I. *Ueber den Zusammenhang der katalytischen
Erscheinungen mit der Allotropie;
von C. S. Schönbein.*

(Eine vom Hrn. Verf. mitgetheilte akadem. Einladungsschrift.)

Die Zahl der bis jetzt bekannt gewordenen Erscheinungen, welche man katalytische oder Contactswirkungen zu nennen pflegt, ist schon ziemlich groß geworden und wird täglich noch mehr wachsen. Berzelius, welcher auf diese räthselhaften Phänomene zuerst aufmerksam machte, wie auch Mitcherlich, der sich mit denselben ebenfalls vielfach beschäftigte, Jeder dieser ausgezeichneten Forscher hat sich wohl gehütet, über die nächste Ursache besagter Erscheinungen auch nur eine Meinung zu äußern; denn wenn der Eine das Wort »Katalyse«, der Andere den Ausdruck »Contactswirkung« gebrauchte, so wollte Keiner von ihnen, wenn ich sie anders richtig verstanden habe, damit eine Erklärung geben, sollte nur eine eigenthümliche Klasse chemischer Thatsachen kurz bezeichnet werden, und hat man mit diesen Namen in der Wissenschaft Mißbrauch getrieben, so sind hieran die genannten Männer sicherlich nicht schuld.

Ich halte dafür, das jetzt die Zeit gekommen sey, wo manche der katalytischen Erscheinungen sich besser als bisher verstehen lassen, d. h. auf eine andere Reihe von Thatsachen, welche in den letzten Jahren bekannt geworden sind, bezogen werden können.

Ich spreche hier von der merkwürdigen Fähigkeit mancher einfachen Körper, unter dem Einflusse gewichtloser und gewichtiger Agentien wesentliche Veränderungen in

dem ganzen Complex ihrer Eigenschaften zu erleiden, welche Art von stofflicher Veränderung Berzelius mit dem Worte »Allotropie« bezeichnet hat, und im Folgenden soll versucht werden eine Anzahl katalytischer Erscheinungen auf allotrope Verhältnisse zurückzuführen.

Zuallernächst muß ich die Thatsache als eine höchst bemerkenswerthe hervorheben, daß die meisten und auffallendsten Contactswirkungen an Sauerstoffverbindungen wahrgenommen werden, von welchen uns das Wasserstoffsuperoxyd das lehrreichste Beispiel liefert.

Eine Reihe einfacher Materien, wie z. B. das Platin, Gold, Iridium, Silber, Kohle u. s. w., ohne stofflich an der Zersetzung Theil zu nehmen, zerfallen die genannte Verbindung in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas. Andere katalysirende Substanzen zusammengesetzter Art, indem sie das Wasserstoffsuperoxyd zerlegen, erleiden selbst eine Zersetzung, wie z. B. die Oxyde der vorhin genannten Metalle, welche bekanntlich vollständig reducirt werden, oder eine Anzahl metallischer Superoxyde, welche einen Theil ihres Sauerstoffes verlieren, wie z. B. das braune Bleioxyd, der Braunstein u. s. w.

Diese Zersetzungserscheinungen haben, seit sie durch Thenard entdeckt worden, ihrer Ungewöhnlichkeit halber mit vollem Rechte grofse Verwunderung erregt, und sie sind es auch vorzugsweise gewesen, welche die Aufmerksamkeit der theoretischen Chemiker auf das Gebiet der katalytischen Phänomene hingelenkt haben. Man kann daher die Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes mit eben dem Rechte als ein Fundamentalphänomen betrachten, mit dem wir die Elektrolyse des Wassers für das Vorbild aller elektrochemischen Zersetzungen ansehen dürfen.

Wäre es nun möglich, die nächste Ursache der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes zu ermitteln, so vermöchten wir auch diejenige der Katalyse anderer, wenigstens der sauerstoffhaltigen, Verbindungen zu erkennen, gerade so wie die richtige Erklärung der Elektrolyse des Wassers nothwendig auch zur Erklärung

der elektrolytischen Zersetzung aller sauerstoffhaltigen Verbindungen, des Kalis, Bleioxydes u. s. w. führt.

Aus diesem Grunde will ich daher auch das Wasserstoffsuperoxyd als Gegenstand wählen, an dem versucht werden soll, über das Verhältniß der Katalyse zur Allotropie im Zusammenhange die Ansichten zu begründen, welche ich in den vergangenen Jahren da und dort nur vereinzelt ausgesprochen habe.

So lange die Thatsache noch unbekannt war, deren Ermittlung ich für die wichtigste Entdeckung halte, welche in den neuesten Zeiten auf dem Gebiete der Chemie gemacht worden, die Thatsache nämlich, das einfache Körper die Fähigkeit besitzen, sowohl in Bezug auf ihr chemisches, als physikalisches Verhalten in sehr verschiedenen Zuständen zu existiren, konnte auch nicht die Rede davon seyn, den nächsten Grund der Katalyse einzusehen, weil nach meinem Ermessen die unmittelbare Ursache dieses Phänomenes in allotropen Verhältnissen zu suchen ist.

Dafs unter die Zahl der allotropisirbaren Elemente auch der Sauerstoff gehöre, darf jetzt, denke ich, für eben so gewifs angesehen werden, als die Allotropisirbarkeit des Kohlenstoffes, Schwefels, Phosphors u. s. w., und ich habe wiederholt darzuthun versucht, dafs nicht nur der freie, sondern auch der chemisch gebundene Sauerstoff in zwei verschiedenen allotropen Modificationen: als chemisch activer und passiver, als ozonisirter und gewöhnlicher Sauerstoff oder als $\overset{\circ}{\text{O}}$ und O zu bestehen vermöge.

Was das zweite Sauerstoffäquivalent des Wasserstoffsuperoxydes betrifft, so unterliegt es für mich keinem Zweifel, dafs es im ozonisirten Zustande existirt, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil es Oxydationswirkungen hervorbringt, welche auch der freie ozonisirte — nicht aber der gewöhnliche Sauerstoff zu bewerkstelligen im Stande ist.

Vom freien $\overset{\circ}{\text{O}}$ haben meine Versuche dargethan, dafs er nicht nur durch Erhitzung, sondern auch durch blofse

Berührung mit gewissen Substanzen, z. B. Kohle, den Oxyden der edeln Metalle, den Superoxyden des Bleies, und Mangans, Eisenoxyd u. s. w. bei gewöhnlicher Temperatur in O übergeführt werden kann.

Ist nun, wie ich annehme, das Wasserstoffsuperoxyd wirklich $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$, vermag durch die Kohle, das Mangansuperoxyd u. s. w. das freie $\overset{\circ}{\text{O}}$ in O umgewandelt zu werden, und ist es ferner Thatsache, daß die Kohle u. s. w. $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ in HO und O umsetzt, so scheint es mir in hohem Grade wahrscheinlich zu seyn, daß die nächste Ursache der durch die genannten Substanzen bewerkstelligten Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes in der Ueberführung des $\overset{\circ}{\text{O}}$ dieser Verbindung in O liege.

Wohl bekannt ist, das Wasser und gewöhnlicher Sauerstoff sich nicht zu Superoxyd vereinigen lassen und letzterer im $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Zustande existiren muß, wenn er mit HO verbindbar seyn soll. Daß der Sauerstoff im Augenblicke seiner elektrolytischen Abtrennung vom Wasserstoff in diesem Zustande sich befindet, ist eine bekannte Thatsache, und eben so, daß ein Theil dieses Sauerstoffs an der positiven Elektrode mit Wasser zu $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ zusammentritt, während ein anderer Theil frei, bei weitem der größte Theil jedoch (wahrscheinlich unter dem Einflusse des Platins) in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt wird. Auch das Bariumsuperoxyd enthält die Hälfte seines Sauerstoffs als $\overset{\circ}{\text{O}}$, und jeder Chemiker weiß, daß unter Mithülfe einer kräftigen Säure dieses $\overset{\circ}{\text{O}}$ auf HO sich übertragen läßt, worauf ja bekanntlich die gewöhnliche Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes beruht.

Wenn aber O als solches mit Wasser keine chemische Verbindung eingehen kann und nur $\overset{\circ}{\text{O}}$ dieß zu thun vermag, so folgt hieraus, daß das Wasserstoffsuperoxyd durch alle Agentien zersetzt oder katalysirt werden muß, welche das $\overset{\circ}{\text{O}}$ dieser Verbindung in O überzuführen vermögen;

denn nachdem $\overset{\circ}{\text{O}}$ in O verwandelt ist, sind auch dessen Beziehungen zum Wasser verändert und muß O austreten.

Die Zustandsveränderung des im Wasserstoffsuperoxyd enthaltenen $\overset{\circ}{\text{O}}$ kann bekanntermassen durch die Wärme so rasch bewerkstelligt werden, daß der verwandelte Sauerstoff unter Explosion vom Wasser sich abtrennt, und ganz ähnlich wirken die edeln Metalle und deren Oxyde; wohl bekannt ist aber auch die Thatsache, daß die Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes, durch welche Mittel sie bewerkstelligt werden mag, immer unter Entwicklung von Wärme stattfindet, woraus zu erhellen scheint, daß diese Erscheinung auf das Innigste zusammenhänge mit der Ueberführung von $\overset{\circ}{\text{O}}$ in O.

Ich halte es nicht nur für möglich, sondern sogar für höchst wahrscheinlich, daß bei der Ueberführung der verschiedenen Zustände des Sauerstoffes in einander auch die Beziehungen dieses Körpers zur Wärme verändert werden, oder um meine Ansicht bestimmter auszusprechen, daß die specifische oder latente Wärme von $\overset{\circ}{\text{O}}$ eine andere und zwar größere als die von O sey, woraus folgen würde, daß beim Uebergang von $\overset{\circ}{\text{O}}$ in O sich Wärme entbände. Besäßen wir den ozonisirten Sauerstoff im reinen Zustande, so wäre es leicht, die Richtigkeit dieser Vermuthung auf die unmittelbarste Weise darzuthun: es müßte ein solcher Sauerstoff bei seiner mittelst Kohle, Eisenoxyds, Mangansuperoxyds u. s. w. bewerkstelligten Desozonisation eine Temperaturerhöhung zeigen, falls meine Vermuthung Grund hätte. Die Thatsache jedoch, daß bei der Abscheidung von Sauerstoff aus Verbindungen, in welchen wir das Vorhandenseyn von $\overset{\circ}{\text{O}}$ annehmen dürfen, eine merklich starke Wärmeentwicklung eintritt, die in manchen Fällen selbst bis zur Glühhitze geht, scheint mir der Vermuthung Raum zu geben, daß die nächste Ursache dieser Erscheinung in der Ueberführung des gebundenen $\overset{\circ}{\text{O}}$ in O zu suchen sey.

In fraglicher Beziehung liefert uns das Verhalten des chloresauren Kalis ein äußerst belehrendes Beispiel. Eben bei seinem Schmelzpunkt entbindet dieses Salz noch keine Spur von Sauerstoff, führt man aber in das geschmolzene Chlorat nur geringe Mengen Eisenoxyds u. s. w. ein, so findet nicht nur eine stürmische Entwicklung von gewöhnlichem Sauerstoff statt, sondern es tritt auch eine so starke Entbindung von Wärme ein, daß die in Zersetzung begriffene Salzmasse sich bis zum Glühen erhitzt.

Daß im Kalichlorat activer Sauerstoff enthalten sey, zeigen dessen eminente Oxydationswirkungen augenfällig genug, und weil der aus dem Salze abgeschiedene Sauerstoff O ist, so muß er aus $\overset{0}{O}$ entstanden seyn. Wir können deshalb kaum umhin, die nächste Ursache der während der Zersetzung des Salzes stattfindenden Wärmeentwicklung in etwas Anderem als in der Ueberführung seines $\overset{0}{O}$ in O zu suchen.

Würde die besagte Zersetzung nur in einer einfachen Abtrennung des im Salze enthaltenen Sauerstoffs bestehen, so sollte den gewöhnlichen physikalischen Ansichten gemäß nicht nur keine Wärmeentwicklung stattfinden, sondern sogar Erkältung eintreten, da hierbei der ursprünglich feste Sauerstoff Gasform annimmt. Weil aber in der Wirklichkeit das Gegentheil geschieht, so scheint mir diese Thatsache auf das bestimmteste dahin zu deuten, daß bei der Ueberführung von $\overset{0}{O}$ des Kalichlorates in O auch die Beziehungen des Sauerstoffs zur Wärme eine wesentliche Veränderung erleiden.

Aehnlich diesem Salze verhält sich das Wasserstoffsuperoxyd, welches bekanntlich bei seinem Zerfallen in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff eine merkliche Temperaturerhöhung zeigt, und die auffallende Erscheinung, daß die Oxyde der edeln Metalle, indem sie das Wasserstoffsuperoxyd katalysiren, selbst in Metall und O zerfallen, möchte theilweise wenigstens der Wärme zugeschrieben werden dürfen, die sich in Folge der Zersetzung von HO_2

entbindet. Der Umstand jedoch, daß viele der Substanzen, welche das freie $\overset{\circ}{\text{O}}$ in O überführen, oder das Wasserstoffsuperoxyd und das Kalichlorat katalysiren, Sauerstoffverbindungen sind, welche selbst $\overset{\circ}{\text{O}}$ enthalten, scheint der Vermuthung Raum zu geben, daß das gebundene $\overset{\circ}{\text{O}}$ gewisser Substanzen das Vermögen besitze, das $\overset{\circ}{\text{O}}$ gewisser anderer Verbindungen in O zu verwandeln, dabei in der Regel selbst die gleiche Zustandsveränderung erleidend, so daß manche $\overset{\circ}{\text{O}}$ haltigen Verbindungen sich gegenseitig zu katalysiren im Stande sind. $\text{MnO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ und $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ verlieren beide bei ihrer Berührung Sauerstoff und die Temperatur, bei welcher unter diesen Umständen O aus dem Braunstein entbunden wird, ist merklich niedriger, als diejenige, bei der dieses Superoxyd für sich allein Sauerstoff frei werden läßt.

Dadurch, daß man stark mit Wasser verdünntes Wasserstoffsuperoxyd zur Katalyse anwendet, läßt sich letztere so verlangsamen, daß die Temperatur dieses Gemisches während der Zersetzung von HO_2 nur unbedeutend sich erhöht, und doch lehrt die Erfahrung, daß auch unter diesen Umständen die Oxyde der edeln Metalle reducirt werden und die Superoxyde des Bleies, Mangans u. s. w. einen Theil ihres Sauerstoffes im O-Zustande abgeben.

Diese Thatsachen zeigen, daß bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes das Goldoxyd, Silberoxyd, Bleisuperoxyd u. s. w. nicht durch die Wärme, sondern durch den desozonisirenden Einfluß zersetzt werden, welchen das $\overset{\circ}{\text{O}}$ des $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ auf das mit Gold, Silber oder PbO vergesellschaftete $\overset{\circ}{\text{O}}$ ausübt. Nur in dem Falle, daß concentrirtes Wasserstoffsuperoxyd katalysirt wird, kann ein Theil des zu diesem Zwecke verwendeten Goldoxydes u. s. w. zersetzt werden in Folge der starken Wärmeentwicklung, welche unter diesen Umständen stattfindet.

In Bezug auf den Gegenstand unserer Erörterung bieten

die Oxydationsstufen des Chlores ein ganz besonderes Interesse dar, weshalb wir sie auch einer nähern Betrachtung unterwerfen wollen.

Wie wohl bekannt, zeichnen sich diese Verbindungen durch ihr starkes Oxydationsvermögen aus und ist es auch Thatsache, daß keine derselben unmittelbar aus Chlor und gewöhnlichem Sauerstoff gebildet werden kann, eben so wenig als das Wasserstoffsuperoxyd aus Wasser und O, ein weiterer Grund, weshalb ich annehme, daß der Sauerstoff besagter Verbindungen im $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Zustande existire. Aus der Richtigkeit dieser Annahme würde aber auch folgen, daß die Oxydationsstufen des Chlores katalysirt werden müßten durch alle die Agentien, welche im Stande wären, das $\overset{\circ}{\text{O}}$ dieser Verbindungen in O überzuführen.

Wie nun die Wärme sowohl das freie als das an Wasser gebundene $\overset{\circ}{\text{O}}$ in O umändert, so vermag sie auch das $\overset{\circ}{\text{O}}$ sämtlicher Oxidationsstufen des Chlores in O überzuführen, und nach meinem Dafürhalten eben dadurch das Zerfallen dieser Verbindungen in Chlor und gewöhnlichen Sauerstoff zu bewerkstelligen. Das $\overset{\circ}{\text{O}}$ des $\text{Cl}\overset{\circ}{\text{O}}$, $\text{Cl}\overset{\circ}{\text{O}}_3$, $\text{Cl}\overset{\circ}{\text{O}}_4$ erleidet bekanntlich diese Zustandsveränderung so leicht, daß es gefährlich ist, mit den bezeichneten Materien umzugehen; denn sie zersetzen sich unter Detonation bei Temperaturen, die 100° noch nicht oder kaum erreichen.

Von $\text{Cl}\overset{\circ}{\text{O}}$ wissen wir, daß es in Berührung mit Kohlenpulver sofort in Cl und O zerfällt; das gleiche Pulver führt nach meinen Erfahrungen freies $\overset{\circ}{\text{O}}$ augenblicklich in O über, wie es bekanntlich auch rasch $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ in HO und O umsetzt. Wahrscheinlich ist nun, daß die Kohle in ähnlicher Weise das $\text{Cl}\overset{\circ}{\text{O}}$, $\text{Cl}\overset{\circ}{\text{O}}_3$, $\text{Cl}\overset{\circ}{\text{O}}_4$ zersetzt, in der sie das Wasserstoffsuperoxyd katalysirt, dadurch nämlich, daß sie das $\overset{\circ}{\text{O}}$ dieser Verbindungen verwandelt.

Daß selbst das chlorsaure Kali nicht bloß durch die Wärme, sondern auch durch eine Anzahl gewichtiger Agen-

tien katalysirt werden kann, und diese Substanzen die nämlichen sind, welche die Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes oder die Umwandlung des freien $\overset{\circ}{\text{O}}$ in O bewirken, sind ebenfalls jetzt wohl bekannte und weiter oben schon erwähnte Thatsachen. Das Kalichlorat, bei seinem Schmelzpunkte noch nicht zersetzbar, wird es durch die Gegenwart von Braunstein, Eisenoxyd u. s. w., und meine neuesten Versuche haben gezeigt, daß aus einem innigen Gemenge dieses Salzes mit Mangansuperoxyd nachweisbare Mengen Chlores sich entbinden bei einer Temperatur, die noch tief unter dem Schmelzpunkte des Chlorates liegt; welche Thatsache beweist, daß unter dem Einflusse des Mangansuperoxydes selbst die an Kali gebundene und noch feste Chlorsäure katalysirbar ist.

Es muß auffallend erscheinen, daß unter den Oxydationsstufen des Chlores gerade diejenige das geringste Oxydationsvermögen besitzt oder die größte Beständigkeit zeigt, welche am meisten Sauerstoff enthält, nämlich die Ueberchlorsäure. Sonst pflegt man anzunehmen, wenn der Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen mit einem Körper sich verbindet, daß das erste Sauerstoffäquivalent inniger an das Radikal gebunden sey als das zweite, dieses stärker als das dritte u. s. w. Nimmt man nun als Maass für die Größe der z. B. zwischen Chlor und Sauerstoff bestehenden Affinität die Temperaturen an, bei welchen die verschiedenen Oxydationsstufen des ersteren Körpers in ihre Bestandtheile zerfallen, so ist diese Affinität in $\text{Cl}\overset{\circ}{\text{O}}$, $\text{Cl}\overset{\circ}{\text{O}}_3$, $\text{Cl}\overset{\circ}{\text{O}}_4$ und $\text{Cl}\overset{\circ}{\text{O}}_5$ kleiner als die in $\text{Cl}\overset{\circ}{\text{O}}_7$, weil letzteres noch bei einer Temperatur besteht, bei welcher die übrigen Sauerstoffverbindungen des Chlores sich zersetzen.

Nach meinem Dafürhalten beruht diese leichtere oder schwierige Zersetzbarkeit der verschiedenen Oxydationsstufen des Chlores nicht auf einer schwächern oder stärkern Anziehung zwischen diesem Körper und dem Sauerstoff, d. h. auf einem lockern oder innigern Gebundenseyn dieses Sauerstoffes, sondern zunächst auf dem schwächern

oder stärkern Widerstände, den das $\overset{\circ}{O}$ besagter Verbindungen seiner Ueberführung in O entgegengesetzt. Erfahrungsgemäß übt die mit $\overset{\circ}{O}$ vergesellschaftete Materie einen großen Einfluß auf die Temperatur aus, bei welcher dieses $\overset{\circ}{O}$ in O übergeht: das an HO gebundene $\overset{\circ}{O}$ wird in O verwandelt, bei einer Temperatur, die weit unter derjenigen liegt, bei welcher das mit PbO vergesellschaftete $\overset{\circ}{O}$ die gleiche Zustandsveränderung erleidet, und es giebt einige Sauerstoffverbindungen, deren $\overset{\circ}{O}$ selbst bei den allerhöchsten Hitzgraden nicht in O überführbar ist, wie z. B. das $\overset{\circ}{O}$ des Eisenoxydes ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \overset{\circ}{O}$), welches $\overset{\circ}{O}$ unter gegebenen Umständen doch so leicht auf eine Reihe oxydirbarer Substanzen übertragen werden kann. Warum dieß so sey, wissen wir eben so wenig als wir zu sagen vermögen, weshalb die sieben Aequivalente ozonisirten Sauerstoffes der Ueberchlorsäure sich weniger leicht in O verwandeln lassen, als das $\overset{\circ}{O}$ der übrigen Oxydationsstufen des Chlores.

Aus Gründen, die von mir wiederholt ausgesprochen worden sind, betrachte ich das Chlor selbst als eine $\overset{\circ}{O}$ haltige Verbindung, als Muriumsuperoxyd $= \text{MuO} + \overset{\circ}{O}$, dessen $\overset{\circ}{O}$ eben so wenig als das $\overset{\circ}{O}$ des Eisenoxydes durch die Wärme in O umgewandelt werden kann, weshalb auch weder die eine noch die andere Verbindung in der Hitze sich zersetzt oder Sauerstoff liefert. Bringen wir aber mit $\text{MuO} + \overset{\circ}{O}$ eine Materie zusammen, welche geneigt ist, mit MuO eine Verbindung einzugehen, wie z. B. HO, KO u. s. w., so läßt sich das $\overset{\circ}{O}$ des Muriumsuperoxydes unter dem gleichzeitigen Einfluß der Wärme oder des Lichtes in O überführen, unter welchen Umständen sich HO, MuO (Salzsäure) bildet und gewöhnlicher Sauerstoff frei wird.

Aehnlich der Wärme und dem Lichte scheinen auch einige gewichtige Agentien auf wasserhaltiges Chlor ein-

zuwirken. Läßt man z. B. bei gewöhnlicher Temperatur durch eine mit feuchtem Kohlenpulver gefüllte Röhre Chlorgas strömen, so entsteht unter ziemlich starker Erhitzung eine so große Menge Salzsäure, daß die damit behaftete Kohle an der Luft dicke weiße Dämpfe ausstößt. Nach nicht langer Zeit hört die Wärmeentwicklung auf, damit aber auch die Bildung der Salzsäure, und es geht nun das Chlor unverändert über die feuchte Kohle. Eben so erfolgt ziemlich rasch die Erzeugung dieser Säure, wenn man Kohlenpulver mit Chlorwasser schüttelt, wobei eine gegebene Menge jener Materie scheinbar nur eine bestimmte Quantität Chlors in Salzsäure umwandelt, und ist dies geschehen, so verhält sich in letzterem wie im vorigen Falle diese Kohle völlig gleichgültig gegen Chlorwasser. Diese eintretende Wirkungslosigkeit rührt von einer Hülle von Salzsäure her, welche mit großer Innigkeit an den Kohlentheilchen haftet und von diesen nur durch eine heftige Glühhitze wieder vollständig entfernt werden kann. Ist dies bewerkstelligt, so zeigt die Kohle wieder ihre ursprüngliche Wirksamkeit, d. h. die Fähigkeit, Chlor und Wasser schon in der Kälte zur Salzsäurebildung zu bestimmen, um sie unter den vorhin erwähnten Umständen abermals zu verlieren. Die Einbuße dieses Vermögens läßt sich mit dem Verlust der Eigenschaft des Platins Wasserstoff zu entzünden, vergleichen, welchen dieses Metall beim Eintauchen in gewisse Gase, z. B. Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff u. s. w. dadurch erleidet, daß sich eine Hülle von Schwefel u. s. w. um dasselbe legt. Durch Erhitzen wird dieser Schwefel gerade so entfernt, wie die Salzsäure von der Kohle, und erlangt das Platin wieder die Fähigkeit, den Sauer- und Wasserstoff zur Wasserbildung zu bestimmen.

Die unlängst von mir ermittelte Thatsache, daß das Kalijodat, gemengt mit Mangansuperoxyd oder Graphit, in freies Jod, gewöhnlichen Sauerstoff und Kali zerfällt, wird schon bei einer Temperatur, die noch ziemlich tief unter dem Schmelzpunkte des Salzes liegt (siehe die Verhand-

lungen der naturforschenden Gesellschaft von Basel, III. Heft neue Reihe), gehört nach meinem Dafürhalten ebenfalls in die Klasse der katalytischen Erscheinungen und beruht zunächst auf einer Ueberführung des $\overset{\circ}{\text{O}}$ der Jodsäure in O.

Die Salpetersäure betrachte ich als eine Verbindung von $\text{NO}_2 + 3\text{O}$, von welchen drei Aequivalenten ozonisirten Sauerstoffes Eines jedoch leichter in O ausführbar ist als die beiden übrigen. Von der wasserfreien Salpetersäure ist bekannt, daß sie noch viel leichter in Untersalpetersäure ($\text{NO}_2 + 2\overset{\circ}{\text{O}}$) und gewöhnlichen Sauerstoff zerfällt, als das Wasserstoffsperoxyd in Wasser und O, indem die besagte Säure schon bei der schwächsten Erwärmung unter Explosion die erwähnte Zersetzung erleidet.

Durch die chemische Vergesellschaftung dieser Säure mit Wasser erhält sie allerdings eine gröfsere Beständigkeit, doch ist ihr erstes Hydrat immer noch ziemlich leicht zersetzbar durch Licht und Wärme in Untersalpetersäure und Sauerstoff. Wie diese Agentien, wirkt auch fein zerkleinerte vegetabilische Kohle schon bei gewöhnlicher Temperatur, ja nach meinen Erfahrungen noch unter dem Eispunkte auf das Monohydrat ein, ohne das hierbei eine merkliche Menge Kohlensäure sich erzeugte. Es ist daher kaum daran zu zweifeln, daß Kohlenpulver die wasserfreie Salpetersäure allerwenigstens eben so lebhaft als das Wasserstoffsperoxyd katalysiren würde.

Ihres ausgezeichneten oxydirenden Vermögens halber gehört die Uebermangansäure ($\text{Mn}_2\text{O}_7 = \text{Mn}_2\text{O}_5 + 5\overset{\circ}{\text{O}}$) zu den merkwürdigsten Sauerstoffverbindungen; denn schon in der Kälte giebt sie einen Theil ihres Sauerstoffes an eine Menge oxydirbarer Substanzen mit größter Bereitwilligkeit ab, und zwar in der Regel drei Aequivalente. Es sind mit andern Worten die meisten ihrer Reactionen so, daß man die wäfsrige Säure als eine Verbindung des Mangansperoxydes mit Wasserstoffsperoxyd $= 2\text{MnO}\overset{\circ}{\text{O}} + 3\text{H}\overset{\circ}{\text{O}}\overset{\circ}{\text{O}}$ ansehen könnte. Von den fünf Aequivalenten $\overset{\circ}{\text{O}}$, welche

wir in der Uebermangansäure anzunehmen haben, sind jedenfalls drei leichter als die beiden übrigen übertragbar auf oxydirbare Materien, woher es eben kommt, daß diese in der Regel Mangansuperoxydhydrat aus der wässrigen Säure fällen. Daß die vegetabilische Kohle diese Säure in Mangansuperoxyd und gewöhnlichen Sauerstoff zerlegt, ohne selbst eine Oxydation zu erleiden, hat schon Frommherz gezeigt, und es erhellt somit auch aus dieser Thatsache, daß die Katalyse der besagten Säure zunächst auf einer durch die Kohle bewerkstelligten Zustandsveränderung eines Theils ihres Sauerstoffgehaltes beruht.

Nach meinen Beobachtungen bewirkt auch das Licht die Katalyse der Uebermangansäure, aber viel langsamer als die Kohle, und daß die möglichst von Wasser befreite Säure schon bei einem mäßigen Wärmegrad in Mangansuperoxyd und gewöhnlichen Sauerstoff zerfällt, ist eine wohl bekannte Thatsache und der Grund, weshalb bis jetzt die Säure noch nicht im wasserfreien Zustand erhalten worden. Sollte es einmal gelingen, trockene Uebermangansäure darzustellen, so wird dieselbe sehr wahrscheinlich wie die wasserfreie Salpetersäure oder die unterchlorichte Säure sich verhalten, d. h. drei Aequivalente ihres $\overset{\circ}{\text{O}}$ ebenso leicht in O überführen lassen, als dieß die Salpetersäure oder die unterchlorichte Säure einem Aequivalent ihres $\overset{\circ}{\text{O}}$ gestattet. Es dürfte daher auch die freie Uebermangansäure schon bei einer verhältnißmäßig schwachen Temperaturerhöhung in Mangansuperoxyd und gewöhnlichen Sauerstoff zerfallen, wie unter den gleichen Umständen die wasserfreie Salpetersäure oder die unterchlorichte Säure, die Eine in $\text{NO}_2 + 2\overset{\circ}{\text{O}}$ und O , die Andere in $\text{MuO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ (Cl) und ebenfalls O sich umsetzt¹⁾.

1) Seit diese Abhandlung geschrieben worden, was im März geschah; hat Hr. Thenard der jüngere eine Notiz veröffentlicht, in welcher er anzeigt, daß es ihm gelungen sey, die Uebermangansäure im wasserfreien Zustande darzustellen, und daß dieselbe außerordentlich leicht in Mangansuperoxyd und gewöhnlichen Sauerstoff zerfalle.

Bei diesem Anlaß will ich nicht unbemerkt lassen, daß nach meiner Meinung der nächste Grund, weshalb manche Sauerstoffverbindung so schwierig oder gar nicht im isolirten Zustand erhalten werden kann, in der Leichtigkeit zu suchen ist, mit der entweder alles darin enthaltene $\overset{\circ}{\text{O}}$ oder ein Theil desselben in O übergeht. Die Salpetersäure $= \text{NO}_2 + 3\overset{\circ}{\text{O}}$ liefs sich deshalb so lange nicht wasserfrei erhalten, weil ihr drittes $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Aequivalent schon bei verhältnißmäfsig niedriger Temperatur in O verwandelt und dadurch das Zerfallen derselben in NO_4 und gewöhnlichen Sauerstoff verursacht wird. Die Chlor-, Brom-, Uebermangan-, Eisensäure u. s. w. sind bis auf diese Stunde noch nicht isolirt worden, eben der leichten Ueberführbarkeit eines Theiles ihres $\overset{\circ}{\text{O}}$ in O wegen.

Alle die bisher besprochenen katalysirbaren Substanzen sind Verbindungen, deren ganzer oder theilweiser Sauerstoffgehalt im $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Zustande angenommen werden darf. Nun giebt es aber eine grofse Zahl von Verbindungen, welche den Sauerstoff als O enthalten und aus welchen derselbe weder durch die Wärme noch das Licht abgeschieden werden kann. Das Wasser, Kali, Bleioxyd u. s. w. sind Sauerstoffverbindungen dieser Art und keine derselben ist bis jetzt mittelst einer gewichtigen Substanz katalysirt worden. Gemäfs den oben entwickelten Ansichten könnte eine solche Katalyse nur bewerkstelliget werden durch ein Agens, welches das O des Kalis, Wassers, Bleioxydes u. s. w. in $\overset{\circ}{\text{O}}$ überzuführen vermöchte.

Ein solches Agens haben wir in dem Volta'schen Strom, durch welchen das Wasser unmittelbar in H und $\overset{\circ}{\text{O}}$, das Bleioxyd in Pb und $\overset{\circ}{\text{O}}$ u. s. w. zerfällt wird; da ich aber diesen Gegenstand schon anderwärts (siehe in den Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft von Basel den Aufsatz über die chemischen Wirkungen der Elektrizität u. s. w.) umständlich erörtert habe, so will ich hier

nicht weiter in ihn eintreten und nur noch bemerken, daß mir das Vorhandenseyn von Substanzen nicht unmöglich zu seyn scheint, welche das Vermögen besitzen, auch das O einer Verbindung in $\overset{\circ}{\text{O}}$ überzuführen und dadurch die Katalyse derselben zu bewerkstelligen.

Noch bleibt mir eine andere Klasse chemischer Erscheinungen zu besprechen übrig, die ebenfalls zu den Contactswirkungen gezählt werden können und gleichsam das Gegenstück zu den katalytischen Phänomenen bilden, von welchen bisher die Rede gewesen: ich meine die chemischen Verbindungen, welche unter dem Berührungseinflusse mancher Materien geschlossen werden.

Auch bei dieser Klasse von Erscheinungen ist hervorzuheben, daß die meisten derselben, wo nicht alle, auf den Sauerstoff sich beziehen, d. h. in Oxydationen bestehen, welcher Umstand nach meinem Ermessen die größte Beachtung verdient.

Bei gewöhnlicher Temperatur geht O weder mit irgend einem einfachen Körper noch mit der größern Zahl oxydirbarer zusammengesetzter Materien chemische Verbindungen ein, während unter den gleichen Umständen $\overset{\circ}{\text{O}}$ mit den meisten Elementarstoffen und den der Sauerstoffaufnahme fähigen zusammengesetzten Körpern bereitwilligst sich vergesellschaftet. Aus diesen und andern Gründen, die schon sonstwo geltend gemacht worden sind, bin ich zu der Ansicht gelangt, daß O als solcher mit keiner Materie verbindbar und $\overset{\circ}{\text{O}}$ allein fähig ist Oxydationen zu bewerkstelligen, ob hierbei $\overset{\circ}{\text{O}}$ als solcher in die Verbindung eingehe oder in dieser als O existire. Wie man leicht sieht, würde aus der Richtigkeit dieser Annahme folgen, daß O immer erst in $\overset{\circ}{\text{O}}$ übergeführt werden muß, wenn die Oxydation irgend eines Stoffes zu Stande gebracht werden soll.

Die Umänderung von O in $\overset{\circ}{\text{O}}$ läßt sich, wie dieß meine Versuche dargethan haben, in vielfacher Weise bewerk-

stelligen: durch ungewichtige wie durch gewichtige Agentien; da aber der allotropisirende Einfluß, den z. B. die Elektrizität auf O ausübt, den Gegenstand unserer Erörterung nicht ganz unmittelbar berührt, so sollen hier hauptsächlich nur die von gewichtigen Agentien hervorgebrachten ozonisirenden Wirkungen besprochen werden und von dem gewöhnlichen Phosphor, der sicherlich einer der ausgezeichnetsten Körper dieser Art ist, zunächst die Rede seyn.

Wie wohl bekannt, erlangt der gewöhnliche Sauerstoff, nachdem er unter geeigneten Umständen mit Phosphor in Berührung gesetzt worden, das Vermögen, nicht nur diesen selbst, sondern auch noch eine große Anzahl einfacher und zusammengesetzter Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydiren, mit welchen Materien jenes Element ohne die Anwesenheit des Phosphors nicht sich vergesellschaften würde. Silber und Blei werden durch den so beumstündeten Sauerstoff zu Superoxyden, Stickstoff (bei Anwesenheit von HO, KO u. s. w.) zu Salpetersäure oxydirt, Jodkalium unter Jodausscheidung zerlegt, das gelbe Blutlaugensalz in das rothe übergeführt, SO_2 sofort in SO_3 , PbS in PbO, SO_3 , das in Schwefelsäure gelöste Indigblau in Isatin verwandelt u. s. w.

Wenn nun aber auch die Berührung zwischen Phosphor und gewöhnlichen Sauerstoff unerläßlich ist, damit letzterer die Fähigkeit erlange, die erwähnten Oxydationen zu bewerkstelligen, so bedarf es jedoch hiezu nicht eines andauernden Contacts zwischen beiden Körpern. Der Sauerstoff, nachdem er den specifischen Einfluß des Phosphors erfahren hat, fährt fort ein eminentes oxydirendes Vermögen zu zeigen, auch wenn zwischen ihm und dem Phosphor die Berührung aufgehoben wird.

Die Richtigkeit dieser Angabe erhellt aus der einfachen Thatsache, daß atmosphärischer Sauerstoff, welcher einige Zeit über Phosphor gestanden, nach Entfernung des letztern noch alle die Oxydationen bewerkstelligt, welche er während der Anwesenheit des Phosphors zu Stande bringt,

weshalb wir auch berechtigt sind anzunehmen, daß dieser Körper das Vermögen besitzt, den gewöhnlichen Sauerstoff zu allotropisiren, d. h. O in $\overset{\circ}{\text{O}}$ überzuführen.

Bekanntlich wirkt die Elektricität ohne Beihülfe irgend einer gewichtigen Materie eine gleiche Zustandsveränderung des Sauerstoffes; denn unter elektrischem Einflusse bringt dieses Gas alle die Oxydationen zu Stande, welche der durch Phosphor veränderte Sauerstoff bewerkstelligt, und zwar zeigt auch in diesem Falle der Sauerstoff seine chemische Wirksamkeit nicht nur während der Dauer, sondern auch nach dem Aufhören der elektrischen Einwirkung.

Aus den angegebenen Thatsachen geht hervor, daß der katalytische Einfluß der Elektricität und des Phosphors sich auf den Sauerstoff bezieht und zunächst in einer allotropen Modification dieses Körpers besteht, weshalb auch gestattet seyn wird, anstatt von einem katalytischen oder Berührungseinflusse des Phosphors von einem allotropisirenden zu reden.

Bekannt ist, daß noch ebenfalls einfache Stoffe auf O eine Wirkung hervorbringen, welche in mehrfacher Beziehung mit derjenigen des Phosphors verglichen werden kann, und es zeichnet sich in dieser Hinsicht das Platin ganz besonders aus, obwohl ihm auch noch die übrigen edeln Metalle gleichen. Die auffallendste Wirkung ist sicherlich die Verbindung, welche das Platin zwischen gewöhnlichen Sauerstoff und Wasserstoff bewerkstelligt unter Umständen, unter welchen diese beiden Körper sonst vollkommen gleichgültig gegen einander sich verhalten.

Eben so weiß man schon längst, daß die Anwesenheit des Platins den gewöhnlichen Sauerstoff zu einer Reihe anderer Oxydationswirkungen bestimmt, z. B. zur Umwandlung von SO_2 in SO_3 , des Weingeistes in Essigsäure und Wasser u. s. w. Ich habe gefunden, daß der mit Platin in Berührung stehende Sauerstoff die Guajakinctur bläut, feuchtes mittelst Indigolösung gebläutes Papier bleicht u. s. w.,

Wirkungen, welche der durch Elektrizität oder Phosphor allotropisirte Sauerstoff ebenfalls hervorbringt.

Schon Thenard hat gezeigt, daß Gold, Silber und die übrigen edeln Metalle die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff einleiten bei Temperaturen, bei welchen sich diese Elemente für sich allein noch nicht vereinigen, und von mir ist ermittelt worden, daß gewöhnlicher Sauerstoff in Berührung mit jenen Metallen, falls sie sich im fein zertheilten Zustande befinden, die Guajaktinctur auf das Tiefste bläuen.

Auch das Quecksilber verhält sich so, und da seines flüssigen Zustandes halber die Berührung zwischen ihm, dem Sauerstoff und oxydirbaren Materien sehr leicht und vollkommen sich bewerkstelligen läßt, so können wir unter dem Einflusse dieses Metalls noch besser als mit Gold, Silber. u. s. w. manche Oxydationswirkung hervorbringen.

Frisch bereitete Guajaktinctur mit chemisch reinem Quecksilber und gewöhnlichem Sauerstoffgas geschüttelt, färbt sich augenblicklich tiefblau; Wasser mittelst Indigolösung etwas gebläut, wird bei gleicher Behandlung entfärbt; wäßrige Chlor-, Brom-, Jod-, Schwefel- und Cyanwasserstoffsäure treten ihren Wasserstoff mehr oder weniger rasch an den freien Sauerstoff ab, welcher mit Quecksilber in Berührung steht, und zwar unter Bildung von Chlor-, Brom-, Jod-, Schwefel- und Cyanquecksilber. Beim Schütteln von Jodkaliumlösung mit Quecksilber und Sauerstoffgas bildet sich Jodquecksilberkalium unter Auftreten von freiem Kali u. s. w. Diese und noch andere unter der Vermittelung des Quecksilbers hervorgebrachten Oxydationswirkungen weisen augenfälligst den chemisch erregenden Einfluß nach, welchen dieses Metall auf den gewöhnlichen Sauerstoff ausübt, zeigen mit anderen Worten, daß das Quecksilber dieses Gas in einen Zustand versetzt, in welchem es chemisch wie der durch Elektrizität oder Phosphor veränderte Sauerstoff wirkt; aus welcher That- sache wir deshalb auch wohl den Schluß ziehen dürften, daß die erwähnten katalytischen Wirkungen des Queck-

silbers eben so wie diejenigen des Platins, Goldes, Phosphors u. s. w. auf einem allotropisirenden Einfluß beruhen, den diese Materien auf den gewöhnlichen Sauerstoff ausüben.

Mit Bezug auf ihre Fähigkeit, in dem chemischen Zustande des gewöhnlichen Sauerstoffs eine große Veränderung herbei zu führen, giebt es eine ziemlich zahlreiche Klasse von Substanzen, welche in theoretischer Hinsicht von der größten Wichtigkeit sind und denen wir deshalb auch unsere besondere Aufmerksamkeit schenken müssen. Es sind dieß nämlich solche Materien, welche mit dem gewöhnlichen Sauerstoff bereitwilligst sich vergesellschaften, denselben aber hierbei so verändern, daß er aus dieser Verbindung mit Leichtigkeit auf andere oxydirbare Substanzen sich übertragen läßt, d. h. ein Verhalten zeigt, ganz ähnlich demjenigen, das den durch Elektricität und Phosphor modificirten Sauerstoff kennzeichnet.

Bei weitem die merkwürdigste Materie dieser Art ist das Stickoxyd (NO_2), welches selbst in der Kälte und Dunkelheit mit zwei Aequivalenten gewöhnlichen Sauerstoffs zu der sogenannten Untersalpetersäure zusammentritt, von der wir wissen, daß sie die Hälfte ihres Sauerstoffgehaltes einer großen Anzahl oxydirbarer Substanzen bereitwilligst überläßt, d. h. als ein eminent oxydirendes Agens sich verhält. Sie zerstört mit Leichtigkeit das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau, bläut auf das Tiefste die Guajaktinctur, scheidet Jod aus dem Jodkalium ab, führt wässrige schweflichte Säure sofort in Schwefelsäure, das gelöste gelbe Blutlaugensalz in das rothe über u. s. w., und wird bei diesen Reactionen NO_2 ausgeschieden.

Aus diesen Thatsachen erhellt, daß die zwei Aequivalente Sauerstoffes, welche von dem Stickoxyd aufgenommen worden, in vielen Fällen ganz so wie der durch Elektricität oder Phosphor allotropisirte Sauerstoff wirken, weshalb wir auch annehmen dürfen, daß die Untersalpetersäure nichts anderes sey als ozonisirtes Stickoxyd oder $\text{NO}_2 + 2\text{O}^\circ$.

Ist aber diese Annahme zulässig, so folgt weiter, daß das Stickoxyd in einem ganz ausgezeichneten Grade das Vermögen besitzt, den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren, und da NO_2 den $\overset{\circ}{\text{O}}$ nicht nur in $\overset{\circ}{\text{O}}$ überführt, sondern auch mit diesem $\overset{\circ}{\text{O}}$ als solchem sich verbindet, so darf das Stickoxyd als der ausgezeichnetste Sauerstofferreger und $\overset{\circ}{\text{O}}$ träger angesehen werden, und spielt dasselbe daher auch bei gewissen Oxydationsprocessen, z. B. bei der Umwandlung von SO_2 in SO_3 mittelst des atmosphärischen Sauerstoffs eine so wichtige Rolle.

Die erste Oxydationsstufe des Mangans und des Eisens zeichnen sich bekanntlich durch die Leichtigkeit aus, mit der sie durch gewöhnlichen Sauerstoff zu Mangan- oder Eisenoxyd oxydirt werden, und von dem zu dem Mangan- oder Eisenoxydul getretenen Sauerstoff ist wohl bekannt, daß er in manchen Fällen gerade so wie das mit NO_2 vergesellschaftete $\overset{\circ}{\text{O}}$ sich verhält. Das Manganoxyd bläut schon für sich allein die Guajakinctur, das Eisenoxyd, wenn es in einer Säure gelöst ist; das Manganoxyd zerstört die Indigolösung, eben so das gelöste Eisenoxyd; das Manganoxyd oxydirt die schweflichte Säure, das gleiche thut das Eisenoxyd und dessen Salze. Kurz das eine und das andere Oxyd verhält sich ähnlich der Untersalpetersäure als oxydirendes Agens, weshalb wir auch MnO und FeO dem NO_2 vergleichen und wie dieses als Sauerstofferreger und $\overset{\circ}{\text{O}}$ träger ansehen dürfen. Wäre das Mangan- oder Eisenoxydul flüssig oder luftig anstatt fest, so würden diese Substanzen höchst wahrscheinlich eben so rasch und energisch wie das NO_2 den gewöhnlichen Sauerstoff ozonisiren.

Wenn auch dem Grade, doch nicht der Art nach verschieden von NO_2 , MnO , FeO verhalten sich noch andere metallische Oxyde und ist in dieser Beziehung das Baryumoxyd hervorzuheben, welches in der Kälte zwar völlig gleichgültig gegen den gewöhnlichen Sauerstoff sich zeigt, aber doch mit diesem schon bei einer mäßig hohen Temperatur

zu Baryumsuperoxyd zusammentritt. Dafs der von BaO aufgenommene Sauerstoff im $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Zustande sich befindet, bedarf, denke ich, keiner weitem Begründung und es erhellt somit, dafs auch BaO wie NO₂ u. s. w. den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren oder allotropisiren vermag. Bekannt ist, dafs KO, NaO dem BaO ähnlich sich verhält.

Auch das Bleioxyd ist in der Kälte vollkommen gleichgültig gegen den gewöhnlichen Sauerstoff; es wandelt sich aber bei erhöhter Temperatur theilweise wenigstens in Superoxyd um, das mit dem Reste des Oxydes zu Mennige sich verbindet, und dafs ein Sauerstoffäquivalent des braunen Bleioxydes im ozonisirten Zustande sich befindet, zeigen die oxydirenden Wirkungen dieser Verbindung deutlich genug. Wir dürfen daher auch dem Bleioxyd das Vermögen zuschreiben, unter gegebenen Umständen O in $\overset{\circ}{\text{O}}$ überzuführen und Träger dieses $\overset{\circ}{\text{O}}$ zu seyn. Dafs der durch Elektrizität oder Phosphor ozonisirte Sauerstoff schon in der Kälte mit PbO zu Superoxyd sich vereinigt, habe ich bereits vor Jahren gezeigt.

Das Vermögen, O in $\overset{\circ}{\text{O}}$ zu verwandeln, beschränkt sich indessen nicht bloß auf unorganische Substanzen; denn nach meinen neuern Erfahrungen giebt es auch eine Anzahl organischer Materien, welche eine sauerstofferregende und $\overset{\circ}{\text{O}}$ tragende Rolle spielen, unter welchen ich zunächst die Camphenöle hervorhebe, als deren Vorbild das Terpeninöl gelten kann. Von diesem Oele haben meine Versuche dargethan, dafs es selbst in der Kälte Sauerstoff aufnimmt, verhältnismäfsig rasch unter dem Einflufs des Sonnenlichtes, viel langsamer in der Dunkelheit. Dieser zu dem Oele getretene Sauerstoff bringt aber nicht sofort eigentliche Oxydationswirkungen hervor, wie daraus deutlich erhellt, dafs derselbe sich wieder auf eine Reihe oxydirbarer Körper unorganischer und organischer Art übertragen läfst, d. h. das mit Sauerstoff beladene Terpeninöl als ein kräftig oxydirendes Agens sich verhält. Es scheidet z. B. Jod aus dem Jodkalium ab, führt die schweflichte Säure augen-

blicklich in Schwefelsäure über, oxydirt Phosphor erst zu PO_3 , dann zu PbO_2 , die Eisenoxysalze zu Oxydsalzen, das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau zu Isatin u. s. w., wie man sieht alles Oxydationswirkungen, denen vollkommen gleich, welche der durch Elektrizität oder Phosphor allotropisirte Sauerstoff hervorbringt.

Wir dürfen daher auch dem Terpentinöl wie dem Phosphor, Stickoxyd u. s. w. das Vermögen zuschreiben, den gewöhnlichen Sauerstoff zu allotropisiren, und da dieses Oel, nachdem ihm sein $\overset{\circ}{\text{O}}$ mittelst oxydirbarer Substanzen entzogen worden, wieder aufs Neue Sauerstoff aufzunehmen und diesen in den $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Zustand überzuführen vermag, so können wir es noch insbesondere dem Stickoxyd vergleichen und wie letzteres als einen Sauerstofferreger und $\overset{\circ}{\text{O}}$ träger ansehen.

Ich will bei diesem Anlasse bemerken, daß es mir gelungen ist, im verflossenen Winter ein Terpentinöl zu erhalten, das über zwei Procente ozonisirten Sauerstoffs enthielt, wie man aus der Thatsache ersehen kann, daß ein Gramm des besagten Oeles im Stande war, 220 Gramme meiner Normal-Indigotinctur zu zerstören, die so titirt ist, daß 10 Gramme derselben durch ein Milligramm $\overset{\circ}{\text{O}}$ entbläut werden.

Dieser Sauerstoff verhält sich indessen selbst in der Kälte nicht ganz gleichgültig gegen die Bestandtheile des mit ihm vergesellschafteten Terpentinöls: er wirkt allmählich wirklich oxydirend auf diese Flüssigkeit ein, dadurch die Bildung von Harz, Wasser, Kohlensäure u. s. w. verursachend. Diese Wirkung findet um so rascher statt, je höher die Temperatur des $\overset{\circ}{\text{O}}$ haltigen Oels ist, woher es eben kommt, daß man das Terpentinöl zur Winterzeit ungleich stärker mit $\overset{\circ}{\text{O}}$ beladen kann, als dies im Sommer möglich ist; obgleich die Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffs, alle übrigen Umstände: Insolation u. s. w. sonst gleich, in der Wärme rascher als in der Kälte erfolgt, wie

aus der Thatsache hervorgeht, das völlig Ofreies Terpentinöl zur dünnen Schicht ausgestrichen und im Sommer der Luft und dem Licht ausgesetzt zu Harz eintrocknet in viel kürzerer Zeit, als dieß unter sonst gleichen Umständen im Winter geschieht. Diese Harzbildung, wie die Oxydation der schweflichten Säure zu Schwefelsäure oder des Indigoblaues zu Isatin u. s. w., wird nicht durch O, sondern durch $\overset{\circ}{\text{O}}$ bewerkstelligt.

Wäre die Allotropie des Sauerstoffs noch nicht entdeckt und somit auch das allotropisirende Vermögen des Terpentinöles noch unbekannt, so würde die Thatsache, daß der mit diesem Oele in Berührung stehende Sauerstoff eine Reihe von Substanzen oxydirt, gegen welche er für sich allein chemisch gleichgültig ist, als eine Contacts- oder katalytische Wirkung des besagten Camphenöles betrachtet werden. Heute jedoch können wir um einen kleinen Schritt weiter gehen und wie so viele andere sogenannten katalytischen, so auch die vom Terpentinöle veranlaßten Oxydationswirkungen auf eine von dieser Substanz bewerkstelligte allotrope Modification des Sauerstoffes zurückführen.

Aehnlich dem Terpentinöle verhalten sich nicht nur die übrigen Camphenöle und der gewöhnliche Aether, sondern auch noch viele andere organische Materien, und eine der interessantesten derselben ist in dem Saft vieler Pilze enthalten, von der ich im vorigen Jahre zeigte, daß sie den gewöhnlichen Sauerstoff selbst in der Dunkelheit aufnimmt und so verändert, daß derselbe sich leicht auf andere oxydirbare Stoffe übertragen läßt, eine Substanz also, die wieder dem Stickoxyd vergleichbar als Sauerstoff-erreger und als $\overset{\circ}{\text{O}}$ träger sich verhält.

Ganz analoge Materien, was diese chemische Verrichtung betrifft, finden sich durch eine große Zahl von Pflanzen, wahrscheinlich durch alle mehr oder minder reichlich verbreitet. Ich habe solche in den verschiedensten Pflanzengattungen angetroffen und will hier beifügen, daß die

große Verbreitung solcher organischen ozonisirenden Materien mittelst der frisch bereiteten Guajaktinctur sehr leicht sich nachweisen läßt. Jede Substanz, welche diese Harzlösung in Berührung mit der atmosphärischen Luft bläut, hat das Vermögen, O in $\overset{\circ}{O}$ überzuführen, und jede Materie, welche diese Färbung schon ohne Beiseyn von O verursacht, ist als $\overset{\circ}{O}$ träger anzusehen.

Das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau ist ein anderes höchst werthvolles Mittel, die verschiedenen Zustände des Sauerstoffs zu erkennen, und findet zu diesem Zwecke häufig da eine Anwendung, wo die Guajaktinctur nicht dienen könnte. Da der genannte Farbstoff wohl durch $\overset{\circ}{O}$, nicht aber durch O zu Isatin oxydirt wird, so läßt sich auch aus der Entbläuung oder Unveränderlichkeit der Indigolösung abnehmen, ob unter gegebenen Umständen O in $\overset{\circ}{O}$ übergeführt worden sey oder nicht.

Ich habe schon vor Jahren gezeigt, daß die Indigotinctur durch den gewöhnlichen Sauerstoff zerstört wird, falls man beide Materien mit einer Anzahl unorganischer und organischer Substanzen in Berührung setzt. Unter den unorganischen Stoffen zeichnet sich, wie dieß kaum mehr ausdrücklich bemerkt zu werden braucht, der Phosphor ganz besonders aus, welcher im fein zertheilten Zustande mit atmosphärischer Luft und Indigolösung geschüttelt, diese schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schnell und bei etwas erhöhter sehr rasch zerstört.

Ueber diese Wirkung verwundern wir uns nicht mehr, weil wir jetzt wissen, daß unter den erwähnten Umständen der Phosphor den atmosphärischen Sauerstoff ozonisirt und die Zerstörung der Indigolösung auch ohne die Anwesenheit des Phosphors bewerkstelligt werden kann, dadurch nämlich, daß man die atmosphärische Luft erst einige Zeit mit dem Phosphor in Berührung stehen läßt, diesen dann entfernt und hierauf die so behandelte Luft mit besagter Indigotinctur zusammen schüttelt. Daß diese Wir-

kung von dem durch den Phosphor allotropisirten Sauerstoff herrührt, ist kaum nöthig zu sagen.

Unter den organischen Substanzen verhalten sich zunächst die Camphenöle und der gewöhnliche Aether ähnlich dem Phosphor, mit dem Unterschiede jedoch, daß jene Materien weniger kräftig als der letztgenannte Körper reagiren und ihre Wirksamkeit durch das Licht wesentlich erhöht wird, während diejenige des Phosphors von diesem Agens völlig unabhängig zu seyn scheint. Diesen chemisch erregenden Einfluß ermittelt man bequem mit Wasser, das durch Indigolösung stark gebläut worden und welches man mit Öfreiem Terpentinöl oder Aether zusammen bringt. Unter diesen Umständen entfärbt sich das gebläute Wasser, und zwar im Lichte rascher als in der Dunkelheit.

Äehnliche Ergebnisse erhält man, wenn die verdünnte Indigolösung mit Weingeist, Wein, Bier, Holzgeist, Weinsäure, Oelsäure, Leinöl u. s. w. vermenget und der Einwirkung der atmosphärischen Luft unter Lichteinfluß ausgesetzt wird, woraus erhellt, daß auch diese Substanzen die Fähigkeit besitzen, O zu bestimmen, das gelöste Indigoblau zu Isatin zu oxydiren, d. h. in $\overset{\circ}{O}$ überzuführen.

Daß in Folge der Oxydirbarkeit der Bestandtheile dieser Substanzen letztere selbst eine Oxydation erleiden durch den Sauerstoff, den sie modificirt haben, ist eben so selbstverständlich als die Thatsache, daß der durch den Phosphor ozonisirte Sauerstoff mit jenem Körper zu phosphorichter Säure zusammentritt. Es würde deshalb, glaube ich, eine unrichtige Ansicht seyn, wollte man die Oxydation des Terpentinöles, der Weinsäure u. s. w. als die nächste Ursache der Oxydation des Indigoblaues betrachten. Beiden Oxydationsacten muß die Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffs vorangehen und es erfolgen dieselben nicht nach einander, sondern gleichzeitig.

Noch muß ich hier der merkwürdigen Verbindungen der Alkoholradicale mit metallischen Körpern erwähnen, welche sich bekanntlich durch ihren hohen Grad von Oxy-

dirbarkeit auszeichnen. Das Stibaethyl, Kakodyl u. s. w. entflammen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, und sie sind es auch, welche in Berührung mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas die Indigotinctur wenigstens eben so rasch als der Phosphor zerstören, wie ich dieß zu seiner Zeit gezeigt habe. Wir dürfen deshalb auch annehmen, daß die genannten Verbindungen einen allotropisirenden Einfluß auf den gewöhnlichen Sauerstoff ausüben, dessen Gröfse dem Grade ihrer Oxydirbarkeit gleich kommen möchte.

Zu den wichtigsten und grofsartigsten Oxydationsprocessen gehört sicherlich die Verwesung der organischen Materien in der atmosphärischen Luft, und es wird dieselbe nach meinem Dafürhalten nicht durch gewöhnlichen Sauerstoff, sondern durch $\overset{\circ}{\text{O}}$ bewerkstelligt, d. h. gerade so wie die sogenannte langsame Verbrennung des Phosphors, die Umwandlung des Terpentinöles in Harz u. s. w., des Weingeistes in Essigsäure und Wasser u. s. w. Diese Ansicht führt zu der weitem Annahme, daß durch die organischen Materien selbst, unterstützt von den in gleichem Sinne wirkenden Agentien der Wärme und des Lichts, das atmosphärische O in $\overset{\circ}{\text{O}}$ übergeführt wird, und insofern wir katalytische und allotropisirende Wirkungen als die gleiche Sache betrachten, dürfen wir auch die Verwesung als den gröfsten katalytischen Vorgang ansehen, den es im Haushalte der Natur giebt.

Vom faulen Holze (Scheinholz) haben meine frühern Versuche gezeigt, daß es in Berührung mit atmosphärischer Luft die verdünnte Indigotinctur langsam zerstört; das Gleiche thun die Schalen roher Kartoffeln und viele andere Pflanzengebilde, welche überdieß die Guajakinctur bläuen. Auch bringe ich hier nochmals die Thatsache in Erinnerung, daß in einer grofsen Anzahl von Pilzen eine Materie enthalten ist, welche den atmosphärischen Sauerstoff aufnehmend ihn in den $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Zustand versetzt, und weitere Untersuchungen werden zeigen, daß es manche andere

bis jetzt noch unbekannte pflanzliche und thierische Stoffe dieser Art giebt. Ich habe unlängst dargethan, dafs die erwähnte $\overset{0}{O}$ führende Pilzmaterie ihren Sauerstoff bereitwilligst an andere oxydirbare und namentlich auch organische Substanzen, z. B. an das Eiweis abtritt und dadurch Oxydationswirkungen veranlafst, welche ohne die Vermittelung der Pilzmaterie nicht stattfinden würden.

Derartige Thatfachen scheinen mir Anhaltspunkte zum bessern Verständniß der Verwesung organischer Substanzen an die Hand zu geben und einiges Licht auf die wohl bekannte Erfahrung zu werfen, dafs Gemenge von organischen Stoffen, wie wir sie ja immer in pflanzlichen und thierischen Gebilden antreffen, leichter oder rascher verwesen, als die gleichen in solchen Gemengen enthaltenen Materien es thun, falls sie im isolirten Zustande der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt werden.

Welchen grofsen Einflufs die Anwesenheit gewisser Substanzen auf das Verhalten anderer Materien zum Sauerstoff ausübt, haben uns zahlreiche weiter oben angeführte Beispiele gezeigt. Der freie Wasserstoff z. B. bleibt bei gewöhnlicher Temperatur durchaus gleichgültig gegen den Sauerstoff; es tritt aber dessen Verwesung, d. h. seine Oxydation ein, sobald wir Platin in das Gasgemeng einführen. So haben wir auch gesehen, dafs eine grofse Anzahl unorganischer und organischer Materien, welche gegen den Sauerstoff indifferent sich verhalten, bei Anwesenheit von Phosphor oxydirt werden, und wenn auch der Versuch noch nicht angestellt worden, so zweifle ich doch nicht im Mindesten daran, dafs z. B. feuchte mit fein zertheiltem Phosphor vermengte Sägspäne in der atmosphärischen Luft rascher verwesen, als sie es ohne die Anwesenheit des Phosphors unter sonst gleichen Umständen thun würden.

Die Korksubstanz, welche bekanntlich eine so grofse Beständigkeit zeigt, dafs sie, auch sehr lange dem gleichzeitigen Einflufs der Luft und des Wassers ausgesetzt, sich doch nicht merklich verändert, erscheint wie von Chlor

oder Salpetersäure zerfressen, nachdem sie einige Zeit als Stöpsel einer Gasflasche gedient, in welcher sich etwas Phosphor oder Aether, Terpentinöl u. s. w. nebst atmosphärischer Luft befindet, welches Zerfressen, wie wir dies jetzt wohl wissen, von dem Sauerstoff herrührt, der unter dem Einflusse des Phosphors, Terpentinöls u. s. w. ozonisiert worden. Noch liefsen sich viele andere Beispiele anführen, die alle zeigen, daß Substanzen, welche mit dem Vermögen begabt sind, entweder schon für sich allein oder unter Beihülfe des Lichtes und der Wärme O in $\overset{\circ}{\text{O}}$ überzuführen, auch diejenigen sind, welche die Oxydation oder Verwesung solcher Materien einleiten oder beschleunigen, denen besagtes Vermögen entweder fehlt oder nur in einem schwachen Maafse zukommt. Wenn es aber keinem Zweifel unterliegt, das in Bezug auf dieses Vermögen ein großer Unterschied zwischen verschiedenen organischen Materien sich zeigt und wir wissen, daß z. B. das ozonisierende Vermögen der Camphenöle dasjenige anderer ätherischen Oele übertrifft, es deshalb auch höchst wahrscheinlich, wo nicht gewiß ist, daß die Vermischung des Terpentinöls mit einem andern ätherischen Oele die Oxydation des letztern beschleunigen würde, so wäre es ein wahres Wunder, wenn zwischen den organischen Stoffen, welche in irgend einer abgestorbenen Pflanze oder einem Thiere neben einander liegen, nicht ähnliche Unterschiede beständen, wenn also die Anwesenheit der mit einem stärkeren Ozonisationsvermögen begabten Substanz nicht auch die Oxydation oder Verwesung derjenigen Materien beschleunigte, welche dasselbe in einem mindern Grade besitzen. Wie schnell manche Pilzarten verwesen, ist bekannt; vom Saft derselben wissen wir aber auch, daß er eine Materie enthält, die leicht atmosphärischen Sauerstoff aufnimmt und dadurch zu einem $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Träger oder zum oxydirenden Agens wird. Die Annahme, daß die Anwesenheit einer solchen Materie in den Pilzen die Verwesung der übrigen Bestandtheile dieser Pflanzen wesentlich

begünstige, scheint mir daher nichts weniger als eine gewagte Vermuthung zu seyn.

Aehnliche Verhältnisse werden auch bei andern pflanzlichen und thierischen Gebilden vorkommen und wahrscheinlich ist überdieß, daß im Laufe und in Folge der Verwesung und Fäulniß organischer Stoffe neue Materien sich bilden, welche mit einem stärkern Ozonisationsvermögen begabt sind, als die Stoffe, aus welchen sie entstanden und deshalb zur Beschleunigung der Verwesung der noch vorhandenen unzerstörten organischen Substanzen, wie auch der eigenen wesentlich beitragen. Das faule Holz, wie wir es im Scheinholz haben, besitzt erwähntermassen die Eigenschaft, den atmosphärischen Sauerstoff zur Zerstörung des in Schwefelsäure gelösten Indigoblaues zu bestimmen, welche dem noch gesunden Holz abgeht; es ist aber auch bekannt, daß faules Holz, mit gesundem in Berührung gebracht, die Verwesung des letztern auffallend befördert. Wir sehen somit, daß in dem angeführten Falle das faule Holz auf das gesunde gerade so wirkt, wie das mit atmosphärischer Luft in Berührung stehende Terpentinöl u. s. w. auf die Korksubstanz.

Auch die Thatsache, daß manche verstorbenen Thiere, wie z. B. Hummer, Fische und unter gegebenen Umständen selbst menschliche Leichname in gewissen Stadien ihrer Verwesung im Dunkeln leuchten, scheint mir zu beweisen, daß sich im Laufe derselben Materien bilden, deren ozonisirendes Vermögen dasjenige der Substanzen übertrifft, aus welchen jene hervorgegangen. Wie beim Phosphor und Scheinholze, findet auch das Leuchten der erwähnten thierischen Materien nur in Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft statt, woraus erhellt, daß diese Erscheinung auf Oxydation beruht. Da aber die frischen Leichen besagter Thiere nicht leuchten, so finden sich in ihnen auch noch nicht die Materien vor, durch deren Oxydation jenes Phänomen verursacht wird, und bilden sich dieselben erst in einem bestimmten Stadium ihrer Fäulniß oder Verwesung.

Ein Erzeugniß der unter gegebenen Bedingungen erfolgenden Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen ist die Salpetersäure oder ein Nitrat, und ich kann nicht umhin, dieser in theoretischer und praktischer Hinsicht so wichtigen Thatsache hier noch im Besondern zu gedenken.

Hr. Baumert's Versuche, wie auch meine eigenen, haben schon vor Jahren dargethan, daß der freie ozonisirte Sauerstoff mit Ammoniak salpetersaures Ammoniak erzeugt, $\overset{\circ}{\text{O}}$ also mit dem H des freien Ammoniaks zu Wasser und dem N zu Salpetersäure sich vereinigt. Es ist ferner Thatsache, daß die stickstoffhaltigen organischen Substanzen bei ihrer Fäulniß Ammoniak erzeugen, und wir wissen auch, daß es eine Anzahl organischer Materien giebt, welche auf den atmosphärischen Sauerstoff ähnlich dem Phosphor einwirken, d. h. O in $\overset{\circ}{\text{O}}$ überzuführen vermögen.

Diese Thatsachen machen mir es wahrscheinlich, daß auch die bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen sich bildende Salpetersäure aus der Einwirkung von $\overset{\circ}{\text{O}}$ auf NH^3 entspringe. Letzteres entsteht in Folge der Fäulniß dieser Stoffe, und das atmosphärische O wird unter dem Einfluß der einen oder andern der vorhandenen organischen Materien zu $\overset{\circ}{\text{O}}$ umgeändert. Beim Zusammentreffen dieses $\overset{\circ}{\text{O}}$ mit NH^3 entsteht Salpetersäure, welche sich mit anderem Ammoniak zu Nitrat verbindet, oder wenn eine noch kräftigere Basis: Kali, Natron, Kalk u. s. w. vorhanden ist, salpetersaures Kali u. s. w. bildet.

Setzen wir Phosphor in Berührung mit atmosphärischem Sauerstoff, so wird dieser ozonisirt, und leiten wir dieses $\overset{\circ}{\text{O}}$ durch Ammoniak, so entsteht salpetersaures Ammoniak. Fügen wir dem Ammoniak Kali u. s. w. bei, so erhalten wir Kalisalpeter u. s. w. und alles Ammoniak wird bei hinreichender Menge von $\overset{\circ}{\text{O}}$ zu Salpetersäure und Wasser oxydirt. Nach meinem Dafürhalten zeigt uns dieser Fall

den Vorgang der sogenannten spontanen Nitrification in seiner einfachsten Form.

Da nach meinen Erfahrungen während der langsamen Verbrennung des Phosphors in der atmosphärischen Luft nachweisbare Mengen von Salpetersäure entstehen und der ozonisirte Sauerstoff bei Anwesenheit einer kräftigen Basis den atmosphärischen Stickstoff zu der gleichen Säure zu oxydiren vermag, so scheint es mir möglich zu seyn, daß auch bei der Verwesung stickstofffreier Materien in der atmosphärischen Luft unter gegebenen Umständen, z. B. bei Anwesenheit alkalischer Salzbasen, wenigstens kleine Mengen von Nitraten sich bilden, und wenn ich nicht irre, hat der sonst so genau beobachtende Theodor von Saussure angegeben, daß dies der Fall sey.

Bei der großen Wichtigkeit, welche in neuester Zeit die Nitate für den Ackerbau gewonnen haben, brauche ich kaum ausdrücklich zu sagen, wie wünschenswerth es wäre, die Frage: ob bei der Verwesung stickstofffreier organischer Substanzen unter den angeführten Bedingungen Nitate sich erzeugen, durch entscheidende Versuche zu beantworten. Bejahenden Falles würden wir eine neue Quelle kennen lernen, aus welcher die Pflanzen den für manche ihrer Gebilde nothwendigen Stickstoff schöpfen, d. h. erfahren, daß das Düngungsvermögen stickstoffloser organischer Materien nicht bloß in ihrem Kohlenstoff, sondern mittelbar auch in ihrer Fähigkeit läge, den atmosphärischen Sauerstoff zur Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs, d. h. zur Bildung von Nitraten zu bestimmen.

Da die Respiration in chemischer Hinsicht wie die Verwesung eine durch den atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligte langsame Verbrennung ist, und wir diesem Sauerstoff die Fähigkeit absprechen müssen, ohne vorausgegangene Ueberführung in den $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Zustand irgend welche Oxydationswirkungen hervorbringen zu können, so sind wir gezwungen anzunehmen, daß auch das Blut eine Substanz enthalte, welche ähnlich der oben erwähnten Pilzmaterie O in $\overset{\circ}{\text{O}}$ zu verwandeln vermöge und somit der chemische

Theil der Respiration ein Vorgang sey, der auf einer Allotropie des eingeathmeten Sauerstoffs beruhe, über welchen Gegenstand ich übrigens schon anderswo meine Ansichten umständlicher entwickelt habe.

Aus den voranstehenden Erörterungen erhellt, daß es eine nicht kleine Zahl chemischer Erscheinungen giebt, welche katalytischer Art sind oder als Contactswirkungen betrachtet werden können, und von welchen sich annehmen läßt, daß sie zur nächsten Ursache eine Allotropie des Sauerstoffes haben, mögen diese Wirkungen in Oxydationen oder dem Gegentheile bestehen.

Wenn es nun auffallend genug ist, daß die Mehrzahl der bis jetzt bekannt gewordenen Contactswirkungen solche sind, bei welchen der Sauerstoff wesentlich theilhaft ist, so giebt es doch auch noch andere, bei welchen dieses Element keine Rolle spielt, wie uns der Wasserstoffschwefel $= \text{HS}_2$ ein Beispiel liefert, der nach Thenard in Schwefel und HS zerfällt werden kann durch eine Reihe von Substanzen, welche hierbei weder mit dem einen noch dem andern Bestandtheil des HS_2 eine Verbindung eingehen.

Die nächste Ursache dieser Zersetzung ist uns dermalen allerdings noch gänzlich unbekannt; wenn es aber nach meinem Ermessen sehr wahrscheinlich geworden, daß viele Substanzen das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff deshalb zerfallen, weil sie das $\overset{\text{O}}{\text{O}}$ dieser Verbindung in O überführen, so wäre es möglich, daß auch die katalytische Zersetzung des Wasserstoffschwefels in S und HS auf einem allotropisirenden Einfluß beruhte, welchen gewisse Substanzen auf den Schwefel ausüben.

Daß dieser Stoff allotropisirbar ist, weiß jeder Chemiker; in welchen Zuständen aber der Wasserstoffschwefel sein S enthält, vermögen wir nicht zu sagen. Möglich wäre, daß vier Schwefeläquivalente der besagten Verbindung in einer allotropen Modification existiren, verschieden von derjenigen, in welcher dieses Element in HS vorhanden ist, und würde dem so seyn, so sieht man leicht,

dafs diese vier Schwefelaequivalente nur so lange mit HS verbunden bleiben könnten, als sie in ihrem eigenthümlichen Zustande verharrten, sich aber aus ihrer Verbindung abscheiden müßten, sobald sie eine allotrope Veränderung erlitten, wie dieß mit dem O des $\text{HO} + \text{O}$ geschieht, wenn dasselbe in O übergeführt wird.

Da wir bereits eine nicht ganz kleine Zahl elementarer Körper kennen gelernt haben, welche verschiedene allotrope Zustände annehmen können, und sich deshalb vermuthen läßt, dafs auch die übrigen einfachen Stoffe der Allotropie fähig seyen, es überdieß auch höchst wahrscheinlich, wo nicht gewiß ist, dafs ein und eben dasselbe Element nicht nur im freien, sondern auch gebundenen Zustand in seinen verschiedenen allotropen Modificationen bestehen kann, so sieht man unschwer ein, welche Bedeutung die Allotropie für die Wissenschaft gewinnen muß, wenn wir einmal genau den Einfluß ermittelt haben, welchen die allotropen Zustände eines Elementes auf sein chemisches Verhalten ausüben. Eine Unzahl chemischer Verbindungen und Zersetzungen, durch gewichtlose oder gewichtige Agentien veranlaßt, dürften dann als Wirkungen erkannt werden, zunächst hervorgebracht durch allotrope Modificationen der bei diesen Verbindungen und Trennungen theiligten Elementarstoffe.

In der vor einigen Jahren von mir veröffentlichten Abhandlung »Ueber die chemischen Wirkungen der Elektricität des Lichts und der Wärme« habe ich wahrscheinlich zu machen gesucht, dafs dieselben in einer Anzahl von Fällen zunächst auf allotropisirenden Einflüssen beruhen, welche die genannten Agentien auf den Sauerstoff ausüben, und da ich noch keinen Grund gefunden habe, die dort ausgesprochenen Ansichten zu verändern, ich im Gegentheil seither neue Thatsachen ermittelte, welche mich in meiner Meinung nur noch mehr bestärken müssen, so will ich auch hier meine chemischen Leser auf die erwähnte Arbeit verweisen.

Noch muß ich einer Erscheinung gedenken, die mit den oben besprochenen Thatsachen zusammenhängen dürfte, welche aber nach meinem Dafürhalten derzeit noch zu den allerdunkelsten Phänomenen der Chemie gehört, ich meine die Gährung. Warum z. B. der Zucker unter gegebenen Umständen in Weingeist und Kohlensäure sich umsetzt, wer möchte bei dem dermaligen Stande des chemischen Wissens wagen, dieß sagen zu wollen! Die wesentlichsten Bedingungen, welche zu erfüllen sind, damit die Gährung stattfinde, sind allerdings bekannt; welche Rolle aber dabei das Ferment spielt, ist, fürchte ich, bis auf diese Stunde noch vollkommenes Geheimniß geblieben.

Berzelius betrachtete die Zersetzung des Zuckers in Weingeist und Kohlensäure als eine katalytische Wirkung der Hefe und verglich dieselbe mit der durch Gold, Platin u. s. w. bewerkstelligten Zerlegung des Wasserstoffs-*superoxydes* in Wasser und Sauerstoff. Auch Mitscherlich hält die Weingährung für ein durch die Hefe hervor-*gebrachtes* Contactsphänomen, d. h. nimmt an, daß das Ferment unverändert bleibe, indem es das Zerfallen des Zuckers in Weingeist und Kohlensäure veranlaßt. Liebig sucht die nächste Ursache dieser Erscheinung in dem Zersetzungs-*zustande* der Hefe, von der Annahme ausgehend, daß eine im Zerfallen oder in Verbindung begriffene Materie andere mit ihr in Berührung stehende zu zersetzen vermöge, oder ganz allgemein ausgedrückt, daß die chemische Thätigkeit eines Körpers auch auf andere Materien übertragen werden könne.

Es ist keinem Zweifel unterworfen, daß es eine große Anzahl von Thatsachen giebt, die zu Gunsten der Annahme des berühmten deutschen Chemikers sprechen, d. h. zeigen, daß die chemische Thätigkeit einer Substanz sehr häufig diejenige einer andern nach sich zieht, und es kann in dieser Hinsicht kein schlagenderes Beispiel angeführt werden, als das des Phosphors; denn während derselbe in der atmosphärischen Luft sich oxydirt, erleiden viele andere mit diesem Körper in Berührung gesetzte Materien ebenfalls eine Oxydation, welche bei Abwesenheit des Phos-

phors durchaus nicht statt finden würde. Und so oxydiren sich auch in der Luft viele mit Terpentinöl in Berührung stehende Substanzen, welche für sich allein unter sonst gleichen Umständen völlig unverändert bleiben. Noch liefsen sich viele andere Beispiele ähnlicher Art anführen.

Dafs aber die nächste Ursache dieser mittelst Phosphors oder Terpentinöls bewerkstelligten Oxydationen nicht in dem Oxydationsacte der beiden genannten Materien als solchem, sondern in der durch sie bewirkten Ozonisation des atmosphärischen Sauerstoffs zu suchen sey, habe ich weiter oben und sonstwo schon darzuthun versucht.

Wie Berzelius und Mitscherlich, hat auch Liebig die durch Hefe bewerkstelligte Zuckerzersetzung mit dem unter dem Einflusse gewisser Substanzen erfolgenden Zerfallen des Wasserstoffsuperoxydes verglichen, jedoch, wenn ich so sagen darf, in umgekehrter Weise. Die Oxyde der edeln Metalle sind für ihn der Zucker, das Wasserstoffsuperoxyd ist die Hefe. Weil das oxydirte Wasser, sagt Liebig, schon bei gewöhnlicher Temperatur im Zustande der Zersetzung begriffen sey, so versetze es auch das mit ihm in Berührung gesetzte Goldoxyd u. s. w. in den gleichen Zustand, und deshalb zerfalle es in Metall und Sauerstoff, wie unter dem Einflusse der in Zersetzung begriffenen Hefe der Zucker in Weingeist und Kohlensäure.

Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich bekanntlich das Wasserstoffsuperoxyd nur langsam, fügt man diesem aber Goldoxyd u. s. w. bei, so erfolgt die Zersetzung beider Verbindungen mit stürmischer Heftigkeit. Wäre nun der spontane Zersetzungsact des Wasserstoffsuperoxydes als solcher die nächste Ursache der Zerlegung des Goldoxydes, so sollte man meinen, dafs auch die Wirkung nicht gröfser als die Ursache, d. h. die Zersetzung des beständigern Goldoxydes, wie auch diejenige des Wasserstoffsuperoxydes selbst, nicht lebhafter seyn dürfte, als die ursprüngliche spontane Zerlegung der letztern Verbindung es ist.

Da erfahrungsgemäfs die edeln Metalle die Zersetzung

des Wasserstoffsuperoxyds eben so lebhaft bewerkstelligen, als diefs deren Oxyde thun, so muss in diesen Fällen angenommen werden, dafs die zerlegende Ursache in den Metallen selbst liege. Weil aber ihrer Einfachheit wegen diese Körper nicht in einem Zustande der Zersetzung sich befinden können, so vermögen sie einen solchen auch nicht auf das Wasserstoffsuperoxyd zu übertragen, und mufs deshalb die nächste Ursache der durch metallisches Gold u. s. w. verursachten raschern Zerlegung dieser Verbindung in etwas Anderm, als in einer Uebertragung der chemischen Thätigkeit einer Materie auf eine andere gesucht werden. Wenn aber dem so ist, so erscheint es auch als möglich, dafs die von dem Gold und seinem Oxyd auf das Wasserstoffsuperoxyd ausgeübte Wirkung von einer und eben derselben Ursache herrühre und HO_2 zunächst durch das Goldoxyd zerlegt werde.

Ich habe zu seiner Zeit gezeigt und dieser Thatsache auch weiter oben umständlich erwähnt, dafs eine grofse Zahl von Materien, welche das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und O zerfallen, auch das Vermögen besitzen, das freie O in O überzuführen, und hierzu namentlich die Oxyde der edeln Metalle und die metallischen Superoxyde gehören, weshalb ich auch der Ansicht bin, dafs die nächste Ursache der durch diese Materien bewirkten Zerlegung des HO_2 in der allotropen Modification liege, welche sie in dem $\overset{\circ}{\text{O}}$ dieser Verbindung bewerkstelligen.

Da aber nicht nur $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ die Hälfte seines Sauerstoffes verliert, sondern auch das Goldoxyd, dessen Sauerstoff ebenfalls $\overset{\circ}{\text{O}}$ ist, reducirt wird, so mufs ich allerdings annehmen, dafs die Ueberführung des $\overset{\circ}{\text{O}}$ von $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ in O auch die gleiche Umwandlung des $\overset{\circ}{\text{O}}$ von $\text{Au}\overset{\circ}{\text{O}}$, nach sich ziehe, d. h. beide $\overset{\circ}{\text{O}}$ haltigen Verbindungen gegenseitig sich zersetzen, ohne dafs ich aber bis jetzt hievon irgend einen Grund anzugeben vermöchte.

Wenn ich nicht irre, ist es Mitscherlich gelungen, unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmafsregeln mit einem Theile Hefe gegen 300 Theile Zuckers in Weingeist und Kohlensäure zu zerlegen, und hat dieser ausgezeichnete Chemiker daraus den Schluß ziehen zu dürfen geglaubt, dafs die Gährung des Zuckers nicht nothwendig verbunden sey mit der Zerstörung der Hefe, weshalb er auch es für möglich hält, dafs durch ein gegebenes Quantum von Hefe jede Menge Zuckers in Weingeist und Kohlensäure verwandelt werde, so wie mittelst der kleinsten Menge Goldes jede Quantität von Wasserstoffsperoxyd in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zerfällt werden kann, falls man nämlich vermöchte die von der Zuckergährung als solcher unabhängigen Ursachen, welche die Zerstörung der Hefe bewirken, zu beseitigen.

Mir will es scheinen, als ob selbst das Thatsächliche der Gährungserscheinungen bei weitem noch nicht so genau gekannt sey, als diels der Fall seyn müfste, wenn wir darüber mit Sicherheit entscheiden sollten, ob der chemische Zersetzungszustand der Hefe als solcher einen unmittelbar bestimmenden Einflufs auf die Gährung des Zuckers ausübe oder nicht.

Wenn nach meiner Ansicht die Uebertragung der chemischen Thätigkeit einer Materie auf eine andere in den oben angeführten Fällen nur eine scheinbare, d. h. mittelbare ist, so läfst es sich als möglich denken, dafs auch die Zersetzung des Zuckers zu derjenigen der Hefe nicht in dem Verhältnifs von Wirkung zu Ursache stände, letzterer Zersetzung nur eine nebenher laufende und nicht eine die Zuckergährung bedingende Erscheinung wäre.

Worin soll dann aber die so augenfällige Wirksamkeit der Hefe zu suchen seyn? Ich verhehle es nicht: mir erscheint unser dermaliges Wissen in Bezug auf die Grundphänomene der Chemie selbst noch so lückenhaft, dafs ich demselben die Fähigkeit absprechen mufs, uns das Räthsel der Gährung auch nur seiner allernächsten Ursache nach zu lösen, und nach meinem Ermessen frommt es auch der

Wissenschaft mehr, eine Erscheinung noch für unerklärbar zu bezeichnen, als derselben eine falsche Ursache unterzulegen, weil Ersteres zur weitem Erforschung des Phänomens anregt, Letzteres aber diese lähmt oder gar abschneidet.

Sich Möglichkeiten der Ursache solcher noch unverstandenen Thatsachen, wie sie uns in den Gährungserscheinungen entgegen treten, zu denken, ist allerdings gestattet, und von dieser Freiheit Gebrauch machend, will ich es schliesslich noch versuchen, auf einen möglichen Grund der Wirksamkeit der Fermente hinzudeuten.

Es sind weiter oben und anderwärts Thatsachen von mir hervorgehoben worden, die meiner Meinung nach zeigen, daß durch den allotropisirenden Einfluß, welchen gewisse Materien auf den Sauerstoff ausüben, eine Reihe chemischer Erscheinungen synthetischer und analytischer Art veranlaßt werden. Möglicher Weise könnte nun auch die Wirksamkeit der Hefe in einer allotropisirenden Thätigkeit liegen, welche sie gegen den einen oder andern Bestandtheil des Zuckers äußert, und ich will diesen Gedanken an den verschiedenartigen Zersetzungen zu erläutern suchen, deren eine unorganische Verbindung, nämlich das jodsaure Kali fähig ist.

Dieses Salz gehörig stark erhitzt, zerfällt, wie wohl bekannt, in Jodkalium und gewöhnlichen Sauerstoff, mit Graphit oder Mangansuperoxyd innig vermennt in freies Jod, Sauerstoff und Kali, und zwar schon bei einer Temperatur niedriger als diejenige, bei welcher das Salz für sich allein in der angegebenen Weise sich zersetzt. Wie dieß weiter oben bereits bemerkt worden ist, liegt nach meinem Dafürhalten der nächste Grund der letztern Zersetzungsart des Jodates in dem desozonirenden Einfluß, den das Mangansuperoxyd u. s. w. auf das O der Jodsäure bei einem Wärmegrad ausübt, der tief unter der Temperatur liegt, bei welcher das jodsaure Kali für sich allein in Jodkalium und Sauerstoff zerfällt oder das freie Jod mit Kali in Jodkalium und Sauerstoff sich umsetzt.

Ist nun das erwähnte Zerfallen des Kalijodates in Jod, Sauerstoff und Kali wirklich von einer Zustandsveränderung bedingt, welche das $\overset{\circ}{\text{O}}$ der Jodsäure unter dem Einflusse des Mangansuperoxydes u. s. w. erleidet; giebt es erfahrungsgemäß noch viele Fälle von Zersetzungen $\overset{\circ}{\text{O}}$ haltiger Verbindungen ähnlicher Art, und ist es ferner Thatsache, daß auch organische Materien als solche allotropisirend auf den gewöhnlichen Sauerstoff einwirken, dadurch eine Reihe chemischer Veränderungen in andern ebenfalls organischen Stoffen einleitend, so dürfte es auch als möglich erscheinen, daß die Hefe zustandsverändernd oder allotropisirend auf diesen oder jenen Grundbestandtheil des Zuckers einwirke.

Angenommen ein solcher Einfluß fände wirklich statt, so könnte der Zucker in seinem ursprünglichen chemischen Bestande eben so wenig verharren, als dieß das Kalijodat zu thun vermag, nachdem das $\overset{\circ}{\text{O}}$ die Säure dieses Salzes den desozonisirenden Einfluß des Mangansuperoxydes u. s. w. erfahren hat; es würden die ursprünglichen chemischen Beziehungen der Zuckerbestandtheile zu einander verändert, und müßte eben dadurch auch eine neue Verbindungsweise dieser Elemente herbeigeführt werden.

Von zwei Grundbestandtheilen des Zuckers wissen wir es gewiß, daß sie der Allotropie fähig sind, vom Kohlenstoff und Sauerstoff, und was den Wasserstoff betrifft, so dürfte auch er in verschiedenen Zuständen existiren können, wie diese in der That auch einige Chemiker schon annehmen. Wenn aber von den Elementarstoffen, welche wesentliche Bestandtheile der organischen Materien ausmachen, erwiesen ist, daß sie in ihrem isolirten Zustande allotropisirbar sind: wenn ferner kaum daran zu zweifeln ist, daß ein und eben dasselbe Element auch in Verbindungen in verschiedenen allotropen Zuständen zu bestehen vermag, und wenn viele Gründe für die Annahme sprechen, daß nicht nur die Wärme, das Licht und die Elektrizität, sondern auch gewichtige Agentien auf gewisse freie wie che-

misch gebundene Grundstoffe allotropisirend einwirken, so kann man sich kaum der Vermuthung erwehren, daß eine große Anzahl chemischer Erscheinungen auf allotropen Modificationen der Elemente beruhen und ganz insbesondere derartige Phänomene in organischen Materien stattfinden dürften, der Allotropisirbarkeit ihrer wesentlichen Bestandtheile halber.

Wie die Elemente in chemischen Verbindungen vorhanden sind, ist für uns dermalen noch ein vollständiges Geheimniß, und deshalb müssen uns auch die Vorgänge, welche bei der Synthese und Analyse der Grundstoffe stattfinden mit Bezug auf die Zustandsveränderungen, die jene hierbei selbst möglicher Weise erleiden, durchaus noch unbekannt seyn.

Freilich wird ziemlich allgemein angenommen, daß es zum Wesen eines chemischen Elementes gehöre, in seinen kleinsten Theilchen völlig unveränderlich zu seyn, und eben deshalb stellt man sich vor, daß bei allen chemischen Verbindungen und Zersetzungen die daran betheiligten Grundstoffe gänzlich unverändert bleiben, der chemische Proceß eine rein mechanische Sache sey und im Allgemeinen auf bestimmten Anlagerungsweisen der Atome verschiedenartiger Elemente beruhe, welche Atome man so oder anders bewegt werden läßt durch die Wärme, das Licht, die Electricität, die Affinität u. s. w., kurz durch Agentien, die man außerhalb der Atome, gleichsam an diese angeheftet sich denkt.

Die Entdeckung der Allotropie hat uns mit einer nicht geahnten Veränderlichkeit der Grundstoffe selbst bekannt gemacht und gezeigt, daß diese namentlich in Beziehung auf ihr chemisches Verhalten so durchgreifende Veränderungen erleiden können, daß z. B. ein Stoff in einem seiner allotropen Zustände mit einem gewissen Körper leicht sich verbindet, während er gegen diesen nämlichen Körper in einem andern Zustande vollkommen gleichgültig sich verhält.

Allerdings hat man es auch schon versucht, selbst die

allotropen Zustände der Stoffe auf mechanische Weise zu deuten, d. h. durch die Annahme von „*Arrangemens particuliers des molecules*“ zu erklären, ohne indeß irgend wie näher anzugeben, worin denn eigentlich ein solches „*arrangement particulier*“ bestehe und wie daraus eine so wesentliche Veränderung des ganzen Inbegriffes der Eigenschaften eines Körpers hervorgehe.

Solche Erklärungsversuche können nach meinem Dafürhalten der Wissenschaft nur wenig frommen, und ich halte dafür, daß es räthlich sey, über die bis jetzt noch so durch und durch dunkle Ursache der Allotropie lieber gar nichts zu sagen, als darüber Hypothesen aufzustellen, die selbst wieder auf eine Hypothese gebaut sind.

Wie unverständlich indeß auch dermalen noch das Phänomen der Allotropie seiner nächsten Ursache nach für uns seyn mag, so viel liegt von ihm doch schon zu Tag, daß es eine hohe Bedeutung für die theoretische Chemie hat, und ich kann nicht umhin, zum Schlusse wiederholt zu bemerken, daß nach meinem Ermessen der nächste bedeutende Fortschritt dieser Wissenschaft in der Ermittlung des Einflusses bestehen wird, welchen die allotropen Modificationen der Elementarstoffe auf ihr chemisches Verhalten und insbesondere auf chemische Verbindungen und Zersetzungen ausüben. Und eben deshalb bin ich auch der Meinung, daß unsere Einsicht in die Vorgänge der Gährung, wie in so viele andere chemisch-physiologischen Prozesse und Stoffverwandlungen erst dann aus ihrem dermaligen lückenhaften Zustand heraustreten und zu einem wahren Wissen sich gestalten wird, wenn der angedeutete Zusammenhang zwischen Allotropismus und Chemismus viel besser und gründlicher als heute erforscht ist.