

tigem, constanten Gewicht gewonnen zu haben glaube, aber noch nicht genügend untersucht und analysirt habe.

Diese Verbindung ist total verschieden von der aus cyansaurem Kali und Cyanamid entstehenden Amidodicyansäure von Hallwachs.

Hrn. Prof. Dr. Otto Hecht, in dessen Laboratorium vorstehende Arbeit ausgeführt wurde, bin ich für seine wohlwollende und wesentliche Unterstützung zum höchsten Danke verpflichtet.

Realgymnasium, Würzburg; Februar 1886.

#### 104. D. Mendelejeff: Notiz über die Contactwirkungen.

(Eingegangen am 25. Februar.)

[Uebersetzt von L. Jawein.]

Die Existenz einer inneren, unsichtbaren Bewegung in allen Körpern kann jetzt keinem Zweifel unterliegen. Werden aber die Moleküle als Einheiten einer Ordnung, nach Analogie z. B. mit denen des Sonnensystems, von den Atomen, als den Einheiten einer anderen Ordnung, analog denen der Planeten mit ihren Begleitern unterschieden, so lässt sich denken, dass die innere Bewegung aus der Gesamtheit der Bewegungen der Moleküle und der Atome besteht. Alles das, was auf die eine Art der Bewegung einwirkt und dieselbe verändert, muss daher auch die andere Art der Bewegung modificiren. Beim Erwärmen z. B. muss sich nicht nur die Bewegung der Moleküle, sondern auch die der Atome verändern.

Stellt man sich die isolirte Masse eines Körpers vor, so muss man in allen Zuständen desselben auf der Oberfläche eine andere Art der inneren Bewegung oder eine andere Vertheilung der Theile, Moleküle und Atome, annehmen, als im Innern der Masse. Wenn aber auf der freien, den Körper begrenzenden Oberfläche sowohl die molekularen Bewegungen, als auch die der Atome andere sind, als im Innern der Masse eines homogenen Körpers, so müssen auch beim Zusammentreffen zweier Körper an ihren Berührungspunkten die inneren Bewegungen in denselben verschieden sein. Es werden hierbei wirkliche Perturbationen, Abweichungen in den Bewegungen stattfinden und zwar anderer Art, als auf der freien Oberfläche, auf welche die verschiedenen Bewegungen durch die Wirkung der Moleküle und Atome der einen Reihe auf die an der Oberfläche befindlichen be-

dingt werden, während beim Zusammentreffen zweier Körper die Veränderungen auf ihrer Oberfläche von der Wirkung sowohl ihrer eigenen, als auch der fremden Atome und Moleküle abhängen werden. Der Grad oder sogar die Dauer der Perturbationen oder der Veränderungen in den Bewegungen werden von der Individualität der sich berührenden Körper abhängen, d. h. sie werden einen rein chemischen Charakter tragen.

Andererseits muss zugegeben werden, dass die Bewegungen sowohl der Moleküle als auch der Atome sich ebenso, wie der physikalische Zustand, unter dem Einfluss der Bedingungen der Temperatur, des Druckes und der elektrischen Spannung verändern. Die in Folge der Berührung mit einem anderen Körper eintretenden Veränderungen in den inneren Bewegungen können folglich in qualitativer und quantitativer Hinsicht denjenigen Veränderungen der inneren Bewegung entsprechen, welche unter dem Einfluss der erwähnten physikalischen Bedingungen, also z. B. der Veränderung der Temperatur vor sich gehen. Dieses zwingt zur Zusammenstellung der katalytischen oder Contact-Erscheinungen mit denen der Dissociation. Das beim Erwärmen stattfindende Zerfallen des Wasserstoffhyperoxyds ist also seinem Wesen nach mit demjenigen gleich, das in dieser Substanz infolge der Anwesenheit vieler pulverförmigen Körper vor sich geht. In jenem Falle wird das Atom-Gleichgewicht in der Masse, hier dagegen auf der Berührungsfläche gestört, und es tritt ein Zerfallen ein.

Nehmen wir zwei einander berührende Körper A und B. Auf den Berührungsflächen sowohl von A, als auch von B, sowohl in den Molekülen, als auch den Atomen derselben wird eine Veränderung in der Bewegung eintreten. Diese Veränderung der Bewegung kann nur folgende drei Resultate chemischer Art ergeben.

1. Die Atome in den Molekülen A und B ändern die Art ihrer Bewegung, ohne dabei aus dem früheren Gleichgewicht zu kommen, es geht keine chemische Veränderung vor sich, wie ja eine solche auch beim Erwärmen oftmals nicht eintritt, es kann jedoch eine sichtbare physikalische Erscheinung vor sich gehen. Ohne mich hierbei länger aufzuhalten, will ich nur auf die grössere oder geringere, positive oder negative Aenderung in der Spannung beim Vermischen von Dämpfen und Gasen und auf deren Condensation auf Oberflächen, also z. B. auf die Hygroskopicität, hinweisen. Die Klasse solcher Erscheinungen, wie die Condensation der Gase durch poröse Körper, bildet den Uebergang zur Reihe der echten chemischen Verbindungen, die mit den Lösungen und der Osmose (dem Durchdringen des Wasserstoffs durch Eisen, Platin u. a.) beginnen.

2. Die Atome der Moleküle A kommen in den Zustand der inneren Bewegung, in Folge dessen sie mit den Atomen von B neue Moleküle bilden, d. h. es findet eine Vereinigung, Ersetzung oder Zer-

setzung statt. Aus  $A + B$  ist entweder  $AB$  oder  $C + D$ , oder  $M + N + O$  und s. w. entstanden. Die entstandenen Körper enthalten natürlich dieselben materiellen Atome, wie die in die Reaction tretenden, die Energie der inneren Bewegung kann aber verschieden, grösser oder geringer sein, oder auch dieselbe bleiben, wie sie in  $A$  und  $B$  war. Eine einfache Auflösung, bei welcher ein Uebergang in den flüssigen Zustand, ebenso wie eine Contraction oder Ausdehnung stattfindet, bei welcher aber auch ein gegenseitiges Durchdringen und Vertheilen vor sich geht, was für eine jede chemische Einwirkung charakteristisch ist, bietet ein deutliches Beispiel dafür, dass die Einwirkung von  $A$  auf  $B$  von Wärmeabsorption oder Wärmeentwicklung begleitet sein kann, und dass beim Beobachten der algebraischen Summe der Wärmeeffecte verschiedener Art wir darin nicht eine Entscheidung für die von der Mechanik der chemischen Processe gestellten Aufgaben suchen dürfen, obgleich wir das volle Recht und oft nur die einzige Möglichkeit haben, nach den thermochemischen Daten allein über die Energie der ursprünglichen und der zurückbleibenden inneren Bewegung zu urtheilen. Die Reaction zwischen  $A$  und  $B$  geht augenscheinlich nur an der Berührungsfäche vor sich, und an derselben findet daher eine Veränderung in der inneren Bewegung sowohl von  $A$ , als auch von  $B$  statt, folglich verläuft, streng genommen, eine jede Reaction nicht mit den ursprünglich angewandten Molekülen, sondern mit denen, die bereits durch die Berührung ihren Anfangszustand verändert haben. So lange man sich auf diese oder jene Weise nur mit dem Streben begnügt, ähnliche Reactionen zu classificiren, oder, indem man auf einmal zu weit geht, sich bemüht, die Vertheilung der Atome in dem von den Molekülen eingenommenen Raume auszudrücken, ohne dabei in Betracht zu ziehen, welcher Art die Bewegung der Atome in dem Moleküle sei, oder, richtiger ausgedrückt, in der Gesamtheit der Moleküle, da wir ja keinen Begriff von dem isolirten Moleküle haben, während in dem Complexe der Moleküle ein Umtausch der einzelnen Atome stattfinden muss oder wenigstens kann, so lange werden, wie mir scheint, unsere Urtheile über die Structur (Constitution) der Moleküle bloß künstliche Schemata bleiben. Wenn die Moleküle  $AB$  und  $AB$  gegeben sind, so kann  $A$  aus dem ersten in das zweite übergehen und umgekehrt. Der für eine Masse von chemischen Umsetzungen so allgemeine Vorgang der Substitution, kann, ohne dass er alle chemischen Reactionen umfasst, wie es Gerhardt beinahe glaubte, dennoch vielleicht allen Molekülen, selbst denen der complicirtesten Körper eigen sein, weil derselbe in dem Zustande der chemischen Unveränderlichkeit bereits zwischen den homogenen Atomen homogener Moleküle in derselben Weise vor geht, wie zwischen den ungleichartigen Atomen ungleichartiger Moleküle. Nach der Gesamtheit der gegenwärtigen Vorstellungen zu urtheilen ist also das che-

mische Gleichgewicht immer dynamisch und nicht statisch, wie bei den Planeten und deren Begleitern im Sonnensystem, das ein Molekül des Weltalls vorstellt. Was die wirkliche chemische Einwirkung von A auf B anbetrifft, so scheint es mir nicht überflüssig zu sein, hier zu bemerken, dass die berühmten Versuche von Spring über die Bildung der Verbindungen beim Zusammentreffen der pulverförmigen Gemische fester Substanzen ihre richtige Erklärung durch die Annahme der Veränderungen in der Bewegung der Atome in den Molekülen bei der Berührung verschiedenartiger Körper erhalten. Wie innig ein Pulver zweier Körper, die die Fähigkeit besitzen, beim Erwärmen auf einander einzuwirken, auch gemischt werden mag, so wird dennoch die Zahl der Berührungspunkte der verschiedenartigen Moleküle sehr begrenzt sein. Wird aber die pulverförmige Mischung zusammengepresst, so wächst die Zahl der Berührungspunkte oder Flächen zugleich mit dem Drucke und der Annäherung. Man steht hier augenscheinlich vor der Nothwendigkeit, anerkennen zu müssen, dass dem Reagiren eine Veränderung in der Bewegungsart der Atome im Molekül vorangeht; ist dies der Fall, dann erweist sich aber auch eine bestimmte Temperaturerhöhung zum freien Verlaufe der Reaction als nothwendig. Indem die Berührung einen neuen Zustand der Atome hervorruft, kann sie die Reactionstemperatur erniedrigen oder überhaupt verändern. Die altbekannten Eudiometerversuche mit einem Gemisch von Knallgas und verschiedenen anderen Gasen weisen deutlich darauf hin, weil der Einfluss der Beimengung verschiedener Gase nicht ein und derselben Entflammungstemperatur entspricht. Unter gewöhnlichen Bedingungen können wir die Wirkung des Contactes nur als eine die Reactionstemperatur erniedrigende beobachten und bemerken. Aus dem Gesagten ist es ebenso ersichtlich, dass in einigen Fällen der Druck zum Hervorrufen der Reaction nicht genügen wird, weil die eintretende Veränderung in der Bewegung der Atome in den Molekülen einen anderen Charakter haben kann, als die Veränderung, welche in der Bewegung beim Erwärmen vor sich geht. In der That zeigen die Versuche von Spring, dass der sich mit fast allen Metallen mehr oder weniger schnell und vollständig vereinigende Schwefel bei einem Drucke von 6500 Atmosph. weder mit Kohle, noch mit rothem Phosphor in Reaction tritt (diese Berichte XVI, 1002).

3. Die Atome des einen Körpers A kommen in einen solchen Bewegungszustand, dass zwischen ihnen an den Berührungspunkten die Neubildung oder Reaction beginnt. Wenn der Körper A homogen ist, so kann er sich zersetzen oder eine isomere Veränderung erleiden. Wenn der Körper A ein Gemenge zweier oder mehrerer Substanzen ist, so kann zwischen ihnen an den Berührungspunkten mit dem Körper B entweder ein Zerfallen, oder eine Vereinigung, oder

eine Ersetzung, oder auch diese und jene Reaction gleichzeitig vor sich gehen, d. h. es wird das sogenannte chemische Gleichgewicht eintreten.

Die Versuche von Hautefeuille und namentlich die von Lemoine (Ann. d. Chim. et Phys. 1877 (5), V. XII) haben gezeigt, dass unter dem Einfluss poröser Körper Jod auf Wasserstoff einwirkt ( $H_2 + J_2 = 2HJ$ ), dass aber umgekehrt auch Jodwasserstoff zersetzt wird, wobei beide Reactionen dieselbe Grenze erreichen. In Berührung mit Platin vereinigt sich Wasserstoff mit Sauerstoff, was schon seit Döbereiner, Thenard u. anderen ist. Vor Kurzem haben Menschutkin und Konowalow (diese Berichte XVII, 1360) gezeigt, dass in Gegenwart einiger Substanzen schon bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen die Amylester sich unter Bildung von Amylen und Haloïdwasserstoff zersetzen und Konowalow (diese Berichte XVIII, 2808) hat darauf untersucht, welche Körper auf den Verlauf dieser Contactzersetzungen einwirken.

Zu den Beispielen der unter der Einwirkung des Contactes vor sich gehenden isomeren Veränderung gehört wahrscheinlich auch die von Schönbein entdeckte Bildung des Ozons in Gegenwart von feuchtem Phosphor. Da die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon eine endothermische Reaction ist (die Wärme absorbiert), so dient hier als Wärmequelle die gleichzeitig mit der Ozonisirung vor sich gehende Oxydation des Phosphors.

Das Gebiet der hier in Betracht gezogenen Art der Erscheinungen, die in Folge von Berührung vor sich gehen, wird bekanntlich Katalyse oder Contactwirkung, im engeren Sinne des Wortes, genannt<sup>1)</sup>. Diese Erscheinungen bildeten früher den Gegenstand vieler Untersuchungen und beginnen jetzt wieder Interesse zu erwecken, dank dem Umstande, dass van t'Hoff deren Mitwirkung bei vielen gewöhnlichen Umwandlungen nachgewiesen hat. Aus der Stellung, welche diese Erscheinungen in dem System unserer Auseinandersetzung eingenommen haben, ist schon ihr inniger Zusammenhang mit den gewöhnlichen chemischen Reactionen zu ersehen. Bei diesen letzteren nehmen die beiden sich berührenden Körper A und B an der gegenseitigen Einwirkung Theil, hier dagegen A allein, obgleich wohl nicht anzunehmen ist, dass B an seinen Berührungsflächen in dem Zustande bleibt, in dem es ausserhalb der Reaction ist. Die ganze Bedeutung der Contacterscheinungen erklärt sich, wenn man sich vorstellt, dass der sich nicht verändernde Körper B sich in einem so beständigen Zustande befindet, dass eine verhältnissmässig geringe Perturbation in der Bewegung seiner Atome im Moleküle, die an der Berührungsfläche

<sup>1)</sup> Im weiteren Sinne muss man den Einfluss der Berührung in dem Gesamtgebiete aller chemischen Veränderung verstehen.

vor sich geht, keine Störung in dem Gleichgewichte der Atome seiner Moleküle hervorruft, während in dem sich verändernden Körper A das bewegliche Gleichgewicht der Atome im Molekül schon von selbst, noch vor der Berührung mit B, in einem dem Zerfallen oder der Unbeständigkeit nahen Zustande ist, so dass die verhältnissmässig unbedeutende Veränderung in der Bewegung, die an den Berührungsflächen vor sich geht, die Atome schon in einen für ein neues Gleichgewicht erforderlichen Zustand bringen kann, analog dem, wie Erwärmen eine ebensolche Veränderung in der Bewegung hervorrufen kann. Dieses zugegeben, muss bewiesen werden, dass der in Reaction tretende homogene oder gemischte Körper A, der sich beim Contacte verändert, sich in der That in einem der Veränderung nahen Zustande befindet. In der Wirklichkeit ist dies auch der Fall.

Zum Beweise genügt es zu zeigen, dass die beim Contacte vor sich gehenden Reactionen entweder zu solchen gehören, die in beiden Richtungen verlaufen und folglich nur einen geringen Wärmeeffect hervorrufen, oder dass dieselben in der Richtung der Wärmeentwicklung vor sich gehen, wenn die Reaction eben zu solchen gehört, die einen grossen Wärmeeffect hervorrufen.

Die Zersetzung und Bildung des Jodwasserstoffs gehen beim Contacte vor sich, aber der Gleichgewichtszustand des Jodwasserstoffs selbst und des Systems der Joddämpfe + Wasserstoff gehört nicht zur Anzahl der beständigen. Die Reaction der Substitution:  $HJ + HJ = H_2 + J_2$  gehört zu denen, die sich umkehren lassen, sie geht bei schwacher Erwärmung von selbst vor sich. Das System Wasserstoff mit Joddämpfen muss bei der Reaction Wärme absorbiren (Thomson), beim Contacte mit porösen Körpern findet es nun dieselbe in der Wärme, die in Folge der Gasverdichtungen an der Oberfläche frei wird. Die umgekehrte Reaction der Ueberführung des Jodwasserstoffs in Jod und Wasserstoff dagegen bietet als eine Wärme entwickelnde Reaction selbst in dieser Hinsicht keine Begrenzung, sie verläuft daher schnell und stellt es als zweifellos hin, dass beim Contacte nur die Temperatur der Reaction erniedrigt und deren Verlauf beschleunigt wird. Zur Zeit Corenwinder's (1851), der die unter dem Einflusse von Platinschwamm vor sich gehende Reaction zwischen Jod und Wasser entdeckte, konnte man dieses noch nicht sehen und aussprechen, weil die Ideen selbst über Gleichgewicht und Dissociation von S. C. Deville noch nicht allgemein geworden waren, Hautefeuille (1867) und Lemoine (1877) jedoch, die die Bedingungen zur gegenseitigen Einwirkung ausführlich ausgearbeitet haben, wurde es sofort ganz klar, und sie zogen den Schluss, dass der Contact mit dem Platin die Reactionstemperatur des Jodwasserstoffs erniedrigt. Das unbeständige Gleichgewicht der einzeln genommenen  $H_2 + J_2$  oder  $HJ$  zeigt das Bestreben, in das beständige Gleichgewicht zu kommen, das einem

Gehalt von 18.6 pCt. an freiem Wasserstoff, sowohl in Gegenwart, als auch bei Abwesenheit von Platin entspricht.

Das System ist an und für sich unbeständig, der Contact führt es nur in ein beständigeres System über, was auch Erwärmen bewirken kann. Hier hat man es aber mit einer Reaction von geringem Wärmeeffect<sup>1)</sup> zu thun, während die Wirkung der Dissociation und des Contacts nicht nur bei solchen Reactionen, sondern auch bei denen hervortritt, die von einem grossen positiven Wärmeeffect begleitet sind. Das System Wasserstoff + Sauerstoff, das eine Masse von Wärme entwickelt, gehört zu den ersten, die in Beziehung der Contactwirkung erforscht wurden. Der Contact ruft auch hier eine Erniedrigung der Reactionstemperatur hervor. Ohne denselben erfordert die gegenseitige Einwirkung eine Temperatur von nahezu 500°, während unter der Wirkung des Contactes sie schon bei gewöhnlicher Temperatur verläuft, besonders wenn reiner Platinschwamm genommen ist, oder bei bedeutend niedrigeren Temperaturen als 500°, wenn einige andere Metalle, Kohle u. a. benutzt werden. Die Empfindlichkeit einer solchen Wärme entwickelnden Reaction zum Contacte ist so gross, dass man wahrscheinlich auch bei allen Bestimmungen der Anfangstemperatur einer Reaction in ähnlichen Fällen eine Erscheinung beobachtet, die dem Contacte nicht ganz fremd ist. Um die Rolle des Contactes in der vorliegenden Reaction deutlicher hervortreten zu lassen, muss man den Verlauf der Zersetzung des Wassers in Gegenwart und in Abwesenheit von Platinschwamm erforschen. Nach dem oben Angeführten könnte man glauben, dass in dessen Gegenwart die Zersetzung des Wassers früher beginnen wird, als in dessen Abwesenheit, obgleich grosse Unterschiede in der Temperatur der Zersetzung nicht erwartet werden können. Wenn man dagegen in Betracht zieht, dass Wasserstoff + Sauerstoff ein Gemenge bilden, das exothermisch reagiren

<sup>1)</sup> Nach Thomsen (Thermoch. Unters. II, 36) entwickelt festes Jod mit Wasserstoff (J, H) = -6030 Cal., gasförmiges dagegen (bei 180°) nur -436 Cal. Bei den Temperaturen (265°, 350° und 440°), bei denen Lemoine arbeitete, ist folglich der Wärmeeffect nahe an Null. Angenommen, er bleibt derselbe (-436) wie bei 180°, so ergibt sich, dass die Reaction  $H_2 + J_2 = 2HJ$ , indem sie vorwiegend in der angegebenen Richtung verläuft, -872 Cal. giebt, und folglich in der entgegengesetzten Richtung +872 Cal. Man erhält daher, indem man von  $H_2J_2$  ausgeht und die Grenze erreicht, die 18.6 pCt. freiem Wasserstoff entspricht, eine Wärmemenge = -712, im Ganzen aus  $2HJ = +162^0$ , was auf 1 g der in Reaction tretenden Masse im ersten Falle -0.0028 und im zweiten +0.0006 grosse Cal. giebt. Für die Genauigkeit solcher Grössen in der Calorimetrie kann man aber nicht einstehen. Ausserdem liegen Gründe vor, anzunehmen, dass mit der Zunahme der Temperatur die Reaction der Joddämpfe mit Wasserstoff von selbst die Grösse des calorischen Effects verringert und sich Null nähert.

kann, so erweist sich die Erleichterung des Verlaufs dieser Reaction durch den Contact als gerade der allgemeinen These entsprechend, dass der Contact die Reactionstemperatur erniedrigt. Dasselbe muss auch in Bezug auf die Zersetzungen der Amylester u. a., die Konowalow beim Contacte mit verschiedenen Substanzen beobachtete, der Fall sein.

Meine kurze Notiz will ich damit schliessen, dass ich auf die Nothwendigkeit hindeute, eine Methode für die Untersuchungen zu finden, welche, wie mir scheint, zur Aufklärung nicht nur des Zusammenhanges der Contactreactionen mit den anderen Arten chemischer Umwandlungen, sondern auch selbst des Mechanismus der chemischen Veränderungen dienen müssen. Ich will nämlich sagen, dass der jetzige Zustand der Lehre von der Dissociation es erfordert, dass die Anfangstemperatur der Zersetzung des Körpers AB mit der Temperatur zusammenfalle, die zum Beginn der Reaction der Vereinigung von A und B erforderlich ist, da aber in einer Menge von Fällen dieses nicht beobachtet wird, trotzdem ja noch Fälle von deutlicher Uebereinstimmung mit dieser Lehre vorhanden sind, so fragt es sich, ob diese Abweichungen nicht von einer Contactwirkung abhängen. So z. B. wird Phosphor selbst bei gewöhnlicher Temperatur von Sauerstoff oxydirt, während weder Phosphorsäure noch deren Anhydrid, noch die Salze bei dieser Temperatur zersetzt werden. Die Oxydation des Phosphors ist freilich eine nur an der Oberfläche vor sich gehende Erscheinung und daher eine Contactwirkung und befindet sich vielleicht im Zusammenhange mit den Veränderungen sowohl des Phosphors, als auch des Sauerstoffs, welche an den Berührungsflächen eintreten. Mir scheint, dass eine Entscheidung hierüber auf viele chemische Vorstellungen einen Einfluss ausüben kann und muss, also z. B. auf unsere Begriffe über die Lösungen und über den Verlauf der chemischen Erscheinungen in den organischen Zellen. Der Begriff von den chemischen Verbindungen allein, die unter diesen Bedingungen entstehen, ist augenscheinlich noch nicht genügend, und eine genauere Erforschung der Contact-Erscheinungen ist daher zur Aufklärung der wichtigsten Fragen in der Chemie höchst wünschenswerth. Da ich nicht die Absicht hege, mich mit diesem Gegenstande zu beschäftigen, so habe ich mich entschlossen, in der vorliegenden Notiz einige meiner Gedanken darüber auseinanderzusetzen, denen ich aber weder den Charakter von Erklärungen beilegen, die auf Priorität Anspruch machen, noch auch den Schein der Abgeschlossenheit geben möchte, die sie bei mir selbst nicht angenommen haben.