussetzt, so trüben sich diese Flüssigkeiten, und die ausgeschiedenen festen Substanzen, die

größtentheils organischer Natur sind, bewirken die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Alkohol, so daß also solche Körper die Stelle des Platins vertreten können. Auch von diesen schwammigen Gebilden kann Sauerstoffgas condensirt werden und dieser sich dann mit dem Alkohol verbinden.

Mehr Aufklärung erhält man über die Wirkung der Contactsubstanzen, wenn sie zersetzend wirken. Leitet man Ammoniakgas über glühende Kupfer- oder Eisen-späne, so zersetzt es sich vollständig in Stickstoff und Wasserstoff, während es sich nur unbedeutend zerlegt, wenn man es bei derselben Temperatur über Platinspäne oder Glasstückchen leitet. Sehr wichtig ist die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds; auch bei dieser findet nach der Größe der Oberfläche der festen Körper und nur an derselben die Zersetzung statt, aber Basen und Säuren wirken verschieden, diese bewirken, daß die Verbindung fester wird, jene, daß sie sich zersetzen. Ebenso wichtig ist die Zerlegung des chlorsauren Kalis vermittelt Kupferoxyds, Mangansuperoxyds und anderer Oxyde dieser Art (siehe den ersten Theil dieser Abhandlung); erhitzt man chlorsaures Kali, so entwickelt sich etwas über dem Schmelzpunkt desselben Sauerstoffgas, indem Chlorkalium und überchlorsaures Kali sich bilden, welches bei gesteigerter Temperatur sich gleichfalls in Chlorkalium und Sauerstoff zerlegt. Mengt man aber die eben genannten Oxyde mit dem chlorsauren Kali und erhitzt sie bis zum Schmelzen, so findet eine rasche Entwicklung von Sauerstoffgas statt, Chlorkalium bleibt zurück und überchlorsaures Kali wird dabei nicht gebildet. Um die Wirkung der Oxyde recht deutlich zu beobachten, kann man ein Rohr mit chlorsaurem Kali und Kupferoxyd und ein Rohr mit bloßem chlorsauren Kali, beide mit einem Entbindungsrohr versehen, in ein Metallbad stellen; bei einer gewissen Temperatur wird das chlorsaure Kali vermittelt Kupferoxyd vollständig

zersetzt, während das blofse chlorsaure Kali keine Spur Sauerstoffgas entwickelt. Mengt man das chlorsaure Kali mit Kieselsäure, so verhält es sich beim Erhitzen eben so wie blofses chlorsaures Kali. Bei der Zerlegung des chlorsauren Kalis wird Wärme frei; bei der Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds findet dieses gleichfalls statt, und diese Wärme oder ihre Ursache ist es, weßwegen Silberoxyd und andere Metalloxyde den Sauerstoff, der auch durch eine erhöhte Temperatur ausgetrieben wird, abgeben, weßwegen sie sich also zugleich mit dem oxydirten Wasser zerlegen.

Bei der Umänderung der Holzfaser und der Stärke in Dextrin, des Dextrins, des Gummis und des Rohrzuckers in Traubenzucker ist es ein flüssiger Körper, wodurch sie bewirkt wird. Es ist bekannt, dafs, wenn man Stärke mit verdünnter Schwefelsäure kocht, sie sich schnell in Dextrin und Zucker umändert, zu welcher Zeit man die Flüssigkeit untersuchen mag, so findet man stets die zugesetzte Schwefelsäure im freien Zustande darin, und zwar stets dieselbe Menge; je mehr Schwefelsäure man zusetzt, desto schneller geschieht die Umänderung, wobei ein Aufnehmen von Wasser stattfindet. Diese Umänderung bewirkt man auch mit Salpetersäure, bei dieser erhält man noch ein interessantes Zwischenproduct; rührt man nämlich 40 Th. trockner Stärke mit $1\frac{1}{2}$ Th. Wasser an, setzt 2 Proc. vom Gewicht der Stärke Salpetersäure hinzu, und läßt die Masse zuerst an der Luft trocknen und dann in einem Wasserbade, so dafs die Temperatur nicht über 100° steigt, so löst die so erhaltene Verbindung sich leicht in kochendem Wasser auf, wenn man aber nicht mehr als 5 Th. Wasser dazu genommen hat, so gelatinirt die Auflösung beim Erkalten, sie verhält sich ganz so wie die Moosstärke, die allgemein verbreitet in den Flechten und Algen vorkommt. Kocht man diese Auflösung längere Zeit, und besonders mit einem Zusatz von Säure, so verliert sie die Eigen-

schaft zu gelatiniren. Die Bildung von Dextrin und Traubenzucker geschieht hier nur, indem die Schwefelsäure oder die anderen Säuren die Verbindung des Wassers bewirken. Die Umänderung der Stärke in Dextrin wird gleichfalls durch eine Temperatur von 150° bewirkt, so daß also die Säure oder die Wärme hier eben so wirken, wie Platin oder Wärme bei der Verbindung von Wasserstoff- und Sauerstoffgas. Wie die Säuren sich zur Stärke verhalten, so verhält sich auch der Körper, welcher im Malzauszug enthalten ist, zur Stärke bei einer Temperatur von ungefähr 70° ; da man diesen, welchen man mit dem Namen Diastase bezeichnet hat, noch nicht rein darstellen können, so kann man nicht so bestimmt als bei den Säuren nachweisen, daß er sich bei der Anwendung der Stärke nicht verändere, die geringe Menge, welche man jedoch von dieser Substanz selbst im unreinen Zustande bedarf, zeigt offenbar, daß sie nur durch Berührung wirksam ist.

Am auffallendsten ist die Umänderung des Rohrzuckers in Traubenzucker; nur wenige Procente Schwefelsäure braucht man zu einer Rohrzuckerauflösung hinzuzusetzen, und ohne daß man sie erwärmt, kann man mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali schon Traubenzucker darin nachweisen; andere Säuren ändern ihn ohne Erwärmung gleichfalls leicht in Traubenzucker um; auch durch Essigsäure geschieht diese Umänderung, wenn er damit gekocht wird. Dieses ist der Grund, weshalb bei der Rohrzuckerdarstellung sogleich zu dem ausgepressten Saft Kalkerde hinzugesetzt werden muß. Der Saft der Rükelrüben, den der Verf. hat untersuchen können, reagirte vollkommen neutral, so daß in der Wurzel diese Umänderung nicht stattfinden kann; bei jeder Verletzung derselben kann sich aber Säure bilden, und dann wird der Zucker dadurch zersetzt. Den Zucker, welcher sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohrzucker bildet, hat der Verf. krystallisirt erhal-

ten. Der Zucker, in welchen der Rohrzucker sich umändert, wenn man Hefe zu einer Auflösung desselben hinzusetzt, scheint vom Traubenzucker verschieden zu seyn; der Verf. hat ihn nicht krystallisirt erhalten können, auch polarisirt er das Licht viel weniger als dieselbe Menge Traubenzucker. Seine Bildung ist sehr merkwürdig; es ist nämlich eine den Hefekügelchen beigemengte Substanz, die man mit Wasser ausziehen kann, und deren klare Auflösung die Umänderung des Rohrzuckers in diese Zuckerart bewirkt. Dieses ist auch der Grund, weshalb, wenn man Rohrzucker mit ausgewaschener Hefe versetzt, die Gährung viel langsamer erfolgt, als wenn man sie nicht auswäscht; denn in der ausgewaschenen Hefe muß diese Substanz sich erst bilden. Gewöhnliche Hefe bringt in einer Rohrzuckerauflösung die Gährung eben so rasch hervor, und sie geht darin eben so schnell von statten, als in einer Traubenzuckerauflösung. Von diesem Zucker ist wieder der Zucker verschieden, den man durch Schmelzen des Rohrzuckers erhält. Bei einer Temperatur von 160° kann man den Rohrzucker, wenn man ihn vorsichtig erhitzt, schmelzen; er zerfließt alsdann vollständig an der Luft und löst sich in absolutem Alkohol auf, geht mit Ferment in Gährung über und polarisirt das Licht weit weniger als der Rohrzucker. Geschmolzener Rohrzucker krystallisirt nicht wieder nach dem Schmelzen ¹⁾; schmilzt man dagegen den Rohrzucker mit Wasser, wie es bei der Verfertigung der Bonbons geschieht, und steigert die Temperatur nicht höher als 154° , so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten, und man erhält eine glasige Masse, die größtentheils aus Rohrzucker besteht und mechanisch eingeschlossenes Wasser enthält; dieses löst ein Theilchen Rohrzucker nach dem andern auf und sondert es

1) Berzelius ist es einmal gelungen, durch Einwirkung des Sonnenlichts diesen Zucker in gewöhnlichen Rohrzucker umzuändern. (Ärsberättelse 1840, p. 440.)

wieder krystallinisch aus (denn ein nicht krystallisirter sogenannter amorpher Körper ist leichter in Wasser löslich als ein krystallisirter), bis zuletzt die ganze Masse krystallinisch geworden ist (abgestorben ist). Zerbricht man eine solche Masse, so kann man ganz deutlich in der Mitte und zwischen den Krystallen das Wasser erkennen. Vielleicht ist mit diesem Zucker der Zucker identisch, welchen man erhält, wenn man Rohrzucker lange Zeit bei einer Temperatur von 110° kocht, und der nach Fensky das Licht gar nicht polarisirt; auch vielleicht der Zucker, den Peligot und Mulder erhielten, wenn sie Rohrzucker sehr lange Zeit mit verdünnten Säuren kochten, und von dem sie angeben, daß er nicht krystallisirbar sey.

Ueber die Zersetzung, die Traubenzucker und andere Zuckerarten bei der Gährung erleiden, herrscht keine verschiedene Meinung, so daß es allgemein anerkannt ist, was sich auch leicht nachweisen läßt, daß sich dabei Kohlensäure und Alkohol bilden, indem ein Drittel des Kohlenstoffs des Zuckers sich mit Sauerstoff zu Kohlensäure, und zwei Drittel mit Wasserstoff und Sauerstoff zu Alkohol verbinden; auf ein Maafs Kohlensäuregas bildet sich demnach ein Maafs Alkohol; je nach der Zuckerart, welche gährt, giebt sie Wasser ab, wie der Traubenzucker, oder nimmt Wasser auf, wie der in Alkohol lösliche Zucker. Der Körper aber, der diesen Proceß bewirkt, und durch den wir ihn bisher haben bewirken können, ist organischer Natur; aber selbst die Entstehung dieser Körper ist auch bei den organischen eine ungewöhnliche. Ohne daß man weiter auf die verschiedenen Meinungen über diesen Proceß einzugehen nöthig hat, kann man die Thatfachen, worauf es wesentlich hier ankommt, durch bestimmte Versuche sicher ermitteln. Die Hefe besteht aus runden und ovalen Kügelchen, welche so groß sind, daß sie durch feines Filtrirpapier nicht hindurchgehen; bringt man etwas von

dieser Hefe in ein Glasrohr, welches unten mit einer Papierscheibe verschlossen ist, und stellt dieses Glasrohr in eine Zuckerauflösung, so findet während mehrerer Tage nur in dem Glasrohr die Gährung statt, der Zucker tritt durch das Papier hinein, wird dort zersetzt, und der Alkohol tritt heraus und verbreitet sich in der Flüssigkeit, die Flüssigkeit sättigt sich mit Kohlensäure, gasförmige Kohlensäure entweicht, jedoch nur aus dem Rohr, aber in großer Menge; erst wenn nach längerer Zeit das Papier, indem es weich wird, Hefekügelchen durchläßt, beginnt an der Oberfläche derselben der Gährungsproceß. Dieser Versuch beweist genügend, daß nur an der Oberfläche der Kügelchen die Gährung vor sich geht. Schwann und auch der Verf. haben noch andere Versuche angestellt, die zu demselben Resultat führen, aber nicht so klar sind. Nie hat der Verf. eine Gährung ohne Hefekügelchen, und nie an einer andern Stelle als an der Oberfläche derselben beobachtet. Man bedarf von diesen Kügelchen nur 1 Proc. von der Masse des Zuckers; während der Gährung, wenn man ausgebildete Kügelchen nimmt, verändern sie sich nur wenig; sie hören auf, die Gährung zu bewirken, wenn sie zerstört werden; bringt man gährungszerstörende Substanzen, z. B. schwefelsaures Kupferoxyd oder Sublimat unter dem Mikroskop zu diesen Kügelchen, so sieht man, wie sie sogleich zusammenschrumpfen. Die Hefekügelchen verhalten sich demnach zum Zucker oder zum Zucker und Wasser, die die Bestandtheile enthalten, woraus sich Alkohol und Kohlensäure bilden, wie das Platin zum oxydirten Wasser.

Diejenigen Naturforscher, die sich mit dem Studium der einfachsten organischen Wesen beschäftigt haben, erklären die Hefekügelchen für organische Wesen, und in der That läßt sich auch aus der Art, wie sie sich bilden und wie sie erscheinen, keine andere Folgerung machen; sie bilden sich, ehe daß eine bemerkbare Gährung stattfindet, in den bekannten in Gährung übergehenden

Pflanzensäften. Zuerst bemerkt man in diesen, etwa nach drei Tagen, Pünktchen von der kleinsten Dimension, einzeln oder wie zu Perlschnüren an einander gereiht, diese vergrößern sich, indem man deutlich sieht, daß diese Vergrößerung von Innen aus stattfindet; zuletzt bemerkt man inwendig eine granulöse Masse, umgeben mit einer hellen Hülle; manchmal sind sie länglich, und man bemerkt zwei und drei granulöse Kerne. Bei der Zuckergährung hat der Verf., wenn er schon gebildete Hefe anwandte, keine weitere Entwicklung bemerkt, wenn man aber die Hefe eine Zeit lang stehen läßt, so beobachtet man dieselben Verästelungen, wie bei den Conferven; eine wirtelförmige Verästelung bildet sich bei den organischen Wesen, die sich in den Molken bilden; der reichliche klare Absatz, der sich in den klaren Molken innerhalb einiger Wochen bildet, so wie die ganze Hefe sind von organischer Natur und meist mit einer unorganischen Substanz gemengt. Nach den Versuchen mehrerer Naturforscher, nach denen von Schulze, Schwann und Anderen, bilden sich diese Wesen nicht, wenn man keine Luft oder nur gegläute Luft zuläßt; welches gegen eine *Generatio aequivoca* sprechen würde, während dagegen der Beginn eines organischen Wesens aus einem der Beobachtung sich entziehenden Pünktchen in einer Flüssigkeit wieder dafür spricht. Eine wichtige Frage ist, was aus diesen Wesen wird, wenn sie, statt im Wasser, an der Luft sich entwickeln, ob der gewöhnliche *Mucor* daraus entsteht, wie Hr. Kützing behauptet; *Mucor*, zu einer gährungs-fähigen Flüssigkeit hinzugesetzt, bringt diese nicht schneller zur Gährung, als es ohne denselben der Fall ist, und die Hefe lange Zeit auf feuchter Leinwand der Luft ausgesetzt, entwickelte sich nicht zu *Mucor*.

Das Vorkommen ähnlicher organischer Wesen im Darmkanal der Pflanzenfresser ist interessant; nach der vom Hrn. Trommer angegebenen Methode, Trauben-

zucker aufzufinden, kann man sich leicht überzeugen, daß bei vegetabilischer Nahrung Zucker sich im Magen und im Darinkanal bis zum Dickdarm findet; in diesem Theil des Darmkanals finden sich auch diese organischen Wesen in sehr großer Menge, im Dickdarm dagegen verschwinden sie und in den Faeces sind sie nicht enthalten. Durch Hrn. Remack ist der Verf. auf ihre Anwesenheit zuerst aufmerksam gemacht worden; von Hrn. Purkinje, Hrn. Böhm und des Verf. Bruder sind sie gleichfalls oft beobachtet worden. Es ist im hohen Grade wahrscheinlich, daß bei vegetabilischer Nahrung im Darmkanal neben der Verdauung ein Gährungsproceß stattfindet, durch welchen Alkohol und Kohlensäure gebildet werden; diese ist gewöhnlich die Ursache der Blähungen. Vom Blut, welches den Darmkanal umspült, kann die Kohlensäure aufgelöst und durch die Lungen exhalirt werden; es ist daher nicht nöthig, daß sie auf einem anderen Wege ausgeleert werde. Die organischen Wesen im Darinkanal sind gewöhnlich Ellipsoide mit zwei hellen Kernen, zuweilen enthalten sie auch eine granulöse Masse wie die der gährenden Flüssigkeiten.

Boutron und Frémy haben neulich gezeigt, daß der Milchezucker der Milch sich in Berührung mit Käsestoff in Milchsäure umändere, welche sich mit dem Käsestoff verbindet, und daß, wenn man letzteren von der Milchsäure durch einen Zusatz von saurem kohlensaurem Natron abscheide und frei mache, man im Stande ist eine neue Menge Zucker in Milchsäure umzuändern; die Milchsäure ist bekanntlich so zusammengesetzt, daß sie durch Ausscheidung von Wasser und eine Umsetzung der Atome aus dem Milchezucker gebildet werden kann. Der Verf. hat auf diese Weise eine große Menge Milchezucker in Milchsäure ungeändert, denn der Versuch gelingt sehr leicht. Da hierbei eine Verbindung von Käsestoff mit der Milchsäure sich bildet, so kann der Käsestoff bei dieser Veränderung auch durch seine chemi-

sche Verwandtschaft zur Milchsäure einwirken. Das Coaguliren der Milch für die Käsebereitung scheint aber auf einem andern Grunde zu beruhen; man wendet dazu den sogenannten Lab an. Gewöhnlich ist man der Meinung, es sey die innere Haut des Kälbermagens, welche das Coaguliren bewirkt. Dieses ist jedoch nicht der Fall; aller Lab, den der Verf. erhalten konnte, war bereitet worden, indem man den Magen umkehrte, und nicht allein die Schleimhaut, sondern auch die Muskelschicht abschabte, so daß nur das Peritoneum übrig blieb, auch ist es ihm gelungen, mit andern Theilen des Peritoneums, z. B. mit dem Theil, welcher den Blinddarm überzieht, eben so gut die Coagulirung des Käsestoffs zu bewirken. Diese Coagulirung erfolgt, wenn man die Milch ein wenig erwärmt, in einigen Stunden, man mag die Haut hineinlegen oder einen warmen wässrigen Auszug der Haut hineingießen; weder die Haut noch der Auszug reagirte sauer; auch fand in der Milch selbst beim Coaguliren keine Säurebildung statt.

Wird eine chemische Verbindung dadurch bewirkt, daß eine Substanz sich mit einer andern verbindet und diese dann an eine dritte überträgt, so findet dabei etwas Aehnliches statt, wie bei der Verbindung durch eine Contactsubstanz. Schweflichte Säure hat eine größere Verwandtschaft zum Sauerstoff als Stickstoffoxyd, dessen ungeachtet verbindet sich die schweflichte Säure, wenn man sie mit Sauerstoffgas mengt und lange damit stehen läßt, nicht damit, während Stickstoffoxyd mit Sauerstoff sogleich salpetrichte Säure bildet, welche an die schweflichte Säure den aufgenommenen Sauerstoff sogleich abgibt; dieser Sauerstoff ist also, indem er sich mit dem Stickstoff verband, in einen solchen Zustand versetzt worden, daß er sich mit der schweflichten Säure verbinden kann. In denselben Zustand wird er versetzt, wenn man ihn mit porösem Platin in Berührung bringt, welches die Verbindung der schweflichten Säure mit dem Sauer-

Sauerstoff eben so bewirkt, wie die des Wasserstoffs und Sauerstoffs.

Alle diese Processe, und unter diesen am meisten die Bildung der Aetherarten und des Aethers führen darauf, daß Zersetzung und Verbindung durch die Lage der Theile gegen einander und ihre Stellung gebindert werden können, daß diese jedoch durch die Kraft, wodurch die Theile (Atome) von Substanzen, mit denen sie in Berührung kommen, angezogen werden, so verändert werden können, daß die Zersetzung oder die Verbindung erfolgt; daß diese Anziehung aber sehr stark und gegen Substanzen verschiedener Natur verschieden ist, zeigt das Verhalten der Gasarten gegen die Kohle, und insbesondere gegen den Platinmohr.

Berzelius nennt diese Kraft *katalytische Kraft*, mit demselben Rechte, wie man Adhäsionskraft, Verdunstungskraft u. s. w. sagt, und bezeichnet damit eine Kraft, deren Wirkung darin besteht, chemische Verbindungen zu zersetzen, und die verschiedenen Substanzen, welche bei dieser Zersetzung chemisch sich nicht verändern, eigenthümlich ist. Um nur den Vorgang zu bezeichnen, hat der Verf. diese Substanzen Contactsubstanzen und den Proceß selbst eine chemische Zersetzung oder Verbindung durch Contact genannt.

IV. *Beitrag zur Chemie des Uran's;* *von Dr. Wilhelm Delffs.*

Es ist bekannt, daß die Lösung des Uranoxyds im kohlen-sauren Ammoniak, welche man bei der Analyse der Pechblende nach Arfvedson's Methode erhält, bei einem gewissen Grade der Concentration kleine durchsichtige, schwefelgelbe Krystalle an die Gefäßwandungen