

Christian Friedrich Schönbein und die Frühgeschichte der Katalyseforschung*

Hans-Werner Schütt, Carsten Reinhardt, TU Berlin,
Institut für Philosophie, Wissenschaftstheorie,
Wissenschafts- und Technikgeschichte,
Ernst-Reuter-Platz 7, 1000 Berlin 10

Das Thema 'Christian Friedrich Schönbein und die Frühgeschichte der Katalyseforschung' wirft zunächst einmal zwei Fragen auf: Wer war Schönbein,¹ und: Was ist Katalyse?

Christian Friedrich Schönbein wurde am 18. Oktober 1799 als Sohn einer Bauerntochter und eines Färbers in Metzingen geboren. Als Vierzehnjähriger begann er die Lehre in einer chemischen Fabrik in Böblingen. 1820 verließ er Böblingen, nachdem ihm der Direktor des Naturalienkabinetts in Stuttgart, Carl Friedrich Kilmeyer, "sehr gute wissenschaftliche und praktische Kenntnisse in der Bereitung pharmazeutischer Präparate"² bescheinigt hatte.

Schönbein ging nach Augsburg an die Fabrik chemischer Produkte von Johann Gottfried Dingler. Dingler hatte in diesem Jahr das später so berühmte 'Polytechnische Journal' gegründet.³ Wahrscheinlich sollte Schönbein neben seiner Tätigkeit in der Fabrik auch am Journal mitarbeiten. Der Wunsch, an einer Universität zu studieren, führte Schönbein allerdings bald nach Erlangen. Von 1821 bis 1823 studierte er in Erlangen und Tübingen Physik, Chemie und Mineralogie.

Nach dem Studium wurde Schönbein Lehrer an Fröbels 'Allgemeiner deutscher Erziehungsanstalt' in Keilhau in Thüringen. Einer weiteren Lehrerstelle in England schloss sich 1827 ein Studienaufenthalt in Paris an. 1828 übernahm er die Vertretung des erkrankten Professors für Chemie und Physik an der Universität Basel, Peter Merian. 1830 wurde er zum Ehrendoktor, fünf Jahre darauf zum ordentlichen Professor ernannt. Basel wurde dem Schwaben zur zweiten Heimat, der er bis an sein Lebensende treu blieb. Er starb am 29. August 1868.

Seine wissenschaftliche Laufbahn begann mit der Erforschung der Passivität. Weiter sind Arbeiten zur Elektrochemie, besonders zur Theorie der Voltaschen Säule, zu nennen. 1839 entdeckte er das Ozon. Von da an beschäftigte er sich hauptsächlich mit Oxidationsprozessen. Es folgten die Erfindung der Schiess-

baumwolle und des Kollodiums. Auch die Papierchromatographie⁴ kann auf ihn zurückgeführt werden. Seine letzten Jahre waren vor allem von Arbeiten zur biologischen Oxidation bestimmt.

Nun zur zweiten Frage: Was ist Katalyse? Bekanntlich wird ein Katalysator heutzutage definiert als

eine Substanz, die das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts beschleunigt, ohne selbst während des Prozesses verbraucht zu werden.⁵

In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts waren Thermodynamik, Massenwirkungsgesetz und Reaktionskinetik noch kaum entwickelt. Wie also bestimmten Chemiker ohne diesen theoretischen Hintergrund den Begriff der Katalyse?

1834 hatte Eilhard Mitscherlich eine Gruppe von Reaktionen zusammengefasst, in deren Verlauf eine Substanz nicht verbraucht wurde, also in nicht-stöchiometrischer Weise beteiligt war.⁶ Die gewöhnliche chemische Affinität konnte in diesen Fällen nicht zur Erklärung herangezogen werden. Mitscherlich bestimmte solche Reaktionen als "Zersetzung und Verbindung durch Contact".⁷ Dabei fasste er heterogene Katalysen, wie zum Beispiel die Essigsäureherstellung aus Alkohol durch Platin, und homogene Katalysen, wie die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Säuren, zusammen.

Seinem Freund und Gönner Jöns Jacob Berzelius erschien die Bezeichnung "Zersetzung und Verbindung durch Contact" zu ungenau, "weil alle Verbindungen und Trennungen durch Wahlverwandschaft zwischen den Körpern, welche auf einander wirken, ebenfalls eine Berührung erfordern".⁸

Er selbst befürwortete die Einführung eines anderen Terminus:

Ich werde sie [die Erscheinung] daher, um mich einer in der Chemie wohlbekannten Ableitung zu bedienen, die *katalytische Kraft* der Körper, und die Zersetzung durch dieselbe *Katalyse* nennen, gleichwie wir mit dem Wort Analyse die Trennung der Bestandtheile der Körper, vermöge der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft, verstehen. Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch ihre blosse Gegenwart, und nicht durch ihre Verwandtschaft, die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, [...].⁹

Er nahm an, dass Katalysatoren eine chemische Tätigkeit hervorrufen würden, ohne dabei selbst in den Reaktionsprodukten erscheinen zu müssen. Gleichzeitig vermutete er, dass die katalytische Kraft eine Äusserung der elektrochemischen

Beziehungen der Materie sei. Besonders betonte er die Wirksamkeit der katalytischen Kraft in den Lebensprozessen.

Bei seinen Zeitgenossen fand Berzelius allerdings wenig Begeisterung und viel Kritik, die vor allem der Annahme einer neuen Kraft galt. Einer der Hauptgegner war Justus Liebig. Liebig ging von der Hypothese aus, dass Stoffe, die durch Fremdkörper zersetzt werden können, metastabile Systeme darstellen. Deren Zerfall kann durch Wärme, Berührungswirkung im Sinne von Mitscherlich und "den Einfluss eines in einer Metamorphose begriffenen Körpers",¹⁰ bewirkt werden. Die Zersetzung des Ferments hat die Zerlegung des Zuckers zur Folge, die Selbstumwandlung führt zur Umwandlung.

Wie Liebig, so versuchten auch andere Kritiker der Auffassungen von Berzelius, den Geltungsbereich der so schwierig zu fassenden Katalyse einzuschränken. Berzelius selbst hatte die Schwefelsäureherstellung aus schwefliger Säure mit Hilfe nitroser Gase nicht zu den katalytischen Erscheinungen gezählt, da ihr Reaktionsmechanismus über Zwischenprodukte verläuft. Forscher wie William Charles Henry und Auguste de la Rive erklärten auch die Entzündung von Wasserstoff und Sauerstoff an Metallen über eine abwechselnde Oxidation und Reduktion des Metalls, das auf diese Weise Sauerstoff überträgt. Zu einer 'geheimnisvollen Kraft' musste dann keine Zuflucht mehr genommen werden.¹¹

Auch für die als katalytisch anerkannten Reaktionen waren die Erklärungen nicht einheitlich. Schon vor der Begriffsbildung durch Berzelius waren Grenzflächenkatalysen unter anderem von Angelo Bellani¹² und Michael Faraday¹³ rein physikalisch gedeutet worden: Die Verdichtung der Reaktionspartner an der metallischen Oberfläche solle deren Reaktion herbeiführen. Dieser 'Adsorptionstheorie' standen Vertreter einer chemischen Richtung, der 'Affinitätstheorie' gegenüber.¹⁴

In den vierziger Jahren des neunzehnten Jahrhunderts gelang es John Mercer¹⁵ und vor allem Lyon Playfair¹⁶, die Vorstellung eines Reaktionsverlaufs über Zwischenprodukte in den Begriff der Katalyse zu integrieren. Katalytische Umsetzungen werden durch schwache Affinitätsäusserungen des Katalysators zugunsten der dann ablaufenden Reaktion ausgelöst. Als einer der hauptsächlichen Vertreter dieser chemischen Richtung gilt Christian Friedrich Schönbein.

Hatte er 1838 mit Bezug auf die Kontaktwirkungen und die katalytische Kraft noch gesagt, durch "die Aufstellung derartiger Hypothesen fördert man [...] die Wissenschaft nicht"¹⁷, so war er doch nicht abgeneigt, Ergebnisse seiner eigenen Arbeit, wie die Passivität oder die Wirkungsweise eines galvanischen Elements, auch mit katalytischen Erklärungsmodellen in Verbindung zu bringen.¹⁸

Mehr als andere Chemiker seiner Zeit war Schönbein in der Lage, katalytisch hervorgerufene Reaktionen in den Kreis der anderen chemischen Reaktionen einzubeziehen. Seine Überlegungen zu chemischen Umsetzungen richteten sich nicht nur auf Edukte und Produkte. Er war einer der ersten, die den Verlauf einer Reaktion sahen. 1853 schrieb er an Liebig:

Ich vermuthe desshalb, dass von dem Augenblicke an, wo verschiedenartige Materien in Berührung gerathen bis zu dem Moment, wo zwischen ihnen eine chemische Verbindung zu Stande gekommen ist, dieselben wesentliche Veränderungen in ihrem chemischen Zustande erleiden u. die Vollendung der Verbindung nur den Schlussact einer Reihe vorangegangener Prozesse bildet.¹⁹

In seiner ersten grösseren Arbeit über die Katalyse 1843 weist er die Adsorptionstheorie Faradays zurück.²⁰ Weder könne sie die Katalyse in Lösungen erklären, noch wäre Verdichtung überhaupt geeignet, eine Reaktion herbeizuführen. Wie Henry einige Jahre vorher sah auch er den Schwachpunkt der Faradayschen Hypothese in der Frage, warum ein Metall wirkt und ein anderes nicht, obwohl beispielsweise Eisen Gase genauso stark verdichten könne wie Platin. So schliesst er, dass die Oxidation von Alkohol bei der Elektrolyse eines Schwefelsäure/Alkoholgemisches "nicht sowohl infolge einer durch das Platin bewirkten Sauerstoffverdichtung, als durch einen anderen eigenthümlichen, von diesem Metalle auf den Sauerstoff und Weingeist ausgeübten Einfluss" bewerkstelligt werde.²¹ Dieser 'eigenthümliche Einfluss' ist analog der Wirkung von Licht und Wärme zu sehen, die Reaktionen auslösen kann.²² Ein solcher Einfluss werde auch durch bestimmte Stoffe ausgeübt, wenn diese eine Verbindung mit dem fraglichen Körper gebildet hätten. So hat Sauerstoff in der Chromsäure oder Wasserstoff im Schwefelwasserstoff eine, modern gesprochen, erhöhte Reaktivität.

Schönbein zieht kühn den Schluss, dass auch Stoffe, die nicht mit dem jeweiligen Agens chemisch verbunden sind, einen Einfluss auf dessen Reaktivität ausüben können. Über die Ursache dieser Berührungswirkungen gibt er als Vermutung an:

Betrachtet man jedes Theilchen eines Körpers als den Sitz ununterbrochen wirkender Kräfte, nimmt man ferner an, dass ein solches Theilchen in einem eigenthümlichen Bewegungszustande sich befinde, welcher durch die Natur des Körpers bestimmt wird, und setzt man endlich noch voraus: es vermöge der Bewegungszustand der Theilchen eines Stoffes auf den Bewegungszustand der Theilchen eines anderen Körpers einen Einfluss auszuüben, so lässt sich [...] denken, dass durch die blossen Anwesenheit eines Stoffes [...] das chemische Verhalten [...] verändert werden kann, [...].²³

In einer Veröffentlichung, die wenige Monate später erschien, wird er deutlicher:

Wenn nun der Wasserstoff nicht im Stande ist, für sich allein schon der schwefligen Säure ihren Sauerstoff zu entziehen, so könnte diess geschehen, falls die Wirkung des Platins mit derjenigen des Schwefels sich vereinigte.²⁴

Ein Hinweis auf Mercer wurde dabei von Schönbein nicht gegeben. Es ist nicht sicher, ob er dessen Ansichten kannte.²⁵ Unabhängig davon können wir feststellen, dass Schönbein bereits 1843 zu einer systematischen Zusammenfassung der Begriffe 'Berührung', 'katalytische Kraft' und 'Übertragung der Bewegungszustände des Katalysators' gelangt war. Dabei wurde er von theoretischen Spekulationen geleitet, die die Natur der Verbindungsbildung betrafen. Da katalytische Reaktionen für ihn nicht die Ausnahme, sondern die Regel darstellten, war es logisch konsequent, dass die übliche Affinität auch bei katalytischen Reaktionen mitwirkte.

Die Forschungen Schönbeins wurden ab 1839, dem Jahr der Entdeckung des Ozons, immer stärker vom Sauerstoff, dieser, um mit Schönbeins Worten zu sprechen, 'chemischen Grossmacht' bestimmt.²⁶ 1846 fand er heraus, dass Oxidationsreaktionen, wie sie von Ozon, den Halogenen und manchen Peroxiden hervorgebracht werden, auch durch Platin provoziert werden können.²⁷ Diese Eigenschaft führt er auf die Bildung von Ozon an der Platinoberfläche zurück. Wasserstoff und Sauerstoff werden durch den katalytischen Einfluss des Platins zu Ozon verbunden. Schönbein war in dieser Zeit noch der Ansicht, dass Ozon eine höhere Oxidationsstufe des Wassers, ein Wasserstoffhyperoxid, sei. Auch Phosphor könne ja bei Berührung mit feuchter atmosphärischer Luft die Bildung von Ozon veranlassen.²⁸ Warum dann nicht auch Platin? Das Ozon würde fest an der Oberfläche des Metalls haften, diese Hülle könnte die Oxidationswirkungen verursachen. Schönbein war sich seiner Sache allerdings nicht sicher, da er den typischen Ozongeruch nicht feststellen konnte.

1847 trat das erste Anzeichen eines Umschwungs auf.²⁹ Bis dahin hatte er angenommen, Ozon sei entweder eine höhere Oxidationsstufe des Wassers oder ein Bestandteil des von ihm nicht für elementar gehaltenen Stickstoffs. Nun hielt er es immerhin für möglich, dass Ozon eine allotrope Modifikation des Sauerstoffs darstelle.³⁰ Sauerstoff lag damit in zwei möglichen Zuständen vor. Der gewöhnliche Sauerstoff war reaktionsträge, während der ozonisierte³¹ Sauerstoff den aktiven Zustand bildete. Fand nun eine Oxidation statt, so musste der gewöhnliche Sauerstoff vor der eigentlichen Oxidation in ozonisierten, aktiven Sauerstoff überführt werden. Dies konnte auf vielerlei Weise geschehen. Ozon bildet sich durch Funkenentladungen in Luft, während der Wasserelektrolyse und bei der langsamen Verbrennung des Phosphors. Da auch durch Katalyse Oxidationsreaktionen herbeigeführt werden können, schloss er folgerichtig auf eine

Ozonisierung gewöhnlichen Sauerstoffs durch den jeweiligen Katalysator. Modern gesprochen aktivierte der Katalysator das Sauerstoffmolekül. Gleichgültig war es, ob der Sauerstoff in freier oder gebundener Form vorlag. In dem einen Fall bildete sich freies Ozon, im anderen Fall entstanden Ozonide, Verbindungen, die wir heute als Per- und Dioxide bezeichnen.

Unter der Voraussetzung, dass Ozon eine allotrope Modifikation des Sauerstoffs ist, musste die Ozonisierung natürlich durch eine Allotropisierung erfolgen. Zu einer konkreten Vorstellung über die Ursachen der Allotropie gelangte Schönbein zwar nicht, doch sprachen empirische Befunde gegen einen Wasserstoffgehalt des Ozons und damit für eine Veränderung im Sauerstoffmolekül selbst. Ab 1851 spricht Schönbein denn auch von Ozon als 'verändertem Sauerstoff'.³² Es erscheint kaum überraschend, dass Schönbein das 'Ozonisierungsmodell' auf alle Oxidationen ausdehnte. So sollte die Zerstörung einer Indigolösung durch Oxidation zu Isatin mittels Terpentinöl, Ether oder Phosphor nicht nach dem Liebig'schen Modell, sondern durch Ozonisierung und anschließende Übertragung des 'aktiven' Sauerstoffs auf den Indigo vor sich gehen. Terpentinöl, Ether oder Phosphor spielen dabei die Rolle des Sauerstofferregers und des Sauerstoffträgers. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die sauerstofferregende Substanz selbst oxidiert und dadurch zerstört wird.³³

Ein Muster war für ihn die Wirkung der Stickoxide, die Sauerstoff ozonisieren und sich dann mit demselben verbinden können, also als Sauerstofferreger und Sauerstoffträger fungieren.³⁴ Er bezog ausdrücklich die Oxidation von schwefeliger Säure zur Schwefelsäure mit ein, während Berzelius diese Reaktion ja nicht als katalytisch bezeichnet hatte.

Naheliegend war es, nicht nur Oxidationskatalysen, sondern auch Zersetzungskatalysen mit diesem Modell zu erklären. Für Schönbein war das 'Fundamentalphänomen' aller Zersetzungskatalysen die Zerlegung des Wasserstoffperoxids.³⁵ Der 'Katalysator' wirkt dabei nicht ozonisierend, sondern desozonisierend. Wasserstoffperoxid stellte für den Basler Chemiker eine Verbindung aus Wasserstoff, Sauerstoff und ozonisiertem Sauerstoff dar. Stoffe, die Wasserstoffperoxid zerlegen können, wandeln den ozonisierten Sauerstoff in gewöhnlichen Sauerstoff um. Dieser Sauerstoffanteil tritt aus der Verbindung aus, es bilden sich Wasser und Sauerstoff.³⁶ Als analog zur Zerlegung des Wasserstoffperoxids zu verstehen waren für Schönbein zum Beispiel gegenseitige Katalysen, bei denen Peroxide und Dioxide die Desozonisierung bewerkstelligen und dabei selbst desozonisiert werden.

Hatten Schönbein seine Ansichten über die Ozonisierung zu zahlreichen Entdeckungen katalytischer Erscheinungen geführt, so waren es umgekehrt die gegenseitigen Katalysen, die zu einer Erweiterung der Ozontheorie führten. Schönbein deutete diese Beobachtungen, indem er zwei Zustandsformen des

aktiven Sauerstoffs annahm: positiv-aktiv und negativ-aktiv, die sich gegenseitig katalysieren, indem sie sich ausgleichen. Er nannte sie Antozon und Ozon.³⁷ Sauerstoff sollte nun in drei Modifikationen vorkommen: Antozon, Ozon und als gewöhnlicher Sauerstoff, der durch Zusammenführung der beiden aktiven Modifikationen entsteht. Schönbein war damit der erste, der die Gruppe der heute sogenannten 'echten Peroxide' von Dioxiden und anderen Oxiden trennte. Katalytische Reaktionen waren insoweit in die neue Theorie einbezogen, als der Katalysator Sauerstoff nicht mehr nur ozonisieren, sondern in die jeweils entgegengesetzte aktive Modifikation überführen kann.³⁸ Schönbein bemühte sich lange vergebens, das Antozon zu isolieren. Dessen Existenz wurde 1870 endgültig von Engler und Nasse widerlegt.³⁹

Ich glaube, es ist jetzt an der Zeit, einige Worte über die Beziehung Schönbeins zu dem Philosophen Friedrich Wilhelm Joseph Schelling zu verlieren.⁴⁰ Schönbein hatte Schelling 1820 in Erlangen kennengelernt. Seine Bitte, in Schellings Philosophie unterwiesen zu werden, wurde von dem berühmten Philosophen auf unkonventionelle Weise erfüllt: Sie unternahmen lange Spaziergänge in der Umgebung Erlangens, Schönbein erhielt sozusagen 'Privatstunden'.⁴¹ Der später einsetzende Briefwechsel dauerte bis zum Tode des Philosophen 1854. Anders als Liebig, der Studiengenosse Schönbeins in Erlangen war, distanzierte sich Schönbein nie von dem Einfluss der Schellingschen Naturphilosophie.⁴² Dieser Einfluss wurde durch den Studienaufenthalt Schönbeins 1828 in Paris allenfalls abgeschwächt und korrigiert. Dort hatte er sich von den eher positivistisch gehaltenen Experimentalvorlesungen Gay-Lussacs und Thenards beeindruckt gezeigt.⁴³

Die Ozon/Antozontheorie trägt deutliche Züge des Polaritätsdenkens Schellings. Allerdings ist zu bemerken, dass Schönbein erst zu dieser Ansicht kam, nachdem experimentelle Befunde auf die Existenz zweier Klassen vermeintlicher Superoxide hinwiesen. Mit der Allotropie des Sauerstoffs verhält es sich ähnlich. Obwohl Allotropie als Zustandsänderung recht gut in das Konzept Schellings passte,⁴⁴ hatte sich Schönbein erst nach erdrückenden experimentellen Beweisen dazu 'durchringen' können. Jedoch hat Schönbeins Modell sehr wahrscheinlich seinen Ursprung in Schellings Lehre von 'Potentia' und 'Actus'.⁴⁵ Die Forderungen Schellings nach der Erforschung der Zwischenglieder einer Reaktion und seine dynamische Betrachtungsweise finden sich häufig in Schönbeins Arbeiten wieder.

Dies führte oft zu theoretischen Spekulationen, die auf Dauer einer experimentellen Überprüfung nicht standhielten. Meistens sah Schönbein dies selbst und änderte empirisch unhaltbar gewordene Ansichten. Dabei ist es im Hinblick auf die deutsche Naturphilosophie, die ja meist als unfruchtbar, als ein jede Empirie verschmähendes Glasperlenspiel angesehen wird, besonders bemerkenswert, dass die Chemie Schönbein und seinen Spekulationen ein experimentelles Tat-

sachenmaterial zur heterogenen und vor allem homogenen Katalyse verdankt, das im 19. Jahrhundert in Umfang und Vielfalt seinesgleichen sucht.

Alwin Mittasch hat 1932 zu Schönbeins Forschungen bemerkt, "dass der Einfluss jener Naturphilosophie [Schellings] bei einem Naturwissenschaftler von eigenem schöpferischen Denken auch einmal ohne Schaden verlaufen konnte".⁴⁶ Wir meinen allerdings, dass man im Zusammenhang mit Schönbein weniger an die Schädlichkeit der Naturphilosophie, als vielmehr an ihren Nutzen als Vermittlerin forschungsleitender Ideen denken sollte.

- * Schriftliche Fassung eines Vortrags auf der Tagung der Fachgruppe 'Geschichte der Chemie' der GDCh in Tübingen am 22. März 1991.
1. Zur Biographie Schönbeins: Georg W.A. Kahlbaum, Eduard Schaer, *Christian Friedrich Schönbein: Ein Blatt zur Geschichte des 19. Jahrhunderts*, Monographien aus der Geschichte der Chemie, 4 und 6 (Leipzig 1899 und 1901), Bde I, II.
 2. Kahlbaum, Schaer, *C.F. Schönbein*, Band I, S. 16-17.
 3. Vgl. Wilhelm Treue, "Dinglers Polytechnisches Journal - eine historische Zeitschrift", *Technikgeschichte* 37 (1970), 1-12.
 4. Schönbein gilt als Mitbegründer der Kapillaranalyse, einem Gebiet, das vor allem von Friedrich Goppelsröder (1837 -1919) bearbeitet wurde. Die Autoren danken einem Diskussionsbeitrag von Frau Dr. Ursula Wintermeyer. Vgl. auch: Ursula Wintermeyer, *Die Wurzeln der Chromatographie: Historischer Abriss von den Anfängen bis zur Dünnschicht-Chromatographie* (Darmstadt 1989), S.17-20.
 5. Richard E. Dickerson, Harry B. Gray, Gilbert P. Haight, *Prinzipien der Chemie* (Berlin, New York 1978), S. 886.
 6. Eilhard Mitscherlich, "Ueber die Aetherbildung", *Annalen der Physik und Chemie* 31 (1834), 273-282.
 7. Mitscherlich, *Aetherbildung*, S. 281.
 8. Jöns Jacob Berzelius, *Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften*, übersetzt von Friedrich Wöhler, 15. Jahrgang (Tübingen 1836), S. 353.
 9. Berzelius, *Jahresbericht* 15, S. 243.

10. Justus Liebig, "Ueber die Erscheinungen der Gährung, Fäulniss und Verwesung, und ihre Ursachen", *Annalen der Physik und Chemie* 48 (1839), 144.
11. Henry nahm Platin davon aus: William Charles Henry, "Versuche über die gasverbindende Wirkung der Metalle", *Annalen der Physik und Chemie* 36 (1835), 150-160. Auguste de la Rive, "Ueber die Oxydation des Platins und die chemische Theorie der Volta'schen Säule", *Annalen der Physik und Chemie* 46 (1839), 489-496.
12. Alwin Mittasch, Eduard Theis, *Von Davy und Döbereiner bis Deacon: Ein halbes Jahrhundert Grenzflachenkatalyse* (Berlin 1932), S. 62-63.
13. Michael Faraday, "Sechste Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektrizität", *Annalen der Physik und Chemie* 33 (1834), 149-189.
14. Vgl. dazu: V.I. Kuznetsov, "The Development of Basic Ideas in the Field of Catalysis", *Chymia* 11 (1966), 179-204.
15. John Mercer, "On some peculiar instances of (so-called) Catalytic Action", *Report of the 12th Meeting of the British Association for the Advancement of Science. Held at Manchester 1842* (London 1843), 32-33.
16. Lyon Playfair, "On Transformation produced by Catalytic Bodies", *Memoirs and Proceedings of the Chemical Society of London*, 3 (1848), 348-370.
17. In einer Arbeit ber die Passivität des Wismuts: *Annalen der Physik und Chemie* 43 (1838), 1-13, v.a. S. 8. Vgl. aber auch die etwas moderater gehaltene Äusserung in: *Journal für praktische Chemie* 13 (1838), 315-320, v.a. S. 319.
18. C.F. Schönbein, "Ueber die volta'sche Polarisation fester und flüssiger Leiter", *Bericht über die Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel* (im folgenden mit *BB* abgekürzt) 5 (1842), 5-21. Bei den in den Berichten und Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft Basel erschienenen Vorträgen Schönbeins ist immer das Jahr, in dem der Vortrag gehalten wurde, als Erscheinungsjahr angegeben.
19. Brief Schönbeins an Liebig vom 5. September 1853: Georg W.A. Kahlbaum, Eduard Thon (Hg.), *Justus von Liebig und Christian Friedrich Schönbein: Briefwechsel 1853-1868*, Monographien aus der Geschichte der Chemie 5 (Leipzig 1900), S. 12-13.
20. C.F. Schönbein, *Ueber die Häufigkeit der Berührungswirkungen auf dem Gebiete der Chemie*. In: C.F. Schönbein, *Beiträge zur physikalischen Chemie* (Basel 1844), S. 1-28. Auch erschienen als Einladungsschrift des Padagogiums, Basel 1843.
21. Schönbein, *Ueber die Häufigkeit ...*, S. 7.
22. Schönbein zieht als Beispiel die Wirkung eines Lichtstrahls auf ein Chlor/Wasserstoff-gasgemisch heran: Schönbein, *Ueber die Häufigkeit ...*, S. 8-9.
23. Schönbein, *Ueber die Häufigkeit ...*, S. 24. Die Übertragung dieses Einflusses könnte nach Schönbeins Mutmassungen durch 'dunkle Korperstrahlen' geschehen, ähnlich wie Ludwig Ferdinand Moser (1805-1880) die 'Moserschen Bilder' auf Ausstrahlungen zurückführte.

24. C.F.Schönbein, "Einige Beobachtungen und Bemerkungen über den Einfluss, den gewisse Gasarten auf die Zündkraft des Platins ausüben", *Journal für praktische Chemie* 29 (1843), 238-246, hier S. 245.
25. Der Engländer hatte seine theoretischen Ansichten bereits ein Jahr früher auf einer Tagung der 'British Association for the Advancement of Science' vorgetragen, zu der auch Schönbein eingeladen, allerdings nicht anwesend war. Einige Vorträge von ihm wurden im Tagungsbericht publiziert. Vgl. Brief von Schönbein an Michael Faraday vom 8. Juli 1842. In: Georg W.A. Kahlbaum, Francis V. Darbishire (Hg.), *The Letters of Faraday and Schönbein: 1836-1862* (Basel und London 1899), S. 93.
26. Schönbein an Liebig, 27.Nov.1867: "Aus diesen summarischen Angaben können sie abnehmen, dass das Werg an meiner chemischen Kunkel immer noch nicht ganz abgesponnen ist u. alle meine Arbeiten fortwährend um den gleichen Punct sich drehen, nemlich um den Sauerstoff, diese Grossmacht der chemischen Welt." In: Kahlbaum, Thon, *Liebig-Schönbein*, S. 265.
27. Schönbein fand dies an der Bläuung des Guajakharzes, einer seiner bevorzugten Nachweisreaktionen für 'erregten Sauerstoff'. Vgl.: C.F. Schönbein, "Ueber einige chemische Wirkungen des Platins", *Annalen der Physik und Chemie* 67 (1846), 233-243.
28. Vgl.: C.F. Schönbein, *Über die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege* (Basel 1844).
29. C.F. Schönbein, "Ueber verschiedene chemische Zustände des Sauerstoffs", *Annalen der Physik und Chemie* 71 (1847), 517-530.
30. Die Arbeiten von Thomas Sterry Hunt (Dreiatomigkeit des Ozons) und Auguste de la Rive (Einatomigkeit) hatten dies nahegelegt: Kahlbaum, Schaer, *C.F. Schönbein*, Band II, S. 53-55. Vgl. auch den Brief von Berzelius an Schönbein vom 12. März 1847. In: Georg W.A. Kahlbaum (Hg.), *Zwanzig Briefe gewechselt zwischen Jöns Jacob Berzelius und Christian Friedrich Schönbein in den Jahren 1836-1847* (Basel 1898), S. 90-94.
31. 1847 bezeichnete er ihn noch als 'oxyliert'.
32. *BB* 10 (1851), 15-21.
33. Ebenda.
34. C.F. Schönbein, *Ueber den Zusammenhang der katalytischen Erscheinungen mit der Allotropie* (Basel 1856), S. 15.
35. Ebenda, S. 4.
36. Vgl. dazu: C.F. Schönbein, "Ueber die chemischen Wirkungen der Electricität, der Wärme und des Lichtes", *Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel (BV)* 1 (1854), 25, und: Ders., "Ueber einige Berührungswirkungen", *BV* 1 (1854), 229-234.
37. Vgl. dazu: Kahlbaum, Schaer, *C.F. Schönbein*, Band II, S. 84-89 und *BV* 2 (1858), 113-136.

38. Die Zersetzung des Wasserstoffperoxids durch Platin deutete Schönbein als Überführung des positiv-aktiven Sauerstoffs in negativ-aktiven. Dieser negativ-aktive Sauerstoff setzt sich mit noch vorhandenem positiv-aktiven zu gewöhnlichem Sauerstoff um. Das führt, modern ausgedrückt, jeweils zu einer Spaltung von zwei Molekülen Wasserstoffperoxid. Vgl.: C.F. Schönbein, BV 2 (1859), 280-283.
39. Kahlbaum, Schaer, *C.F. Schönbein*, Band II, S. 215.
40. Dazu: Peter Nolte, *Christian Friedrich Schönbein und Friedrich Wilhelm Joseph Schelling: Ein Beispiel für das Verhältnis von Naturwissenschaft und Naturphilosophie in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts* (Diss. Berlin 1980); ders., *Bemerkungen zum Verhältnis des Chemikers Schönbein zu Schelling*, in: Hans Jörg Sandkühler (Hg.), *Natur und geschichtlicher Prozess: Studien zur Naturphilosophie F.W.J. Schellings* (Frankfurt a.M. 1984), S. 283-304; Eberhard Schmauderer, *Die Stellung des Wissenschaftlers zwischen chemischer Forschung und chemischer Industrie im 19. Jahrhundert*, in: Wilhelm Treue, Kurt Mauel (Hg.), *Naturwissenschaft, Technik und Wirtschaft im 19. Jahrhundert* (Göttingen 1976), S. 614-653, v.a. S. 634-641.
41. Kahlbaum, Schaer, *C.F. Schönbein*, Band I, S. 28-29.
42. Zu Liebig vgl. u.a.: Justus Liebig, "Der Zustand der Chemie in Preussen", *Annalen der Chemie und Pharmacie* 34 (1840), 134. Zu Schönbein: Brief an Schelling vom 11. Oktober 1849, wiedergegeben in: Nolte, *Schönbein und Schelling*, 1980, Anhang, S. 23-26.
43. Kahlbaum, Schaer, *C.F. Schönbein*, Band I, S. 80.
44. Vgl. Brief von Schelling an Schönbein vom 21. Dezember 1849. In: Nolte, *Verhältnis Schönbeins zu Schelling*, 1984, S. 298-301.
45. Kahlbaum, Schaer, *C.F. Schönbein*, Band I, S. 193 ff.
46. Mittasch, Theis, *Von Döbereiner und Davy bis Deacon*, S. 148, Anm.2.