

Die Zusammensetzung des Stickoxyduls lässt sich auch leicht durch das Eudiometer feststellen, indem man es mit Wasserstoff verpufft und sich durch Messung davon überzeugt, dass die Zersetzung nach der folgenden Gleichung stattfindet:



Untersalpetrige Säure, $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$.

Das Kalisalz der untersalpetrigen Säure (Divers, Zorn), Kaliumhyponitrit $\text{N}_2\text{O}_2\text{K}_2$, entsteht bei der Reduction von Kaliumnitrat oder Kaliumnitrit mittelst Natriumamalgam oder mit frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat. Aus den vorsichtig mit Essigsäure neutralisirten Lösungen bekommt man durch Zusatz von Silbernitrat NO_3Ag einen Niederschlag von Silberhyponitrit oder Nitrosylsilber $\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}_2$, als rein gelbes, ganz unlösliches Pulver, welches sich in verdünnter Salpetersäure sowie in Ammoniak vollständig löst, und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet ohne Gewichtsverlust auf 100° erhitzt werden kann. Stärker erwärmt, zersetzt es sich bei 150° unter Verpuffung.

Neuerdings (1893) wurde von mehreren Seiten beobachtet, dass das bei Wechselwirkung von Hydroxylaminsalzen und Alkalinitriten in verdünnter und daher dissociirter wässriger Lösung als Durchgangskörper anzunehmende Hydroxylaminnitrit unter Wasserantritt etwas untersalpetrige Säure bildet, die leicht als gelbes Nitrosylsilber abgeschieden werden kann. (Berl. Ber. 26, 771; 1927; R. 675.) — Zerlegt man das Silbersalz mit verdünnter Salzsäure ($\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}_2 + 2 \text{HCl} = \text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2 + 2 \text{AgCl}$), so erhält man eine stark sauer reagirende, unbeständige Lösung von freier untersalpetriger Säure, welche Jodkaliumstärke bläut und Chamäleonlösung reducirt. Die freie untersalpetrige Säure kann aus der wässrigen Lösung mittelst Aether extrahirt und in krystallisirtem Zustande gewonnen werden. — Bereitet man sich aus $\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}_2$ und 2 NaCl eine Lösung von Natriumhyponitrit und setzt ein Barytsalz zu, so scheidet sich als ein in Wasser fast absolut unlöslicher voluminöser, bald krystallinisch werdender Niederschlag, aus sehr verdünnten Lösungen in centimeterlangen Nadeln, das Baryumhyponitrit aus: $\text{N}_2\text{O}_2\text{Ba}$, welches sich mit Wasser beim Stehen, rascher beim Erwärmen, in Stickoxydul und Barythydrat zerlegt ($\text{N}_2\text{O}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O} + \text{BaO}_2\text{H}_2$). Andere Salze sind durch Zersetzen des Silberhyponitrits durch CaCl_2 , SrCl_2 etc. bei Gegenwart von Salpetersäure und nachheriges Ausfällen mit Ammoniak als glänzende Krystallpulver erhalten worden. — Bei Einwirkung von Silberhyponitrit und Jodäthyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ entsteht ein Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, dessen Dampfdichte bestimmt wurde; diese und die vermuthliche Existenz eines sauren Barytsalzes führt zur Formel $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$ ($= \text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$) für die untersalpetrige Säure; das Stickoxydul darf jedenfalls als das Anhydrid der untersalpetrigen Säure aufgefasst werden, da letztere wie auch ihre Salze bei Einwirkung der wasserentziehenden Schwefelsäure Stickoxydul liefert.

Atomistische Theorie. Atom und Molecül.

Für die Erklärung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen und deren Umwandlung in einander wurde zu Beginn dieses Jahrhunderts die atomistische Theorie von fundamentalster Bedeutung. Schon Leucipp (500 v. Chr.) nahm in allen Körpern höchst feine, verschieden gestaltete und ihrem Wesen nach verschiedene kleinste Theilchen an, durch deren Verbindung die Bildung grösserer Massen erfolge. Epicur (345—274 v. Ch.) bildete diese Ansicht weiter aus, indem er die Untheilbarkeit und Unveränderlichkeit der kleinsten Theilchen aussprach und ihnen demgemäss die Bezeichnung „Atome“ (nicht zertheilbar, von α privativum und $\tau\epsilon\mu\epsilon\upsilon\upsilon$ schneiden, zertheilen) beilegte. Die atomistische Theorie zieht sich von jener Zeit an durch die Jahrhunderte hindurch, von vielen Forschern angenommen und nach mehreren Richtungen ausgenutzt. In der Chemie war es zuerst Boyle (1627—1691), welcher die Atome so auffasste, wie es noch jetzt geschieht: er legte ihnen Schwere bei und dachte sich die Entstehung einer chemischen Verbindung als die innige Aneinanderlagerung dieser kleinsten Theilchen. Von grösster und allgemein

anerkannter Bedeutung für die Chemie wurde die atomistische Hypothese indessen erst, als man sie mit den Gewichtsverhältnissen, nach denen die verschiedenen Körper sich verbinden, in Zusammenhang brachte.

Experimentelle Untersuchungen in dieser Richtung mit zuverlässigen Resultaten wurden zuerst von dem sächsischen Chemiker, Carl Friedrich Wenzel, veröffentlicht, indem derselbe die Gewichtsverhältnisse untersuchte, in denen verschiedene Basen, z. B. Kalk, Natron und Kali, sich mit Säuren verbinden. Seine „Lehre von der Verwandtschaft der Körper, Dresden 1782“ enthält namentlich die genauen Bestimmungen des Gewichtsverhältnisses, in welchem eine Anzahl von Säuren sich mit verschiedenen Basen zu neutralen Salzen verbinden. Dabei setzte Wenzel die Gewichtsmengen der neutralisirten Säure womöglich constant = 240 (240 Gran sind $\frac{1}{2}$ Unze), wobei es sofort möglich ist, den Vergleich anzustellen für die Gewichtsverhältnisse, nach denen verschiedene Basen, z. B. Kalkerde, Natron und Kali, durch verschiedene Säuren, wie z. B. Salpetersäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure neutralisirt werden. Die von Wenzel (l. c.) in allen diesen Fällen gefundenen Zahlen sind nachstehend zusammengestellt.

Es werden neutralisirt je 240 Gewichtstheile:

	Salpetersäure	Essigsäure	Schwefelsäure	Salzsäure
Durch Gew.-Theile:		(Verhältniss wie)	(Verhältniss wie)	(Verhältniss wie)
Kalkerde	$122\frac{2}{3}$	125	$162\frac{1}{2}$	$231\frac{2}{3}$
Natron	$143\frac{9}{10}$	$157\frac{3}{7}$	$190\frac{2}{3}$	286
Kali	$222\frac{2}{3}$	$241\frac{4}{9}$	$290\frac{2}{7}$	$440\frac{4}{9}$

Ein Blick auf diese Versuchsdaten Wenzel's zeigt, dass das Gewichtsverhältniss für Kalkerde, Natron und Kali innerhalb der Fehlergrenzen dasselbe bleibt, ob man z. B. diese Basen nun durch Salpetersäure oder Essigsäure neutralisirt; noch deutlicher sieht man dies ausserdem für alle Fälle, insbesondere für Salpetersäure und Schwefelsäure aus den, neben den Zahlen Wenzel's eingeklammerten Umrechnungen. Wenzel's experimenteller Antheil an der Begründung und Entdeckung des Aequivalentgesetzes ist hiernach ein wesentlicher und neuerdings ganz mit Unrecht in Abrede gestellt worden.

Diese Arbeiten wurden von Richter in Berlin von 1789 bis 1802 fortgesetzt. Derselbe hat zuerst die relativen Gewichtsmengen, in welchen sich die Säuren und die Basen mit einander verbinden, in Form von Reihen zusammengestellt; eine solche Reihe, in der die Mengen angegeben sind, mit welchen die verschiedenen alkalischen und erdigen Basen dieselbe Quantität einer Säure, z. B. 1000 Gewichtstheile Schwefelsäure, neutralisiren, nannte er Massenreihe oder Neutralitätsreihe. Umgekehrt gab er auch solche Reihen an für die Mengen verschiedener Säuren, durch welche ein und dasselbe Gewicht einer bestimmten Base neutralisirt wird.

Erst 1802 wurde es von Fischer ausdrücklich hervorgehoben, dass man alle diese Reihen zu einer einzigen Tabelle vereinigen könne, welche in zwei Columnen getheilt, alle Gewichtsverhältnisse angibt, nach denen sich Basen und Säuren zu neutralen Salzen verbinden; es war das die Tafel der Aequivalentgewichte für (wasserfreie) Basen und Säuren. Ersetzt man die Zahlen von Richter durch die viel genaueren, welche später Berzelius angab, so hat man folgende Tafel:

Basen:	Säuren:
Thonerde . . 214	Flusssäure . 134
Magnesia . . 558	Kohlensäure . 276
Ammoniak . 327	Salzsäure . . 343
Kalk . . . 356	Oxalsäure . . 453
Natron . . 391	Phosphorsäure 446
Strontian . 647	Schwefelsäure 501
Kali . . . 590	Salpetersäure 677
Baryt . . . 957	Essigsäure . . 643

Diese Tabelle gibt unmittelbar für jede einzelne Base die Gewichtsmengen der verschiedenen Säuren an, welche erforderlich sind, um die Base in ein neutrales Salz überzuführen; und ebenso lassen sich daraus direct die Mengen der verschiedenen Basen ablesen, welche zur Neutralisation einer jeden Säure gebraucht werden. Es werden z. B. 356 Gewichtstheile Kalk neutralisirt durch 343 Theile Salzsäure, oder durch 501 Theile Schwefelsäure, oder durch 677 Theile Salpetersäure u. s. f.

Die Fischer'sche Aequivalententafel setzt stillschweigend den Satz voraus, den die meisten Chemiker schon damals als selbstverständlich annahmen:

In jeder chemischen Verbindung sind die Gewichtsverhältnisse der in ihr enthaltenen Bestandtheile unabänderlich dieselben. Die vollständige Richtigkeit dieses Satzes wurde durch Arbeiten von Proust erwiesen, welche den Jahren 1801—1808 angehören, nachdem Berthollet mehr geistreich als zutreffend in seiner „Statique chimique“ (1804) die Behauptung aufgestellt hatte, dass die Gewichtsverhältnisse chemischer Verbindungen meistens veränderlich und durchweg von den wechselnden physikalischen Umständen abhängig seien. Demgegenüber stellt Proust ein für allemal den Unterschied zwischen den chemischen Verbindungen und den Lösungen oder Mischungen fest: er zeigte, dass die Zusammensetzung der ersteren stets eine völlig constante, also auch umgekehrt eine solche Constanz das Merkmal des chemischen Individuums ist, hingegen Lösungen, Legirungen und ähnliches aus einer wechselnden Mischung verschiedener solcher Individuen bestehen.

Während die Untersuchungen Wenzel's und Richter's (von dem auch die Bezeichnung „Stoichiometrie“ oder „Messkunst chemische Elemente“, von στοιχείον, Grundstoff, herrührt) sich mit den Salzen und ihren Bestandtheilen, den Säuren und Basen, beschäftigten — also nur mit Substanzen, welche ihrerseits bereits aus mehreren Elementen bestehen — arbeitete Proust in seinen denkwürdigen Untersuchungen über die Constanz der chemischen Verbindungen vorzugsweise mit einfachen Grundstoffen, indem er die Oxyde und Sulfide zahlreicher Metalle studirte. Dabei nahm er sehr bald wahr, dass die Verbindung zweier Elemente nicht nur in einem, sondern auch in mehreren, aber in jedem einzelnen Falle in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen stattfinden kann, indem z. B. das Kupfer sich mit Sauerstoff entweder zu Kupferoxyd oder zu Kupferoxydul, ebenso das Zinn sich mit Sauerstoff entweder zu Zinnoxid oder zu Zinnoxidul verbindet.

Zu Anfang des 19. Jahrhunderts analysirte der englische Forscher J. Dalton (1766—1844) das ülbildende Gas oder Aethylen (C_2H_4) und das Kohlenwasserstoffgas oder Methan (CH_4); hierbei fand er, dass auf dieselbe Gewichtsmenge Kohlenstoff in dem letzteren genau das Doppelte der Gewichtsmenge an Wasserstoff enthalten ist, wie in ersterem. Er traf seiner Erwartung gemäss dieselbe Regelmässigkeit bei den Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs wieder an, indem das Kohlenoxyd (CO) auf eine gleiche Kohlenstoffmenge nur halb soviel Sauerstoff enthält, wie das Kohlendioxyd (CO_2); und für den Stickstoff fand er sogar in dessen theilweise erst kurz vorher entdeckten Oxydationsstufen fünf Substanzen, deren Sauerstoffgehalt in dem einfachen Verhältniss der ganzen Zahlen von 1 bis 5 zunimmt, wenn man in allen fünf Verbindungen dieselbe Gewichtsmenge Stickstoff einem Vergleich zu Grunde legt. So entdeckte Dalton das **Gesetz der multiplen Proportionen**, welches besagt: Wenn sich zwei Elemente in mehreren Verhältnissen mit einander verbinden und man die Gewichtsmengen des einen Elements in diesen sämtlichen Verbindungen als constant annimmt, so stehen die Gewichtsverhältnisse des zweiten Elements in denselben Verbindungen unter einander im Verhältniss einfacher ganzer Zahlen.

Dalton blieb indessen in seinem Werke, welches 1808 unter dem Titel: „New System of Chemical Philosophy“ erschien, bei der empirischen Formulirung dieses Gesetzes nicht stehen, vielmehr vermochte er dasselbe wie auch die Gesetzmässigkeiten von Wenzel und Richter durch die Einführung der **atomistischen Hypothese** zu erklären. Dazu nahm er an, dass alle Körper aus äusserst kleinen, für die gewöhnlichen Hilfsmittel nicht weiter zerlegbaren Theilchen, den Atomen, zusammengesetzt seien. Jedes chemische Element besteht nur aus einer einzigen Art von Atomen, welche sämmtlich unter einander vollkommen ähnlich, also vor allem auch gleich schwer sind und durch deren An- und Nebeneinanderlagerung grössere Massen des betreffenden Elements gebildet werden. Dadurch, dass sich die Atome zweier verschiedener Elemente im Raume fest aneinanderlagern, kommen die chemischen Verbindungen zu Stande; von vorne herein ist es hierbei sehr wohl denkbar, dass sich mit einem Atom eines Elements z. B. einem Kohlenstoffatom, entweder nur ein Sauerstoffatom, oder aber deren zwei, verbinden und so muss man sich das Kohlenoxyd CO , oder das Kohlendioxyd CO_2 , constituirt denken. Die oben erwähnten Kohlenwasserstoffe besitzen die Zusammensetzung: Aethylen CH_2 (oder richtiger verdoppelt C_2H_4) und Methan CH_4 . Für den Stickstoff und Sauerstoff gibt es thatsächlich sogar fünf derartige atomistische Combinationen: N_2O , (N_2O_2) , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 . So erklärt sich das Gesetz der multiplen Proportionen, so erklärt sich eine fast unabsehbare Reihenfolge chemischer Thatsachen in der denkbar einfachsten Weise. Die Beobachtungen Wenzel's und Richter's laufen auf die Thatsache hinaus, dass die Basen und Säuren auch aus solchen Atomgruppierungen bestehen, der Kalk ist CaO , das Kali K_2O , die (wasserfreie) Schwefelsäure SO_3 , die (wasserfreie) Salpetersäure N_2O_5 u. s. f.: im weiteren sind es diese Atomcomplexe, welche zu Salzen zusammentreten, wie z. B. $\text{CaO} \cdot \text{SO}_3$ (Gyps), $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ (Kaliumsulfat).

Da das Gewicht der Atome unabänderlich ist, müssen auch die Gewichte, mit denen die als Basen oder Säuren bezeichneten Atomcomplexe ihre Verbindungen bilden, unabänderlich sein.

Dalton war auch der erste, welcher das relative Gewicht der Atome zu bestimmen suchte, da das absolute in Folge ihrer ausserordentlichen Kleinheit sich nicht ermitteln lässt. Zu dem Zwecke machte er die nun freilich unzutreffende Annahme, dass die beständigsten Verbindungen zweier Elemente von jedem derselben je 1 Atom enthielten und bestimmte einfach das Verhältniss, nach welchem in solchen Fällen die beiden Elemente sich verbinden. Zugleich suchte er die chemische Schreibweise dadurch zu vereinfachen, dass er für die Atome der einzelnen Elemente abkürzende Symbole aufstellte, welche zugleich jedesmal auch den Begriff einer bestimmten Gewichtsmenge, eben des Atomgewichts, in sich einschlossen.

Für den Sauerstoff setzte er einen einfachen Kreis, $\bigcirc$, den Wasserstoff, $\odot$, den Stickstoff $\bigcirc$, den Kohlenstoff $\bullet$; dementsprechend war Kohlenoxyd $= \bigcirc\bullet$, Kohlendioxyd $\bigcirc\bullet\bigcirc$ u. s. f. Die numerischen Werthe, welche Dalton für die Atomgewichte angibt, lassen jedoch, auch wenn man sie auf die richtigen Multipla oder Submultipla um-

rechnet, in Folge der damaligen mangelhaften analytischen Methoden noch zu wünschen übrig. Der Bewunderung, welche man dem trotzdem richtig erfassenden theoretischen Scharfblick Dalton's schuldet, thut dieser Umstand indessen keinen wesentlichen Abbruch.

Diese letzteren Bemühungen Dalton's um die Bestimmung der relativen Atomgewichte (der Verbindungsgewichte der kleinsten, bei chemischen Processen in Betracht kommenden Theilchen der Elemente) wurden bald von vielen Seiten unterstützt, so dass man verhältnissmässig rasch zu einem annehmbaren Ergebniss gelangte. Es ist das vor allem den mit ebensoviel Ausdauer wie Umsicht durchgeführten Arbeiten des schwedischen Chemikers Berzelius (1779—1848) zu verdanken. Derselbe schlug ferner vor, als abkürzende Symbole der Elementaratome, wie solche im Vorstehenden (vgl. S. 7 u. 9) benützt sind, die Anfangsbuchstaben der lateinischen Benennungen der Elemente zu verwenden; hiernach ist das Zeichen für Sauerstoff = O von Oxygenium, für Wasserstoff = H von Hydrogenium, für Stickstoff = N von Nitrogenium, für Kohlenstoff = C von Carboneum, wobei man in den zahlreichen Fällen, in denen mehrere Elemente den gleichen Anfangsbuchstaben besitzen, diesen einen Buchstaben, für sich allein, für das wichtigste Element nahm und bei den übrigen noch einen zweiten Buchstaben beifügte. So ist Schwefel (Sulphur) = S, Silicium = Si, Selen = Se, Strontium = Sr, u. s. f. Die relativen Werthe der mit diesen Symbolen verbundenen Atomgewichte bestimmte Berzelius fast durchweg mit grosser Schärfe.

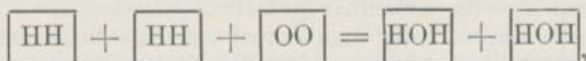
Längere Zeit liefen freilich bei der Atomgewichtsbestimmung noch einige Inconsequenzen mit unter, welche zur Folge hatten, dass mehreren Elementen fälschlich ein halbirtes Atomgewicht (mit dem Wasserstoff = 1 [conventionelle Einheit] z. B. dem Kohlenstoff = 6 statt 12; dem Sauerstoff = 8 statt 16) beigelegt wurde. Erst in der neueren Zeit hat man für alle Atomgewichte die auf einheitlichen Principien beruhenden Zahlenwerthe angenommen und zugleich die letzten direct absehbaren Folgerungen aus der atomistischen Hypothese in umfassender Weise gezogen, durch Aufstellung des auf den Atomgewichten beruhenden natürlichen oder periodischen Systems der Elemente, welches zur Zeit in systematischer Beziehung mehr wie irgend eine andere Verallgemeinerung die gesammte chemische Wissenschaft und das chemische Lehrgebäude überragt (s. weiter unten).

Bevor eine einwurfsfreie Feststellung der Atomgewichte möglich war, musste man vor allem den Unterschied zwischen den beiden verschiedenen Arten kleinster Theilchen, zwischen Atom und Molecül für einfache wie für zusammengesetzte Substanzen in sicherer Weise verstehen. In der That erkannte man aus den unten etwas näher zu besprechenden einfachen Volumbeziehungen bei der chemischen Verbindung gasförmiger Körper bald, dass die für sich, also im Gaszustande, isolirt existirenden kleinsten Theilchen der Elemente im Allgemeinen nicht identisch sind mit deren Atomen: vielmehr bestehen z. B. die kleinsten Sauerstofftheilchen, die wir kennen, bereits aus je 2 Atomen, was man OO oder einfacher O₂ schreibt; die Wasserstofftheilchen sind H₂, die Stickstofftheilchen N₂. Solche aus mehreren gleichartigen Atomen

zusammengesetzte Theilchen bezeichnet man als Molecüle der einfachen Körper; auf ganz gleicher Stufe mit denselben stehen in mehrfacher Hinsicht die aus verschiedenartigen Atomen gebildeten Atomgruppen, wie Wasser H_2O , Kohlendioxyd CO_2 , Ammoniak NH_3 , welche man im Allgemeinen als Molecüle zusammengesetzter Substanzen den vorigen zur Seite stellt.

Beide Kategorien von Molecülen, sowohl die aus gleichartigen, wie die aus ungleichartigen Atomen bestehenden, können sich bei chemischen Processen in ihre Atome spalten.

So muss man z. B. die Bildung des Wassers schreiben:



es treten dabei also nicht nur die Atome des Wasserstoffs und Sauerstoffs auf Grund ihres Anziehungsvermögens zu Wassermolecülen zusammen, vielmehr ist, wie man ohne weiteres sieht, für das Zustandekommen des Processes auch mindestens eine Spaltung nöthig, nämlich die des Sauerstoffmolecüls in Sauerstoffatome. Hiernach versteht man, warum die Verbrennung nicht von selbst eintritt, wenn man die beiden Gase bei gewöhnlicher Temperatur vermischt: für die erforderliche Lockerung der Atome bedarf es vielmehr der Entzündung des Knallgases durch eine Flamme oder durch den elektrischen Funken. Hat man jedoch den Process nur an einer noch so kleinen Stelle eines selbst sehr grossen Knallgasvolums auf die angedeutete Weise eingeleitet, dann entwickelt sich von dort aus soviel Wärme, dass dieselbe für eine Fortpflanzung der Reaction mehr als genügend ist. Dieselbe erfolgt daher, obwohl sie nicht von selbst eintritt, doch, sobald sie einmal begonnen hat, mit bekannter Heftigkeit, indem sie sich mit der Geschwindigkeit von 34 Metern in der Secunde fortpflanzt.

Fest begründet wurde die Unterscheidung zwischen Atom und Molecül durch eine Entdeckung Gay-Lussac's (1778—1850), die an Tragweite derjenigen Dalton's nicht nachstand. In einer gemeinsamen Arbeit bewiesen Gay-Lussac und Humboldt 1805, zur Erledigung der immer wieder auftauchenden Frage nach der genauen Volumzusammensetzung des Wassers, dass dasselbe ganz genau durch die Vereinigung von 2 Volumen Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff gebildet wird. Bei dieser Veranlassung wandte sich Gay-Lussac dem Studium der Volumverhältnisse zu, mit denen sich noch andere Gase verbinden; und bald (1808) konnte er sein **Volumgesetz** mittheilen, wonach gasförmige Körper sich durchweg nach sehr einfachen Volumverhältnissen vereinigen und auch das Volum des Productes, im Gaszustande gemessen, sich stets in einfachster Beziehung zu den Volumen der Ausgangsmaterialien befindet.

Da der atomistischen Theorie zufolge die chemische Verbindung aller Körper, also auch die der Gase nichts anderes ist, wie ein Zusammen treten von Atomen, so muss man aus dem Gesetze von Gay-Lussac folgern, dass die Volumgewichte sich in einem sehr einfachen Verhältniss zu den Atomgewichten befinden.

Es war Avogadro, der 1811 den Zusammenhang zwischen diesen Thatsachen in der richtigen Weise erklärte, indem er in Uebereinstimmung mit physikalischen Erscheinungen (dem gleichmässigen Verhalten der Gase bei Temperatur- und Druckänderungen) annahm, dass alle Gase in gleichen Volumen (bei derselben Temperatur und demselben Druck) auch eine gleiche Anzahl von Moleculen enthalten. Wenn man die Gasmoleculen = Atome setzen könnte, wären die Volumgewichte der einzelnen Gase den Atomgewichten der betreffenden Substanzen durchweg proportional, und die Atomgewichtsbestimmung würde dann einfach mit derjenigen der Gas- oder Dampfdichten zusammenfallen.

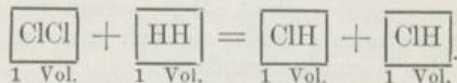
Macht man aber diese offenbar einfachste Annahme für einen Augenblick versuchshalber, so trifft man sofort auf eine Schwierigkeit. Die Beobachtung ergibt beispielsweise für die Verbindung von Chlor mit Wasserstoff die nachstehenden Volumverhältnisse:

1 Vol. Chlor + 1 Vol. Wasserstoff = 2 Vol. Chlorwasserstoff

Setzt man nun 1 Vol. = 1 Atom, so bekommt man:

1 Atom Chlor + 1 Atom Wasserstoff = 2 Atome Chlorwasserstoff
oder Cl + H = 2 (ClH).

Diese Gleichung ist jedoch nicht möglich, da sie rechts doppelt soviel Substanz angibt, wie auf der linken Seite; um sie aufrecht zu erhalten, müsste man daher den Avogadro'schen Satz fallen lassen, wodurch man aber in weitere Schwierigkeiten käme. Alles erklärt sich nun auf die einfachste Art dadurch, dass man in der oben bereits angegebenen Weise annimmt, die kleinsten Theilehen des Chlors und des Wasserstoffs bestünden aus je 2 Atomen. Die Gleichung der Chlorwasserstoffbildung wird dann:



In ganz entsprechender Weise muss man die Synthese des Wassers schreiben:



in welchem Falle, wie in manchen anderen, freilich eine „Contraction“ erfolgt, indem sich 3 Volume zu nur 2 Volumen verbinden.

Bei fortgesetzter Untersuchung dieser Fragen hat man gesehen, dass die gasförmigen Moleculen zahlreicher Elemente aus je zwei Atomen bestehen, z. B. O₂, H₂, N₂, Cl₂, Br₂, J₂. Hier wären also die Gasdichten auch den Atomgewichten direct proportional. Dieses ist jedoch keineswegs immer der Fall; das Ozon, die allotrope Modification des Sauerstoffs, besitzt Moleculen O₃; der Phosphor ist P₄, das Arsen ist As₄ u. s. w. Andererseits sind die dampfförmigen Moleculen des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers aus isolirten Atomen gebildet: Zn, Cd, Hg.

Zu Gunsten der Existenz einzelner Atome im Augenblick der chemischen Wechselwirkung sprechen auch die Erscheinungen des „status nascens“ (Entstehungszustand). Viele Elemente, die sich in Berührung mit anderen Körpern sehr indifferent erweisen zeigen eine grosse Reactionsfähigkeit, sobald man sie im Momente ihrer Isolirung auf jene anderen Substanzen einwirken lässt. Gewöhnliches Wasserstoffgas übt bei Zimmer-

temperatur keinerlei Einwirkung auf zahlreiche reducirbare Verbindungen aus; bringt man diese reducirbaren Körper aber in eine Mischung, in welcher sich Wasserstoffgas entwickelt, z. B. von Zink oder Eisen mit einer verdünnten Säure, oder von Natriumamalgam mit Wasser oder Weingeist, so erfolgt die Einwirkung des Wasserstoffs auf die zugefügte Substanz mit bedeutender Energie. Zur Erklärung dieses activen Verhaltens des Wasserstoffs nimmt man an, dass bei seiner Darstellung zunächst die unverbundenen Atome in Freiheit treten. Diese vereinigen sich in Abwesenheit reducirbarer Substanzen mit einander zu Wasserstoffmoleculen: $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$, welche in Gasform entweichen; können die Atome dagegen eine Reduction, unter Bildung von Wasser H_2O , oder Chlorwasserstoff HCl , vollziehen, so thun sie dieses und der Wasserstoff wird als solcher gar nicht sichtbar; der fertig entwickelte Wasserstoff reagirt dagegen ungleich weniger leicht, weil seine Moleculle bei der Einwirkung wieder in Atome gespalten werden müssen.

Daraus ergibt sich also, dass die Gas- und Dampfdichten dem Atomgewicht nicht durchweg proportional, sondern wechselnde Multipla desselben sind. Wohl aber sind, da gleiche Volume aller Gase nach Avogadro gleich viel Moleculle enthalten, diese Gas- und Dampfdichten direct proportional dem Moleculargewicht der verschiedenen gasförmigen Substanzen. In Folge dessen ist die Bestimmung der Gas- oder Dampfdichten eines der wichtigsten Hilfsmittel für die (relative) Moleculargewichtsbestimmung der verschiedenartigen Substanzen. Kennt man das Moleculargewicht einer elementaren Substanz und auch die Zahl der im Molecul enthaltenen Elementaratome, so erhält man durch die einfache Division dieser Zahl in das Moleculargewicht das Atomgewicht des betreffenden Elements: weshalb die Gas- und Dampfdichtebestimmungen, unter steter Zugrundelegung des Avogadro'schen Satzes, auch für die Atomgewichtsbestimmung — neben dem Gesetz von Dulong und Petit (die Wärmecapacität der Elemente betreffend, 1819), sowie dem von Mitscherlich ebenfalls 1819 entdeckten Isomorphismus — das hauptsächlichste Hilfsmittel geworden sind.

Es dauerte jedoch mehrere Jahrzehnte, bis die vorerwähnten Methoden in einwurfsfreier Weise für die Atomgewichtsbestimmung benutzt wurden, die Atomgewichte derart in einheitlicher Weise festgestellt werden und dem periodischen System der Elemente als sichere Grundlage dienen konnten.

Dampfdichte- und Moleculargewichtsbestimmung.

Als Gas- und Dampfdichtebestimmungen bezeichnet man die Ermittlung des specifischen Gewichts von Gasen und Dämpfen bei gewöhnlicher oder auch bei höheren Temperaturen, wobei man das gefundene Resultat entweder auf Luft, oder auf den 14·388mal leichteren Wasserstoff, als Einheit, zu beziehen pflegt. Die sehr genaue Feststellung solcher Werthe gehört zu den schwierigeren Aufgaben der Physik, weil das Gewicht der gasförmigen Substanzen stets sehr klein ist und einen verhältnissmässig grossen Raum einnimmt.

Um die Dichte der Gase zu bestimmen, füllt man einen Ballon zunächst mit Wasser (oder mit Quecksilber), und stellt seinen Voluminhalt durch Wägungen fest; hierauf wird der Ballon mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt und sein Gewicht wiederum ermittelt, wobei man

jedoch auf den relativ sehr grossen Gewichtsverlust des gefüllten Ballons, durch die von ihm verdrängte Luft, ganz besondere Rücksicht zu nehmen hat.

Zur Messung der Dichtigkeit von Dämpfen, die nur bei höheren Temperaturen im gasförmigen Zustande verbleiben, ist es zweckmässig, die Dämpfe beträchtlich über den gewöhnlichen Siedepunkt der betreffenden Substanz zu erhitzen, oder unter verminderten Druck zu bringen, damit dieselben den Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzen folgen und das Resultat sich mit Hilfe der üblichen Correctionsrechnungen auf 0° und 760 mm reduciren lässt. Die in verschiedenen Modificationen benutzten Methoden beruhen auf zwei Principien: 1. Man bestimmt das Gewicht des Dampfes, von welchem ein bekanntes Volum unter gegebenen Bedingungen angefüllt wird. 2. Man misst das Volum, welches eine vorher abgewogene, also ihrem Gewicht nach bekannte Substanzmenge nach der Verdampfung einnimmt.

1. Methode von Dumas, wobei das Gewicht eines bestimmten Dampfvolums ermittelt wird. In einem mit feiner, geöffneter Spitze versehenen Ballon erhitzt man die Substanzen in einem genügend heissen Bad zum lebhaften Sieden, wodurch von den sich entwickelnden Dämpfen die im Ballon befindliche Luft verdrängt wird (resp. bei leicht oxydirbaren Körpern der vorher eingeführte Wasserstoff oder Stickstoff). Bald ist der Ballon nur noch mit dem Dampf der Substanz — entsprechend der Temperatur des Bades und dem gerade herrschenden Barometerstand — gefüllt. Man erkennt dieses daran, dass der aus der geöffneten Spitze des Ballons austretende starke Dampfstrom plötzlich aufhört. Die Spitze wird nunmehr geschlossen und durch Wägung des Ballons, dessen Eigengewicht man schon vor dem Versuch bestimmt hatte, das Gewicht derjenigen Substanzmenge gefunden, welche als Dampf den Ballon erfüllt. Da man durch Wägung des Ballons mit Wasser oder mit Quecksilber auch dessen Voluminhalt kennt, sind nunmehr alle zur genauen Berechnung der Dampfdichte nothwendigen Daten vorhanden.

2. Methode von Gay-Lussac und A. W. Hofmann, wobei das Volum des Dampfes gemessen wird, den eine vorher abgewogene Substanzmenge entwickelt. Flüssigkeiten bringt man in einem kleinen Stöpselgläschen, feste Substanzen in einem kleinen Glaseimerchen nach ihrer Wägung in das Vacuum eines Quecksilberbarometers. Dieses letztere ist von einem weiten Glascylinder umhüllt, durch welchen man den Dampf einer genügend hoch siedenden Flüssigkeit (Wasser 100°, Anilin 184° etc.) hindurchströmen lässt (Vgl. Figur Seite 29). In Folge hiervon geht die in der Barometerleere befindliche Substanz in den Gaszustand über, und das Volum, welches sie nunmehr bei der Siedetemperatur der benutzten Heizflüssigkeit einnimmt, lässt sich durch directe Ablesung ermitteln. Ein Vortheil für weniger beständige Körper beruht darauf, dass man unter vermindertem Druck arbeitet; man hat zu dessen genauer Bestimmung bei der Berechnung die in der Barometer-röhre über das Niveau der Quecksilberwanne hinausragende Quecksilbersäule vom jedesmaligen Barometerstand abzuziehen. Ein weiterer Vortheil ist, dass man nur sehr kleine Substanzmengen zu verwenden

braucht. — An diese Methode schliessen sich die sogenannten Verdrängungsverfahren an, bei denen man mit Hilfe verschiedener von V. Meyer angegebener Apparate das Volum des Quecksilbers oder einer leicht schmelzbaren Legirung (Wood's Metall), oder auch das Luft-, Wasserstoff- oder Stickstoffvolum bestimmt, welches der von einer wie oben abgewogenen Substanzmenge gebildete Dampf aus dem Verdampfungsgefäss verdrängt. Daraus ergibt sich unmittelbar dasjenige Volum, welches die Substanz im Dampfzustande einnimmt. Für die Feststellung des Moleculargewichts liefert dieses letztere, in seiner Ausführung einfache und elegante Verfahren in den verschiedensten Fällen fast stets so befriedigende Zahlen, dass man es sehr oft, besonders auch für organische Substanzen, den anderen schärferen aber mühsameren Bestimmungsarten vorzieht.

Die Gas- oder Dampfdichten sind gleich dem $\frac{\text{Gewicht der Substanz}}{\text{Volum ihres Dampfes}}$ und werden gewöhnlich auf Luft = 1 berechnet. Da die Luft 14·388mal schwerer als Wasserstoff ist, der letztere aber aus Moleculen $\text{H}_2 = 2\cdot016$ besteht, so findet man das Moleculargewicht einer jeden chemischen Verbindung im Gaszustande bezogen auf die neuerdings bevorzugte Grundlage der Atomgewichte, also auf Sauerstoffgas $\text{O}_2 = 32\cdot000$, oder wenn man will, bezogen auf Normalgas von der Dichte 1·000, wenn man ihre auf Luft bezogene Dichte mit 29 (nämlich $14\cdot388 \times 2\cdot016$) multiplicirt. Man bekommt derart beispielsweise die nachstehenden Moleculargewichte:

Verbindung	Gef. Dichte (d), Luft = 1	Gef. Mol. Gew., $d \times 29$	Mol.-Gew. berechnet aus den Atomgewichten O = 16
Wasserdampf H_2O	0·623	18·06	18·02
Ammoniak NH_3	0·590	17·11	17·06
Stickoxyd NO	1·039	30·13	30·04
Stickoxydul N_2O	1·520	44·08	44·08

Neuere wichtige Methoden der Moleculargewichtsbestimmung beruhen auf der Gefrierpunkterniedrigung und der Siedepunkterhöhung von Lösungen (s. weiter unten).

Atomgewichtsbestimmung.

Zur Bestimmung des Atomgewichts mit Hilfe der Gas- und Dampfdichten sucht man die quantitative Zusammensetzung und das Moleculargewicht möglichst vieler Verbindungen desjenigen Elements zu kennen, um welches es sich gerade handelt. Man verfährt hierbei nach folgenden Grundsätzen: um z. B. das Atomgewicht des Sauerstoffs, in Bezug auf $\text{H} = 1$, festzustellen, geht man von der quantitativen Zusammensetzung des Wassers aus.

Das Wasser enthält: 11·19 Procent H, 88·81 Procent O.

Also auf: 1 Gewichtstheil H, 7·94 Gewichtstheile O.

Wäre nun, was man aus der Gewichtsanalyse nicht erschen kann, die Formel des Wassers HO , d. h. enthielte dasselbe auf 1 Wasserstoffatom auch 1 Sauerstoffatom, dann hätte man in runder Zahl das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8. Ist das Wasser jedoch H_2O , und befindet sich in seinem Molecül auf 2 Wasserstoffatome nur 1 Sauerstoffatom, dann hat dieses letztere das Atomgewicht = 16. Umgekehrt könnte man von vorneherein auf 1 Wasserstoffatom aber auch 2 Sauerstoffatome annehmen, so dass $\text{O} = 4$ würde. Die quantitative Analyse des Wassers genügt mithin nicht, um das Atomgewicht des Sauerstoffs festzustellen. — Man nimmt daher die Dampfdichtebestimmung des Wassers zu Hilfe; durch deren Ausführung erfährt man, dass der Wasserdampf 9mal soviel wiegt, wie ein gleich grosses Wasserstoffvolum. Setzt man das Moleculargewicht des Wasserstoffs, $\text{H}_2 = 2$, so ergibt sich also dasjenige des Wassers zu 18. Aus der procentischen Zusammensetzung weiss man dann sofort, dass ein Wassermolecül jedenfalls 2 Wasserstoffatome enthält, und eine Sauerstoffmenge, die 16mal mehr wiegt als 1 Atom H. — Wenn man nun die quantitative Zusammensetzung und das Moleculargewicht aller übrigen Sauerstoffverbindungen in gleicher Weise berücksichtigt, so findet man, dass keine dieser Substanzen weniger als 16 Gewichtstheile Sauerstoff ($\text{H} = 1$) enthält, und daraus ergibt sich mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16 oder nach obigen Zahlen genauer = 15.88. Diese Zahl ersetzt für absehbare Zeit die bisher in den Lehrbüchern und Compendien benutzte Zahl 15.96 ($\text{H} = 1.000$), welche aus nicht ganz fehlerfreien Untersuchungen von Dumas abgeleitet worden war. Allein diese Zahl 15.88 leitet sich aus, in Bezug auf grösstmögliche Genauigkeit äusserst schwierigen Untersuchungen ab (S. 31) und eine Aenderung derselben in der zweiten Decimale, die zudem schon jetzt bald um etwa eine Einheit grösser, bald um eine solche kleiner aufgefasst wird, ist nicht ausgeschlossen. Da nun die Mehrzahl der grösseren Atomgewichte durch jede solche Aenderung starken Schwankungen im Zahlenwerthe unterworfen werden würden, empfiehlt es sich, einem von mehreren Seiten gemachten Vorschlage gemäss, bis auf Weiteres den Sauerstoff = 16.00 zu setzen, und auf diese Zahl als Basis, wie man das auch früher schon that, die übrigen Atomgewichte, die zudem grossentheils gerade mit Hilfe von Sauerstoffverbindungen ermittelt wurden, zu beziehen. Der Wasserstoff erhält dann das Atomgewicht 1.008, und kleine Aenderungen desselben lassen die ganze übrige Reihe der Atomgewichte unberührt.

Es ist namentlich für diejenigen Elemente, bei denen flüchtige Verbindungen nur in geringer Zahl, oder gar nicht für Dampfdichtebestimmungen zu Gebote stehen, von wesentlicher Bedeutung geworden, dass Dulong und Petit 1818 eine für die Atomgewichtsbestimmung werthvolle Gesetzmässigkeit entdeckten. Dieselben fanden, dass „die spezifische Wärme der chemischen Elemente im festen Zustande umgekehrt proportional deren Atomgewicht ist“ oder auch: „direct proportional der in der Gewichtseinheit enthaltenen Anzahl von Atomen.“ Die genannten Forscher wiesen die Allgemeingiltigkeit dieses Satzes für 13 feste Grundstoffe nach; der

Umstand jedoch, dass das Gesetz für viele nichtmetallische Elemente, wie Kohlenstoff, Silicium, Bor, nur innerhalb eines gewissen, hoch liegenden Temperaturintervalls scharf hervortritt, sowie einiges andere, liessen der Entdeckung erst mehrere Jahrzehnte später die allgemeine Anerkennung zu Theil werden. Man hat z. B.:

Element	Spec. Wärme c (Wasser = 1)	Atomgewicht A	Product A $\times$ C
Lithium	0.941	7.03	6.6
Natrium	0.293	23.05	6.7
Kalium	0.166	39.10	6.5
Brom (fest) . .	0.0843	79.96	6.7
Jod	0.0541	126.86	6.8
Blei	0.0315	206.9	6.5

Manche anderen Elemente zeigen etwas grössere Abweichungen, doch darf man als mittleren Werth der Constante A. c die Zahl 6.4 annehmen. Man kann demnach unter der Voraussetzung, dass die Atome aller chemischen Elemente genau dieselbe Capacität für die Wärme haben, ein unbekanntes Atomgewicht leicht dadurch finden, dass man die specifische Wärme c des betreffenden Elements experimentell bestimmt, und mit dem gefundenen Resultat in die Constante 6.4 hineindividirt. Bei den angedeuteten Abweichungen und anderen Fehlerquellen wird das Atomgewicht so in der Praxis freilich oft nur annähernd genau gefunden; man hat dann aber nur zwischen den von einander weit abliegenden scharfen Zahlen, wie sie vermittelt der quantitativen Analyse für das Verbindungsgewicht oder Multiplen desselben beim gerade vorliegenden Elemente gefunden werden, eine Auswahl zu treffen, um mit grosser Sicherheit das völlig genaue Atomgewicht zu erhalten.

Auch mit Hilfe des von Mitscherlich 1819 entdeckten Isomorphismus kann man aus den vermittelt der Analyse als möglich erkannten Multiplen die richtige Atomgewichtszahl in manchen Fällen entnehmen. Im Hinblick z. B. auf die Thatsache, dass entsprechend zusammengesetzte Arseniate und Phosphate isomorph sind, d. h. gleiche Krystallform besitzen, nimmt man an, dass die ersteren ebensoviel Arsenatome enthalten, als in letzteren Phosphoratome enthalten sind; Phosphor und Arsen sind aber in den betreffenden Salzen, wenn man dieselben vergleicht, im Verhältniss 1 : 2.42 enthalten, und dieses ist also auch das Verhältniss, in welchem die Atomgewichte der beiden Elemente stehen. Weiss man anderweitig schon, dass das Atomgewicht des Phosphors = 31 ist, so wird dasjenige des Arsens = 75.

Das allgemeinste Ergebniss der Atomgewichtsbestimmungen, zugleich aber auch das sicherste Kriterium für dieselben, ist in neuerer Zeit das periodische System der chemischen Elemente geworden (s. u.).

4. Kohlenstoff.

C = 12.00.

Der reine Kohlenstoff (Carboneum) tritt in der Natur als *Diamant* und als *Graphit* krystallisirt auf; sein Dioxyd, das Kohlensäureanhydrid, findet sich frei in der Atmosphäre und den Gewässern, sowie in Verbindung mit Kalk, Magnesia und anderen Basen als Kalkstein, Dolomit, Magnesit, Strontianit, Witherit; sodann bildet er einen wesentlichen Bestandtheil sämtlicher organischer Verbindungen, die beim Glühen unter Luftabschluss einen Theil ihres Kohlenstoffs in Form von amorphem Kohlenstoff zurücklassen; in ähnlicher Weise sind auch Anthracit, Steinkohlen, Braunkohlen und Torf entstanden, welche jedoch noch nicht ganz von dem ursprünglichen Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffgehalt frei sind.

Letzterer, die organische Kohle, war wegen ihrer vollkommenen Unlöslichkeit schon seit alter Zeit bekannt. Den Graphit verwechselte man mit dem äusserlich ähnlichen Molybdänglanz, bis Scheele 1779 wahrnahm, dass er bei dem Verbrennen mit Salpeter sich in Kohlendioxyd verwandle. Die Brennbarkeit des Diamants folgte schon Newton aus dessen sehr grossem Lichtbrechungsvermögen: in Florenz 1694 angestellte Versuche zeigten dann, dass er im Focus eines starken Brennglases völlig verschwinde, und nachdem man gesehen, wie dieses nur an der Luft, bisweilen unter Auftreten einer Flamme, nicht aber beim noch so starken Glühen in einer luftdicht schliessenden Hülle von Porzellanmasse der Fall war, wiesen 1773 fünf französische Chemiker als Verbrennungsproduct des Diamanten das Kohlendioxyd nach. Versuche von Tennant 1796, Mackenzie 1800, Allen und Pepys 1807, ergaben, dass gleiche Gewichte von Holzkohle, Graphit und Diamant bei der Verbrennung gleich viel Kohlendioxyd liefern, und somit diese drei Körper als verschiedene allotropische Modificationen des Elements Kohlenstoff zu betrachten sind. Bei der äusserst hohen Temperatur des elektrischen Ofens gehen alle Modificationen des Kohlenstoffs aus dem festen Aggregatzustand ohne vorherige Schmelzung in den gasförmigen über, und nehmen bei der Abkühlung unter gewöhnlichem Druck stets die Form des Graphits an.

Der Diamant wurde zuerst von Ostindien (Ostseite des Plateaus von Deccan) nach Europa gebracht; hervorragend sind ferner die seit 1727 ausgebeuteten Diamantfelder von Minas-Geräes in Brasilien, sowie neuerdings diejenigen der transvaalischen Republik im südöstlichen Afrika. Der Diamant findet sich in einem quarzhaltigen Talkschiefer, dem Itacolumit, aber noch häufiger in der Nähe desselben, losgelöst und in aufgeschwemmtem Terrain.

Der Diamant entstammt zusammen mit eruptiven Gesteine (Magnesiasilicaten: Olivin, Serpentin) dem feurigflüssigen Erdinnern; seine Bildung erfolgt wahrscheinlich im Schmelzflusse, unter hohem Druck und bei rascher Abkühlung. Kohlenstoff, der in geschmolzenem Eisen gelöst ist, krystallisirt bei langsamer Abkühlung vorwiegend als Graphit, bei rascher angeblich als Diamant. Kleine Diamanten sollen so gewonnen werden, dass man mit Kohlenstoff gesättigtes Eisen von ca. 3000° plötzlich stark abkühlt (Moissan).

Der Diamant krystallisirt regulär (Fig. 34 und 35) in oktaëdrischen Formen: Hexakisoktaëdern, Hexakistetraëdern und Combinationen mit gekrümmten Flächen, von vollkommener oktaëdrischer Spaltbarkeit; ge-

wöhnlich ist er farblos und nur selten durch Beimengungen gefärbt. Das specifische Gewicht schwankt von 3.5 bis 3.6. Diamant leitet Elektrizität und Wärme sehr wenig. Die Diamanten, obwohl spröde und im Stahlmörser zerstoßbar, übertreffen durch ihre Härte alle übrigen Körper, und sind auch durch ihren Glanz und ihr Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet. In einer Wasserstoffatmosphäre verträgt der Diamant Weissglut. Erhitzt man den Diamant zwischen den Kohlenpolen einer sehr starken elektrischen Batterie, so geht er in eine graphitähnliche Masse über. Seine Verbrennung lässt sich leicht in einem mit Sauerstoff gefüllten Cylinder zeigen, an dessen Boden sich etwas Kalkwasser befindet; man wickelt den Diamant in eine Spirale von dünnem Platindraht, und erhitzt letzteren, durch Einschaltung in die Kupferdrahtleitung eines galvanischen Stroms auf 7–800°, worauf der Diamant sich entzündet; das Kalkwasser wird von dem entstehenden Kohlendioxyd getrübt. Man kann auch einen stecknadelkopfgrossen Diamant-

Fig. 34.

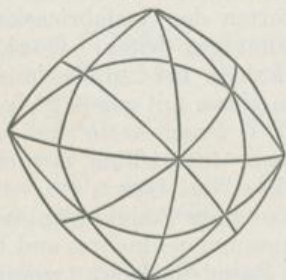
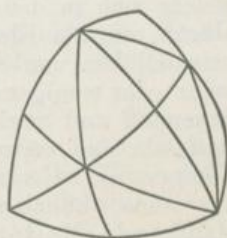


Fig. 35.



splitter mit Gyps auf einen thönernen Pfeifenstiel befestigen, durch eine Stichflamme zum lebhaften Glühen erhitzen und sofort in einen untergestellten Cylinder oder Kolben mit Sauerstoffgas eintauchen; der Diamant verbrennt mit hellem Licht. Als Modificationen des Diamants sind zu betrachten der schwarze mikrokrySTALLINISCHE Carbonado, sp. Gew. 3.0–3.25; ferner der durch grösste Härte ausgezeichnete Diamantbord, der aus matten, durchscheinenden, nicht oder kaum gefärbten Sphäroiden besteht.

Der Graphit findet sich in den ältesten Urgesteinen (Gneis, Granit, krystallinische Schiefer) auf Gängen und in Lagern, von welchen das bei Sonora in Californien besonders mächtig ist; er bildet sich beim Auflösen von amorphem Kohlenstoff in schmelzendem Eisen, woraus er sich beim langsamen Erkalten abscheidet, zuweilen in hexagonalen (oder monoclinen) Tafelchen. Der in verschiedenen Varietäten existirende Graphit erscheint gewöhnlich als grauschwarze, undurchsichtige, sehr weiche, blättrige Masse, die stark abfärbt. Sein specifisches Gewicht schwankt von 2 bis 2.5. Er ist ein guter Leiter der Elektrizität, besonders in Form stark gepresster Platten. Bei Luftabschluss verändert er sich selbst bei den höchsten Temperaturen nicht, worauf seine Anwendung zu Schmelztiegeln (innig gemengt mit feuerfestem Thon) beruht. Im Sauerstoff verbrennt er noch schwieriger als der Diamant. Eine Mischung von Salpetersäure und chlorsaurem Kali, welche den Diamant nicht angreift, verwandelt jedoch alle Graphite in gelbe „Graphitsäure“; Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat führt ihn in Mellithsäure $C_6(CO_2H)_6$ über. Eine Modification des Graphits, die man im elektrischen Ofen erhält, ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel und bläht

sich nicht auf, während die aus geschmolzenen Metallen erhaltenen Varietäten letztere Eigenschaft zeigen. Graphit dient zur Herstellung von Bleistiften, Elektroden für Bogenlampen etc.

Die amorphe Kohle bildet sich namentlich beim Erhitzen organischer Körper unter Luftabschluss. Beim Verbrennen wasserstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen (z. B. von Acetylen) wird der Wasserstoff zuerst oxydirt (zu Wasser), der Kohlenstoff scheidet sich in der Flamme in sehr feinvertheiltem Zustande glühend aus und setzt sich auf kalten Körpern als Russ ab; man gewinnt solchen besonders aus harzreichem Tannenholz oder Kiefernholz (Kienruss); erst nach dem Ausglühen bei Luftabschluss und zuletzt in einem Chlorstrom kann man jedoch den Russ als völlig reinen Kohlenstoff betrachten. Eine gleichfalls annähernd reine Form des amorphen Kohlenstoffs ist die Gaskohle, spec. Gew. 1·9, welche sich in den Retorten der Gasfabrication in harten grauen Massen absetzt, die die Elektrizität gut leiten. Coaks oder Coke bilden sich beim Glühen von Steinkohlen bei Luftabschluss, als zusammengesinterte mehr oder weniger harte Masse mit gegen 91·5 Proc. Kohlenstoff, 2 Proc. Sauerstoff und Stickstoff, 6 Proc. Asche und 0·3 bis 0·5 Proc. Wasserstoff; sie sind zwar schwer entzündlich, bewirken jedoch eine sehr hohe Temperatur. Holzkohle, sp. Gew. 1·6, wird im Grossen aus Holz gewonnen, ähnlich wie Coke aus Steinkohlen, indem man Holz zu grossen Halbkugeln (Meilern) zusammenschichtet und bis auf wenige Oeffnungen mit feuchter Erde oder Rasen bedeckt, worauf man anzündet, so dass das Holz fast ganz verkohlt. Die Holzkohle enthält meistens etwa 85 Proc. Kohlenstoff, besitzt einen schwarzen glänzenden Bruch und klingt beim Anschlagen harter Gegenstände. Aeusserst porös, hat die Holzkohle in ihrem mit Luft gefüllten Zustande nur ein geringes specifisches Gewicht. Sie condensirt an ihrer Oberfläche, besonders wenn frisch geglüht und unter Quecksilber abgekühlt, Gase und Dämpfe aller Art, oft das 50- bis 100-fache ihres Volums und bewirkt so manche chemischen Reactionen im Dunkeln, welche sich sonst nur im Sonnenlicht vollziehen. Durch Verkohlung von Knochen in eisernen Cylindern oder Retorten erhält man die Knochenkohle (70–78 Proc. Calciumphosphat, 8–12 Proc. Kohle, 8–18 Proc. CO_2 , bis 2 Proc. Gyps), deren starkes Absorptionsvermögen für Farbstoffe häufige Verwendung findet; bisweilen muss man ihr die Beimengungen durch Salzsäure entziehen, oder man verwendet die reinere Blutkohle.

Von den fossilen Kohlenarten, die als Verkohlungsproducte einer ehemaligen Flora und Fauna unter Abschluss von Luft und Wasser entstanden sind, enthält der Anthracit 90–96 Proc. Kohlenstoff, die Steinkohle bis zu 90 Proc., die Braunkohle bis 70 Proc.; der Rest besteht aus Wasserstoff (bis zu 6. Proc.) und Sauerstoff, daneben wenig Stickstoff; für die Industrie wie das tägliche Leben sind diese Brennmaterialien von höchster Bedeutung, vom rein chemischen Standpunkte jedoch weiss man bis jetzt über sie nur äusserst wenig.

Kohlenoxyd, CO .

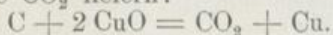
In Folge seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff ist der Kohlenstoff in der Wärme eines der energischsten Reductionsmittel, welches zahl-

reichen Metalloxyden, selbst dem Natron und Kali, den Sauerstoff zu entziehen gestattet. Der Kohlenstoff verbindet sich in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoff, zu Kohlenoxyd CO und Kohlendioxyd (Kohlensäure) CO₂.

Das Kohlenoxyd CO wurde längere Zeit mit dem Wasserstoff verwechselt, und man war weit davon entfernt, neben der „Kohlensäure“ noch die Existenz einer brennbaren niedrigeren Oxydationsstufe des Kohlenstoffs zu vermuthen, bis dieselbe 1800 von Cruikshank tatsächlich in einem schon länger bekannten, aber bis dahin unrichtig interpretirten Gase nachgewiesen wurde.

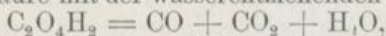
Kohlenoxydgas CO entsteht bei Verbrennung von Kohle oder Kohlenstoffverbindungen in Gegenwart von wenig Sauerstoff, während eine genügende Sauerstoffmenge durch weitere Oxydation des zuerst gebildeten CO als Endproduct CO₂ liefert; oder auch bei Reduction von CO₂ durch glühende Kohlen.

Kohlenoxyd wurde zuerst 1776 beobachtet beim Glühen von Zinkoxyd mit Kohle: $C + ZnO = CO + Zn$, während andere leicht Sauerstoff abgebende Oxyde CO₂ liefern:



Sehr häufig entwickeln sich unter solchen Bedingungen ein Gemisch der beiden Gase, und weil CO₂ bei 1300° theilweise in CO und O zerfällt, entsteht das Kohlenoxyd namentlich bei sehr hohen Temperaturen.

Im Laboratorium bereitet man das Kohlenoxyd gewöhnlich durch Zerlegung der Oxalsäure mit der wasserentziehenden conc. Schwefelsäure:



indem man in einem geräumigen Kolben krystallisirte Oxalsäure mit dem sechsfachen Gewicht Schwefelsäure erwärmt und dem entweichenden Gasgemisch das Kohlendioxyd durch concentrirte Kalilauge, die sich in Waschflaschen befindet, entzieht. Bequem ist auch die Gewinnung des reinen Gases aus Ameisensäure oder deren Salzen; ferner aus Ferrocyanalium mit dem 9-fachen Gewichte Schwefelsäure, besonders für grössere Mengen, z. B. Füllen eines Gasometers.

Das **Kohlenoxyd** ist ein farb- und geruchloses Gas vom spec. Gewicht 0.9674, welches bei seiner kritischen Temperatur — 139.5 durch einen Druck von 35.5 Atmosphären verflüssigt wird, unter gewöhnlichem Druck bei — 190° siedet und beim Abkühlen auf — 207° (durch theilweises Verdunstenlassen im luftverdünnten Raume) zu einer schneeartigen Masse erstarrt. Wie alle schwer verdichtbaren Gase löst sich das Kohlenoxyd nur wenig in Wasser auf, bei 0° lösen sich in 1 Vol. Wasser 0.03287 Vol. CO. In einer ammoniakalischen oder salzsauren Lösung von Kupferchlorür ist es dagegen leicht löslich (Hilfsmittel zur quantitativen Bestimmung) und wird aus diesen Lösungen durch Erwärmen wieder ausgetrieben. Angezündet verbrennt es mit eigenthümlicher, schön blauer Flamme, wie man sie bei Kohlenfeuern häufig beobachtet. Mit Sauerstoff gemischt ist es im feuchten Zustande sehr explosiv. Indem es sich beim Einathmen mit dem Hämoglobin des Blutes verbindet, wirkt es höchst toxisch, verursacht je nach seiner Menge Schwindel, Kopfschmerzen, Ohnmacht und Tod (beim Schliessen der Ofenklappen entstehender „Kohlendunst“ ist reich an CO); das Kohlen-

oxydhämoglobin lässt sich durch ein charakteristisches Absorptionsspectrum in Vergiftungsfällen nachweisen. Interessant ist die Fähigkeit mancher Metalle, insbesondere des Nickels und Eisens, des Goldes und Silbers, in fein zertheiltem Zustande Kohlenoxyd zu absorbiren. Seinen Sauerstoff gibt das Kohlenoxyd nur sehr schwierig, z. B. an Kalium ab und unterhält daher die Verbrennungen nicht.

Das Kohlenoxyd entsteht beim Ueberleiten von Kohlendioxyd über glühende Kohlen ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$), oder auch durch Verbrennung der letzteren bei einem für die vollständige Oxydation zu CO_2 nicht ausreichenden Luftzutritt. Der Stickstoff der Luft ist dann mit ca. 70 Proc. dem gebildeten Kohlenoxyd (ca. 30 Proc.) beigemengt, allein trotzdem findet ein solches Gasgemisch, indem man es mit einer neuen Luftmenge verbrennt, als sogenanntes „Generatorgas“ in der Industrie vielfach mit Vortheil Anwendung.

Glühende Kohlen werden auch durch Wasserdampf bei 1000 bis 1200° glatt in Kohlenoxyd neben Wasserstoff übergeführt (bei niedriger Temperatur entsteht Kohlendioxyd). Dieser seit einem Jahrhundert bekannte Process: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$, liefert ein Gemisch von brennbaren Gasen, das seit Mitte der Siebziger Jahre unter dem Namen „Wassergas“ wegen der ausserordentlich hohen Verbrennungstemperatur (seine Flamme nimmt einen relativ kleinen Raum ein) zum Schmelzen von Stahl, Gold, Silber etc. benutzt wird. Die Fabrication und auch die Reinheit des Wassergases leiden nur unter dem Umstande, dass die Kohlen für die Zersetzung des Wasserdampfs zuerst auf obige hohe Temperatur gebracht werden müssen (was man häufig durch Einschaltung des Generatorgasprocesses bewerkstelligt, indem man abwechselnd Luft und dann erst Wasserdampf über die Kohlen bläst).

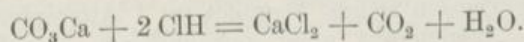
Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid, CO_2 .

Es war der brabantische Edelmann van Helmont (1577—1644), welcher die Bezeichnung „Gase“ einführte, und dem man die grundlegenden Kenntnisse über derartige Substanzen verdankt. Unter Gasen verstand derselbe alle luftartigen Körper, welche mit der atmosphärischen Luft nicht übereinstimmen. Als „gas sylvestre“ oder „gas carbonum“ bezeichnete er das Kohlendioxyd, das sich nach ihm bei der Gährung von Wein und Bier, bei dem Verbrennen von Kohlen oder der Zersetzung von Kalkstein mit Essig bildet, das in Mineralwässern enthalten ist und sich in der Hundsgrotte findet. Von den Eigenschaften dieses Gases wusste er freilich nur, dass es Thiere erstickt und eine brennende Lampe auslöscht. Später nahm man dann wahr, dass das in Mineralwässern gelöste Gas blaue Pflanzenfarben röthet, ganz wie eine schwache Säure dieses thut und dass es in den Stahlwässern das Eisen in Lösung hält, welches Metall beim Entweichen jener flüchtigen Säure in Form einer rothbraunen Verbindung niederfällt. — Alle diese Beobachtungen verhinderten jedoch häufige Verwechslungen des Kohlendioxyds mit atmosphärischer Luft und mit anderen Gasen nicht, bis Black 1757 die völlige Verschiedenheit des Kohlendioxyds von der Luft feststellte, indem er zeigte, dass es in den milden Alkalien enthalten ist und daraus durch Säuren unter Aufbrausen entbunden wird, dass es

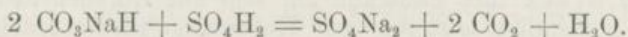
ebenso bei der Gährung, dem Verbrennen von Kohlen und der Athmung sich bildet. Als hauptsächlich Kennzeichen dieser eigenthümlichen Luftart gab Black ihre Fähigkeit an, sich mit Alkalien und Kalk zu verbinden, namentlich letzteren aus Kalkwasser niederschlagen (wodurch er auch die Bildung des Kohlendioxyds beim Athmen nachwies). Von dieser Fähigkeit, sich binden zu lassen, nannte er die Luftart „fixe Luft“; er betonte auch noch, dass sie die Alkalien bis zu einem gewissen Grade neutralisirt und sonach als schwache Säure erscheint. In der Luft wurde das Kohlendioxyd von Bergman nachgewiesen. Lavoisier stellte als Bestandtheile der „fixen Luft“, die bei der Verbrennung des Kohlenstoffs entsteht, den Kohlenstoff und Sauerstoff fest; wie andere säurebildenden Oxyde wurde sie nach ihren chemischen Eigenschaften Kohlensäure genannt, welcher Name ihr in Folge ihrer geringen Neigung zur Hydratbildung auch jetzt noch oft gegeben wird, obwohl die Bezeichnungen Kohlensäureanhydrid oder Kohlendioxyd sachgemässer sind. Faraday condensirte den Körper 1823 zu einer Flüssigkeit und im festen Zustande erhielt ihn Thilorier 1835.

In der atmosphärischen Luft (s. d.) sind etwa 0.04 Volumprocente Kohlendioxyd enthalten; wo Verbrennung und Athmung, Gährung und Fäulniss stattfinden, sammelt es sich in Folge seines hohen specifischen Gewichts häufig in so bedeutender Menge an, dass es auch auf grössere Organismen erstickend wirken kann. Mitunter, besonders in den vulcanischen Gegenden, z. B. des Vesuvs (Hundsgrotte) oder des Laacher Sees (im Rheinthal) entströmt es in beträchtlichen Mengen dem Erdinnern; und im Zusammenhang hiermit steht die Sättigung mancher Quellwasser (Sauerlinge, Stahlwasser), sowie ein kleiner Gehalt an Kohlendioxyd, wie ihn fast alle Quellen, Flüsse und das Meerwasser aufweisen, und der häufig die Lösung von Kalk (als nur in Lösung existirendem, leicht zersetzlichem „doppeltkohlensaurem Kalk“) zur Folge hat. In Form von Einschlüssen findet sich das Kohlendioxyd in einzelnen Mineralien, z. B. im Quarz. Ueberaus allgemein und reichlich ist aber das Auftreten des Körpers in gebundener Form in den kohlen-sauren Salzen oder Carbonaten; namentlich als Calciumcarbonat, CO_3Ca (krystallisirt als Kalkspath oder Arragonit, ferner in mächtigen Lagern als Kalkstein oder Marmor); Magnesiumcarbonat, CO_3Mg (Magnesit); eine Doppelverbindung, $\text{CO}_3\text{Ca} + \text{CO}_3\text{Mg}$, häufig auch schwankend zusammengemischt, ist der Dolomit; Strontiumcarbonat, CO_3Sr (Strontianit); Baryumcarbonat, CO_3Ba (Witherit) — rhomboëdrisch (Kalkspath, Dolomit, Magnesit) oder rhombisch (Arragonit, Witherit, Strontianit) krystallisirenden und häufig gebirgsbildenden Mineralien.

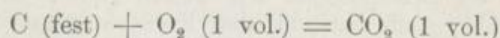
Im Grossen verschafft man sich das Kohlendioxyd durch Verbrennen von Kohlen, Ueberleiten von Luft über glühende Coaks, oder durch Brennen von Kalkstein ($\text{CO}_3\text{Ca} = \text{CO}_2 + \text{CaO}$); in kleineren Mengen durch Uebergiessen von Carbonaten (Marmor, Kreide) mit Salzsäure, wobei man einen constanten Gasentwickelungsapparat benutzen kann:



Sehr reines Kohlendioxyd erhält man, wenn man verdünnte Schwefelsäure zu gewöhnlichem oder doppelt kohlensaurem Natron zufließen lässt:



Um die Zusammensetzung des Kohlendioxyds durch einen synthetischen Versuch darzustellen, kann man sich einer ganz ähnlichen Vorrichtung bedienen, wie für andere Gase, indem man ein Stück Holzkohle in einem über Quecksilber abgesperrten Sauerstoffvolum verbrennt; das Gasvolum erweist sich nach dem Erkalten als unverändert:



Das **Kohlendioxyd** ist ein farbloses Gas von schwach säuerlichem Geschmack und stechendem Geruch. Lakmus färbt es nur bei Gegenwart von Wasser violett bis zwiebelroth. Die Verbrennung und Athmung unterhält es nicht, so dass z. B. eine brennende Kerze in ihm erlischt und Thiere rasch ersticken; es wirkt jedoch nicht giftig, sondern nur erstickend, durch Entziehung des für die Athmung erforderlichen Sauerstoffs. Eine durch Athmung mit Kohlendioxyd beladene Luft enthält indessen nicht nur dieses, sondern auch andere, schädlichere Auswurfstoffe, deren Vorhandensein somit durch CO_2 angezeigt wird.

Die Dichte des Kohlendioxydgases ist $= 1.524$ bei 0° und 760 mm , also beträchtlich grösser wie diejenige der Luft. In Folge dessen kann man es durch Verdrängung der letzteren in cylindrischen Gefässen auffangen, indem man es bis auf deren Boden leitet. Die verhältnissmässig grosse Schwere des nicht sichtbaren Gases lässt sich so demonstrieren, dass man auf die eine Schale einer guten Tarirwage ein litergrosses Becherglas stellt und die Wage in's Gleichgewicht bringt; giesst man nun aus einem damit erfüllten Cylinder Kohlendioxyd in das Becherglas, ohne dieses oder die Wage irgendwie zu berühren, so sinkt die betreffende Wagschale sofort herab. — Setzt man in ein sehr geräumiges Becherglas einen treppenförmig gebogenen Glasstab, der auf seinen Stufen 4 oder 5 brennende Kerzen trägt, und leitet nun mit einem Rohr Kohlendioxyd in raschem Strome auf den Boden des Gefässes, so verlöschen die Kerzen nach und nach, und zwar wegen der grossen Schwere des Gases in der Reihenfolge von unten nach oben. — Man kann das Gas auch aus einem Cylinder in einen zweiten überfüllen, und zeigen, dass eine in diesem brennende Kerze erlischt.

Bei Temperaturen, welche $+ 30.9^\circ \text{ C.}$, den „kritischen Punkt“ für das Kohlendioxyd, nicht überschreiten, lässt sich das Gas durch genügend starken Druck zu einer Flüssigkeit condensiren, die bei $- 65^\circ$ zu einer schneeartigen Masse erstarrt. Bei $- 65^\circ$ liegt auch der Schmelzpunkt des festen Kohlendioxyds, allein bei dieser Temperatur hat dasselbe schon eine Tension von ca. 3.5 Atmosphären; es vermag also schon unterhalb seiner Schmelztemperatur den gewöhnlichen Luftdruck (1 Atmosphäre) zu überwinden, indem es rasch verdunstet und in den gasförmigen Zustand übergeht ohne vorher zu schmelzen. Dabei kühlt es sich bis auf $- 80^\circ$ ab, bei welcher Temperatur die Tension seines Dampfes $= 1$ Atmosphäre ist, so dass also hier sein „Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck“ liegt. Die

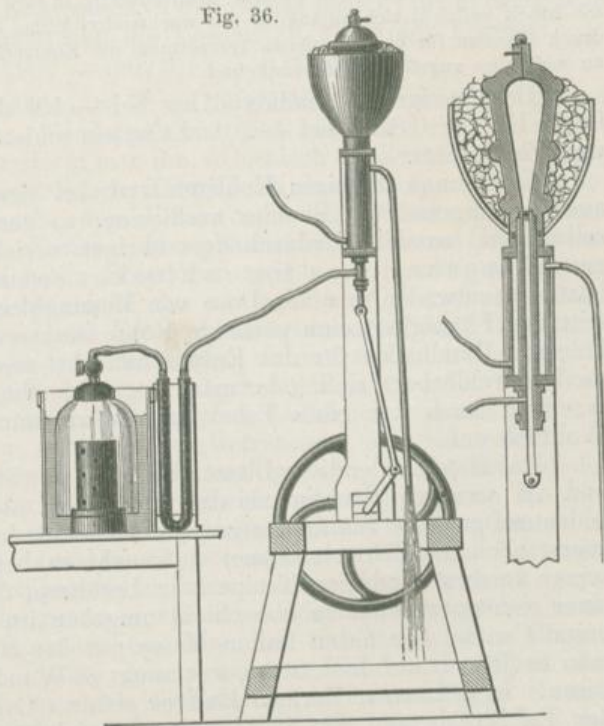
Spannkraft (Tension) des Kohlendioxyds, welche bei den verschiedenen Temperaturen zugleich den für die Condensation erforderlichen Druck angibt, findet sich in nachstehender Tabelle:

Temperatur	Spannkraft von CO ₂	Temperatur	Spannkraft von CO ₂
+ 30·9°	73·6 Atmosphären	— 60°	3·90 Atmosph. (R. Pictet)
+ 20°	56 "	— 70°	2·08 "
+ 10°	45 "	— 80°	1·00 "
+ 0°	38·5 "	— 90°	407·7 Millimeter
— 1·1°	37·2 " (Faraday)	— 100°	198·3 "
— 17·8°	22·8 "	— 120°	32·5 "
— 40·0°	11·1 "	— 140°	2·7 "

Faraday verdichtete 1823 das Kohlendioxyd, indem er in den einen zugeschmolzenen Schenkel einer sehr starkwandigen, knieförmigen

Glasröhre etwas Schwefelsäure goss, auf ein darüber geschobenes Platinblech festes Ammoniumcarbonat legte und hierauf den anderen Schenkel gleichfalls zuschmolz. Brachte man nun durch Neigen Säure und Salz langsam zur Berührung und Einwirkung, dann entwickelte sich Kohlendioxyd und verflüssigte sich in dem leeren Schenkel des Verdichtungsrohrs, besonders wenn man denselben abkühlte. Beim Oeffnen eines solchen Glasrohrs wird dasselbe jedoch meistens zerschmettert.

Fig. 36.



Grössere Mengen von flüssigem Kohlendioxyd lassen sich mit Hilfe des von Nat- terer in Wien construirten Apparats darstellen. Derselbe (Fig. 36) besteht im Wesentlichen aus einem Einpumprohr, welches demjenigen zum Laden einer Windbüchse entspricht und mit einem kurzen Ansatzrohr für den Eintritt getrockneten Kohlendioxyds aus einem Gasometer oder einem Entwicklungsapparate versehen ist, sowie einer starken Flasche von Schmiedeeisen oder Gussstahl, welche einen Druck von 150 Atmosphären aushält und oben auf das Einpumprohr aufgeschraubt wird. An der Anschraubstelle hat

diese Flasche ein kleines Ventil, welches sich durch Druck auch innen öffnet und nach aussen schliesst; oben an der Flasche befindet sich ein Aufsatz mit feiner Durchbohrung, welche für gewöhnlich durch eine starke Schraube geschlossen ist, mit Hilfe deren die zuvörderst umgekehrte Flasche für das Ausströmen des flüssigen Kohlendioxyds geöffnet werden kann. Während des Einpumpens von gasförmigem Kohlendioxyd (mit Hilfe einer Kurbel und eines Schwungrades) ist die Flasche von einem auf das Gestell des Apparats aufgeschraubten Kupfergefäss umgeben, welches mit zerstoßenem Eis (oder einer Kältemischung, die freilich vollkommen trockenes CO_2 voraussetzt) gefüllt wird, um die bei der Verflüssigung des Gases freiwerdende grosse Wärmemenge aufzunehmen. Die Entwicklung des Kohlendioxyds geschieht in grossen Apparaten, in welchen sich je 0.5 kg Marmorstücke in einem durchlöchernten Kupferblechcylinder unter der eingehängten Glocke so befinden, dass die herumstehende Salzsäure (1:1 Th. Wasser) nur nach Maassgabe des Entweichens des gebildeten Kohlendioxyds Zutreten kann; das sich entwickelnde Gas gibt seine Feuchtigkeit in einem Chlorealciumrohr, alle Salzsäure an Natriumbicarbonat ab. Nachdem man, um später controliren zu können, den schmiedeeisernen Recipienten gewogen und aufgeschraubt hat, vertreibt man die Luft durch einen Gasstrom aus dem Anfangs nur zeitweilig zugeschraubten Apparate, und pumpt hierauf durch meistens etwa 3000 Kolbenstösse etwa 300 Gramm Kohlendioxyd in die oben geschlossene Flasche; die Arbeit vollzieht sich anfänglich mit wachsender Mühe, bis man den Verflüssigungsdruck (Tension für die betreffende Temperatur) des Kohlendioxyds erreicht hat; von da an wird alles zugeführte Gas verdichtet.

Das flüssige Kohlendioxyd hat bei -10° das spec. Gew. 0.9951; 0.947 bei 0° ; 0.8266 bei $+20^\circ$. Es ist ein schlechter Leiter der Wärme und Elektrizität.

Lässt man flüssiges Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur aus der umgekehrten Flasche ausfliessen, so verdunstet ein Theil desselben, und entzieht hiedurch dem übrigen soviel Wärme, dass letzteres zu schneeähnlichen festen Flocken erstarrt. Man sammelt diese letzteren entweder in einer Dose von Messingblech, in die für den Eintritt der Flüssigkeit eine passende Röhre eingesetzt ist und deren beide hölzerne Handhaben für das Entweichen des rasch verdunstenden Antheils durchlöchernt sind, oder man fängt das schneeartige Kohlendioxyd in einem nach Art eines Tabaksbeutels zusammengeschnürten groben Wolltuch auf.

Das feste Kohlendioxyd lässt sich leicht wie Schnee zusammenballen, und ist weniger flüchtig als das flüssige, da es zum Verdunsten eine bedeutend grössere Wärmemenge (nämlich ausser der Verdunstungswärme zuerst noch die Schmelzwärme) aufzunehmen hat. Man kann es trotz seiner äusserst niedrigen Temperatur berühren, da es fortwährend von einer sich entwickelnden Gasschicht umgeben ist, welche den unmittelbaren Contact der festen kalten Masse mit der Hand erschwert; presst man es jedoch auf die letztere, so erzeugt es Wunden, fast wie glühendes Eisen. In hölzernen Formen lässt es sich zu Cylindern vom Aussehen der Tafelkreide und dem specifischen Gewicht 2 pressen, die sich unter langsamer Verdampfung mehrere Stunden an der Luft erhalten. Die Eigenthümlichkeit des festen Kohlendioxyds, unter gewöhnlichem Druck zu verdunsten ohne zu schmelzen, besitzen auch andere Körper, wie Arsen, Campher u. s. w. Die unmittelbare Vergasung solcher fester nicht zunächst schmelzender Substanzen, auf welche bei hinlänglicher Abkühlung wieder directer Uebergang des Dampfes in den festen Zustand folgt, bezeichnet man als „Sublimation“. Manche Körper, die

unter dem Druck der Atmosphäre noch schmelzen, sublimiren im mehr oder weniger vollständigen Vacuum ohne Schmelzung, so z. B. das Eis, welches bei 0° die Tension von 4.6 mm hat, das Jod u. s. f.

Das verdampfende Kohlendioxyd ist ein sehr gutes Hilfsmittel zur Erzeugung tiefer Temperaturen bis -140° (s. d. Spannkraftstabelle). Um es jedoch mit den abzukühlenden Körpern in innigere Berührung zu bringen und besser leitend zu machen, empfiehlt sich für manche Zwecke die Mischung des festen Kohlendioxyds mit Aether. Wirft man z. B. eine solche Mischung in einen glühenden Platintiegel und taucht mit Hilfe eines Drahts einen zweiten Tiegel mit Quecksilber ein, so gefriert das erst bei -40° erstarrende Metall innerhalb weniger Secunden, selbst wenn der aus dem glühenden Tiegel verdampfende Aether mit heller Flamme brennt.

Für industrielle Zwecke — ausser der Kälteerzeugung namentlich für Mineralwasserfabrication, Bierdruckapparate, als Feuerlöschmittel — comprimirt man auch Kohlendioxyd wie es an manchen Orten dem Boden entströmt oder mit Mineralquellen zu Tage tritt; in der Zuckerindustrie verwendet man zum Ausfällen des Kalks das in Kalköfen (neben Kalk) gewonnene Kohlendioxyd, desgleichen zur Zerlegung des Schwefelcalciums („Sodarrückstände“) bei der Schwefelregeneration.

In Wasser ist das Kohlendioxyd nur mässig löslich; für verschiedene Temperaturen t berechnet man die Löslichkeit c aus der Formel:

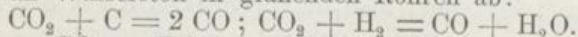
$$c = 1.7967 - 0.07761 t + 0.0016424 t^2.$$

1 Vol. Wasser löst also bei $0^{\circ} = 1.7967$ Volume Kohlendioxyd, bei 15° sein gleiches Volum. Verdoppelt man den äusseren Druck, dann löst sich ein doppeltes, verdreifacht man ihn, so löst sich ein dreifaches Gasquantum auf wie unter gewöhnlichem Druck, das dann aber, unter dem betreffenden Druck gemessen, dem Volum nach bei 15° stets dem Volum des Wassers gleich ist. Entfernt man plötzlich den äusseren Druck von einer unter solchen stärkeren Pressionen gesättigten wässrigen Lösung von Kohlendioxyd, so entweicht das nunmehr im Ueberschuss gelöste Gas unter Aufbrausen. Diese Erscheinung tritt ein bei den Sauerlingen und Stahlwassern, die in grösseren Tiefen, unter dem Druck des darüber stehenden Wassers, mit Kohlensäureanhydrid gesättigt werden und so an die Erdoberfläche und unter gewöhnlichen Luftdruck kommen; ebenso bei künstlich bereiteten erfrischenden Getränken, wie Sodawasser und Champagner. Da indessen bei höheren Drucken die Löslichkeit des Kohlendioxyds in Wasser dem oben unschreibend angedeuteten Henry-Dalton'schen Gesetze, wonach die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit dem Druck (soweit dieser neben der Natur der Substanzen und der Temperatur in Betracht kommt) einfach proportional ist, nicht mehr genau entspricht, sondern immer grösser wird, ist es nicht gerade wahrscheinlich, dass alles Kohlendioxyd in Wasser als solches gelöst ist. Dafür, dass wenigstens ein kleiner Theil des Gases mit Wasser sich zu einem freilich äusserst unbeständigen Hydrat $\text{CO}_2\text{H}_2 + n \text{H}_2\text{O}$ verbinde, spricht namentlich die saure Reaction der Lösung. Ein Hydrat $\text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ scheint sich beim sehr starken gemeinschaftlichen Comprimiren von CO_2 und Wasser zu bilden.

Erst bei ganz hohen Temperaturen, beispielsweise in sehr heissen Flammen, dissociirt sich das Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd und Sauerstoff ($\text{CO}_2 = \text{CO} + \text{O}$); deutliche Spuren der beginnenden Dissociation zeigt es bei 1300° , doch ist dieselbe noch nicht bedeutend genug, um sich durch die Dampfdichte erkennen zu lassen. — In einem über Phos-

phorsäureanhydrid getrockneten Gemisch von Kohlenoxyd (2 Vol.) und Sauerstoff (1 Vol.) ruft der elektrische Funken keine Explosion, sondern nur allmähliche Verbindung bis zu einer gewissen Grenze hervor; dem steht entgegen, dass umgekehrt trockenes Kohlendioxyd durch den Inductionsfunken bis zu der nämlichen Grenze dissociirt wird; gibt man daher in ein Eudiometer $100\text{ cm}^3\text{ CO}_2$, in ein zweites $150\text{ cm}^3\text{ 2 CO} + \text{O}_2$, und lässt den Funken unter gleichen Bedingungen durch beide hindurch gehen, so ist nach einigen Stunden in beiden der nämliche Grenzzustand erreicht, was sich durch Gleichheit des Volums in beiden Röhren zeigt. — Entzieht man dem sich durch den Funken dissociirenden Kohlendioxyd fortwährend den freiwerdenden Sauerstoff, z. B. durch Phosphor, so wird es zuletzt vollständig in Kohlenoxyd umgewandelt. Dasselbe erreicht man, wenn man in einem Gefäss mit Kohlendioxyd den elektrischen Flammenbogen zwischen Eisenpolen übergehen lässt: schon nach kurzer Zeit hat man (1 Vol.) reines Kohlenoxyd.

Das CO_2 gibt seinen Sauerstoff zur Hälfte auch an rothglühende Kohle, oder an Wasserstoff in glühenden Röhren ab:



Leitet man CO_2 zu Kalium, welches in einer Kugelhöhre in Wasserstoffgas bis zum beginnenden Verdampfen erhitzt worden ist, so erglüht die Kugel plötzlich und überzieht sich an den Wandungen mit schwarzem blättrigen Kohlenstoff: $3\text{CO}_2 + 2\text{K} = \text{C} + 2\text{CO}_3\text{K}_2$.

Der Kohlensäure $[\text{CO}_3\text{H}_2]$, als Hydrat nicht bekannt, entsprechen wohldefinierte Salze CO_3M_2 , Carbonate, von welchen die der Alkalien und des Thalliums in Wasser löslich, die übrigen nicht oder schwer löslich sind. Charakteristisch sind die Niederschläge von Calcium und Baryumcarbonat, welche sich in kohlensäurehaltigem Wasser zu leicht (durch Kochen, oder Stehen an der Luft) wieder zersetzlichen sauren kohlensauren Salzen lösen. Die Carbonate sowie ihre nicht zu verdünnten Lösungen werden durch alle stärkeren Säuren unter Aufbrausen zersetzt. Bei Gluthitze geben neutrale kohlensaure Alkalien und Baryumcarbonat ihr Kohlendioxyd nicht ab, das Calciumcarbonat (Marmor, Kalkstein) schwierig, alle übrigen Carbonate werden durch Glühen leicht zerlegt.

Ueber die quantitative Bestimmung der CO_2 vgl. „Luft“ und „Organische Chemie.“ Von Gasen nicht sauren Charakters wird das Kohlendioxyd durch Kali- oder Natronlauge, auch durch festes Kalihydrat oder Natronkalk getrennt.

Ueberkohlensaures Kalium, $\text{KCO}_3 \cdot \text{O}_3\text{CK}$, scheidet sich bei der Elektrolyse einer höchst concentrirten Kaliumcarbonatlösung unterhalb -10° an der Anode als hellblaues Salz aus, das im Exsiccator getrocknet, ein hygroskopisches amorphes Pulver darstellt. Wirkt stark oxydirend; reducirt andererseits PbO_2 und Ag_2O ; gibt mit Kalilauge oder Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd. Analoge Percarbonate erhält man durch Elektrolyse der anderen Alkalicarbonat, (Constam u. v. Hansen 1896.)

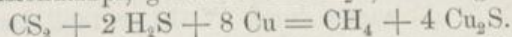
Kohlenwasserstoffe, C_nH_m .

Für keine andere Combination zweier Elemente gibt es eine solche Anzahl von Einzelfällen, wie für diejenige des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff; man kennt bereits mehrere hundert „Kohlenwasserstoffe“, deren Uebersicht durch die Einordnung in Reihen zwar wesentlich er-

leichtert wird, aber eine Grenze für solche Reihen ist bis jetzt noch nicht ersichtlich. Das eingehendere Studium der Kohlenwasserstoffe und der zahlreichen mit ihnen verwandten Körperclassen, von denen hier nur die Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren genannt seien, erscheint als die Aufgabe der organischen Chemie. Diese ist somit nichts anderes als: „die Chemie der Kohlenstoffverbindungen“, und grundlegend für jede nähere Kenntniss des lebenden Organismus. Ueber deren aus Zweckmässigkeitsgründen eingeführte Abtrennung vgl. S. 10, sowie die Einleitung zur „Organischen Chemie.“ Im Interesse einer Gesamtübersicht führt man nur den Kohlenstoff und seine einfachsten Verbindungen in der „anorganischen Chemie“ auf.

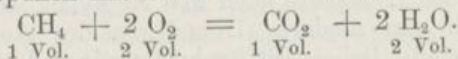
Zwei der einfachsten Kohlenwasserstoffe, das Methan CH_4 und Aethylen C_2H_4 wurden bereits von Dalton analysirt und waren mit Veranlassung zur Aufstellung der atomistischen Theorie.

Methan (Grubengas oder Sumpfgas), CH_4 , ist die einzige Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, welche nur ein C-atom enthält. Von theoretischem Interesse ist seine Bildung beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf, gemischt mit H_2S , über glühendes Kupfer:



Zur Darstellung erhitzt man scharf getrocknetes Natriumacetat mit Natronhydrat: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{NaOH} = \text{CH}_4 + \text{CO}_3\text{Na}_2$.

Methan bildet ein farbloses, in Wasser kaum lösliches Gas; Sdp. -164° ; Smp. -185.8° . Seine Zusammensetzung lässt sich im Eudiometer durch Verpuffen mit Sauerstoff ermitteln:



Es gibt schon mit Luft eine explosive Gasmischung und verursacht dann als „Grubengas“ die „schlagenden Wetter“. Aus organischen Substanzen bei Luftabschluss oft entstehend, tritt es im Bodenschlamm von Teichen (meist mit Stickstoff vermengt) als „Sumpfgas“ auf.

Alkohol, Aethylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, bildet sich aus manchen Kohlenhydraten bei der geistigen Gährung und lässt sich als eine bei 78.4° siedende Flüssigkeit leicht isoliren. Sein specifisches Gewicht ist $D_0 = 0.8062$; $D_{15} = 0.7937$; mit Wasser ist er in jedem Verhältniss mischbar. Als Lösungsmittel mancher Salze, namentlich der zerfliesslichen, findet er auch in der anorganischen Chemie Verwendung; umgekehrt werden andere, in ihm unlösliche Salze, aus ihrer wässrigen Lösung durch Alkoholzusatz ausgefällt. Er ist Ausgangsmaterial für die Darstellung vieler anderer Kohlenstoffverbindungen, darunter auch von Kohlenwasserstoffen.

Aether, Aethylaether, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_2\text{H}_5$, eines der ältesten organischen Präparate, wird durch Condensation zweier Alkoholmoleküle unter Wasseraustritt mittelst Schwefelsäure, neuerdings auch mittelst aromatischer Sulfosäuren, gewonnen. Leicht bewegliches Liquidum. Sdp. 35° ; spec. Gew. 0.719 bei 17° .

Aethan, C_2H_6 , entsteht aus dem Alkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, indem man dessen Hydroxylgruppe (OH) mit Hilfe von Reductionsmitteln durch H ersetzt. Es siedet schon bei -93° , und hat bei 0° (durch einen

Druck von 24 Atm. flüssig gehalten) das spec. Gew. 0.446. Aethan unterscheidet sich vom Methan durch die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 und wird als dessen „Homologon“ bezeichnet. — An Methan und Aethan reiht sich noch eine lange Reihe von Homologen an, deren Zusammensetzung sich in der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ darstellt; man kennt z. B. das feste, erst gegen 75° schmelzende und unter 15 mm bei 331° siedende Pentatriacontan $\text{C}_{35}\text{H}_{72}$.

Aethylen, C_2H_4 , wird aus dem Alkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gewonnen, indem man demselben die Elemente des Wassers, H_2O , durch Erwärmen mit Schwefelsäure entzieht. Es ist ein farbloses schwach riechendes Gas, welches sich wenig schwerer als Kohlendioxyd verflüssigen lässt, bei -169° schmilzt und bei -102.5° siedet. Durch Verdunsten im Vacuum sinkt seine Temperatur unter 105° , weshalb es zur Kälteerzeugung verwendet wird. An der Luft entzündet, brennt es mit stark leuchtender Flamme; mit Sauerstoff gibt es eine explosive Mischung.

Acetylen, C_2H_2 , ist eine dritte und zugleich die letzte theoretisch mögliche Combination von zwei Kohlenstoffatomen mit Wasserstoff, durch Entziehung des letzteren Elements aus Aethylen erhältlich. Aus Calciumcarbid CaC_2 (s. d.) zuerst durch Wöhler 1862 dargestellt. Stark riechendes, beim Brennen russendes Gas, welches sich auch unter Umständen durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff bildet und sich beim Erhitzen zu Benzol C_6H_6 polymerisirt.

Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ oder $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, erhält man aus dem Alkohol durch Oxydation oder aus dem Holzeisig (wässrige Producte der Holzdestillation, die neben Essigsäure noch den Methylalkohol oder Holzgeist CH_3OH enthalten, ein niederes Homologon des Aethylalkohols und diesem sehr gleichend). Bei $+16.7^\circ$ schmelzende und bei 118° siedende, stechend sauer riechende und ätzende Substanz, die ein durch Metalle leicht unter Salzbildung ersetzbares Wasserstoffatom enthält; so ist z. B. das essigsaure Natron (Natriumacetat): $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$.

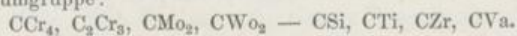
Oxalsäure, $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ($+2\text{H}_2\text{O}$), weit verbreitet und auch leicht synthetisch darstellbar. Wird im Grossen durch oxydierende Natronschmelze aus Cellulose (Holz, Sägemehl) gewonnen. Farb- und geruchlose monocline Prismen. Enthält zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome; so ist z. B. der oxalsäure Kalk (Calciumoxalat) $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$.

Metallcarbide.

Das Studium dieser interessanten Kohlenstoffverbindungen wurde namentlich während der letzten Jahre und mit Hilfe der hohen Temperaturen des elektrischen Ofens (s. d.) ausgeführt.

Man kann die Metalle, welche mit Kohlenstoff bestimmte krystallinische Verbindungen bilden, je nach ihren Zersetzungsproducten mit Wasser in verschiedene Gruppen einordnen. Die Carbide $\text{C}_2\text{R}^{\text{I}}$ und $\text{C}_2\text{R}^{\text{II}}$ der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle bilden mit Wasser schon in der Kälte quantitativ Acetylen; die Alkalicarbide entstehen aus dem Acetylen mit Alkalimetallen, diejenigen des Lithiums und der Erdalkalimetalle aus den Oxyden mit Kohle bei der Temperatur des elektrischen Ofens. Eine andere Gruppe von Carbiden, wie Aluminiumcarbid Al_4C_3 und Berylliumcarbid gehen mit Wasser glatt in Methan über. Die Carbide des Ceriums, Lanthans, Yttriums und Thoriums sind nach dem Typus C_2R zusammengesetzt; aus ihnen erhält man mit Wasser ein Gemisch von Methan und Acetylen. Das Mangancarbid CMn_3 zerfällt mit Wasser in gleiche Volumina Methan und Wasserstoff. Am interessantesten ist das Verhalten des Urancarbids,

von der empirischen Formel C_3U_2 , dünne transparente Täfelchen, die mit Wasser neben gasförmigen auch flüssige und feste Kohlenwasserstoffe bilden: aus 4 kg Urancarbid konnten nicht weniger als 100 gr flüssige Kohlenwasserstoffe erhalten werden. In diesen Reactionen scheint sonach eine der Ursachen der Entstehung des Erdöls vorzuliegen. Beständig gegen Wasser sind endlich die schön krystallisirenden Carbide der Chrom- und Siliciumgruppe:



Cyanverbindungen, CN(R).

Aus der gewaltigen Zahl stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen stehen dem Gebiet der anorganischen Chemie am nächsten die Cyanverbindungen, mit der Gruppe (CN). Es wiederholt sich hier der merkwürdige Umstand, der auch bei der Ammoniumgruppe (NH_4) hervorzuheben ist, dass ein zusammengesetztes Radical vollkommen die Rolle eines der bisher unzerlegbaren Elementaratome zu spielen vermag: wie die Ammoniumsalze mit (NH_4) sich in vielen ihrer Eigenschaften durchaus nicht von den entsprechenden Verbindungen des Kaliumatoms K unterscheiden, so haben die Substanzen, welche Cyan (CN) enthalten, durchweg die grösste Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Halogene Chlor, Brom und Jod.

Die einfachste Zusammensetzung kommt dem Cyanwasserstoff (der Blausäure) CNH und denjenigen Cyanverbindungen zu, die sich von der Blausäure dadurch ableiten, dass deren H-atom durch andere äquivalente Atome oder Radicale ersetzt wird. Die Bezeichnung dieser Substanzen leitet sich von ihrem ältesten Repräsentanten her, dem Berlinerblau ($\chi\acute{o}\zeta\upsilon\sigma\varsigma$, blau). Das Berlinerblau wird nämlich durch Kochen mit Alkalien in unlösliches Eisenoxydhydrat und gelöst bleibendes, gut krystallisirendes, gelbes Blutlaugensalz oder Ferrocyankalium $Fe(CN)_6K_4$ zerlegt und aus diesem erhielt zuerst Scheele 1782 durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine wässrige Lösung von Blausäure. Wasserfrei wurde diese Substanz 1821 von Gay-Lussac dargestellt, welcher in ihr die Atomgruppe (CN) nachwies, die er „Cyanogène“ nannte und bald darauf auch in freiem Zustande darstellte, wo sich dann freilich ihr Molecül verdoppelt und CN.CN zu schreiben ist.

Cyanwasserstoff oder **Blausäure** (Säure des Berlinerblaus) bildet sich, wenn man gleiche Volume Cyangas und Wasserstoff auf 500° erhitzt, durch deren directe Vereinigung. Sie wird in wässriger Lösung am leichtesten durch Destilliren von $Fe(CN)_6K_4$ mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, ganz ähnlich der Gewinnung von Chlorwasserstoff oder Salzsäure aus Chloriden. Sie lässt sich durch Rectificiren und Trocknen über Chlorealcium, welches das Wasser aufnimmt, reinigen und bildet eine sehr flüchtige, bei $+26.5^\circ$ siedende Flüssigkeit von ausserordentlicher Giftigkeit. Sie röthet in wässriger Lösung zwar das Lakmuspapier, ist aber eine so schwache Säure, dass sie aus ihren Salzlösungen schon durch das Kohlendioxyd der Luft ausgetrieben wird und sich dann durch ihren stechenden und kratzenden Geruch verrieth. Charakteristisch ist ihr unlösliches, käsiges Silbersalz, $CNAg$, beim Vermischen des Cyankaliums (welches man auch direct durch Schmelzen von Blutlaugensalz erhält) CNK mit Silbernitrat NO_3Ag , entstehend. Mit Quecksilberoxyd digerirt, gibt die Blausäure das Quecksilbersalz

$(\text{CN})_2\text{Hg}$, welches nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung in schönen Prismen krystallisirt. Von Interesse ist die Bildung des Cyankaliums durch directe Vereinigung der Elemente; in einem mit Steinkohlen betriebenen Hochofen werden täglich über 100 Kilogramm Cyankalium erzeugt, die indessen vorläufig noch nicht nutzbar gemacht werden.

Cyngas, freies Cyan C_2N_2 ($= \text{CN}.\text{CN}$) lässt sich am leichtesten durch Erhitzen von Cyanquecksilber $(\text{CN})_2\text{Hg}$ gewinnen, indem das letztere grösstentheils in Cyan und Quecksilber zerfällt. Stechend riechendes, giftiges Gas, welches sich bei 20° durch einen Druck von 2 Atmosphären verflüssigt, und unter gewöhnlichem Druck bei -21° siedet. Angezündet, verbrennt es mit prächtig violetter Flamme.

Das Cyan bildet mit einer Hydroxylgruppe (OH) die Cyansäure $\text{CN}.\text{OH}$, mit Sulfhydryl (SH) die Sulfoeyan- oder Rhodanwasserstoffsäure $\text{CN}.\text{SH}$, mit den Halogenen das Chloreyan $\text{CN}.\text{Cl}$, Bromcyan $\text{CN}.\text{Br}$, Jodeyan $\text{CN}.\text{J}$, alles Substanzen, deren ausführlichere Erörterung in das Gebiet der organischen Chemie gehört.

Siehe auch die „Cyanverbindungen des Eisens“, sowie anderer Metalle weiter unten bei diesen Metallen.

Die Flamme.

Da im gewöhnlichen Leben mit der Flamme der Begriff des Lichts enge verbunden ist, erscheint die Bemerkung vielleicht nicht überflüssig, dass es auch zahlreiche Lichterscheinungen, ohne oder mit chemischen Processen gibt, welche mit einer Flamme nichts zu thun haben. Eine rein physikalische Erscheinung ist das Leuchten z. B. für einen dünnen Platindraht oder ein Kohlenstäbchen, die in einen galvanischen Strom eingeschaltet in Folge ihres grossen Widerstandes gegen denselben zum Glühen erhitzt werden und intensives Licht ausstrahlen. Andererseits verbrennt entzündete Kohle unter hellem Erglühen ganz ohne Flamme, wenn man für ausreichende Luftzufuhr sorgt und ebenso oxydirt sich im Wasserstoffstrom reducirtes selbstentzündliches Eisen in die Luft gestreut unter starkem Aufleuchten, aber ohne jede Flamme.

In allen diesen Fällen ist die Lichterscheinung eine Folge der mehr oder weniger hohen Temperatur, auf welche man die lichtaussendende Substanz erhitzt. Für eine Anzahl schwer flüchtiger und seit Alters bekannter Substanzen hat man beobachtet, dass das Leuchten bei mittleren Wärmegraden beginnt und erst bei hohen seine volle Intensität erreicht. Um die Temperatur, bei der ein solcher Körper sich befindet, anzugeben, sagt man daher auch: derselbe ist bis zur Rothglut oder bis zur Weissglut erhitzt. Man pflegt hiermit den Begriff gewisser Temperaturen zu verbinden, und zwar im Allgemeinen der nachfolgenden:

Beginnende Rothglut 525°	Gelbglut 1100°
Dunkelrothglut 700°	Beginnende Weissglut 1300°
Hellrothglut 950°	Volle Weissglut 1500°

Ein Körper, der auf Weissglut erhitzt ist, sendet weisses Licht, d. h. Lichtstrahlen von jeder Brechbarkeit, aus. Dieser Punkt liegt indessen durchaus nicht für alle Substanzen ganz bei derselben Tempe-

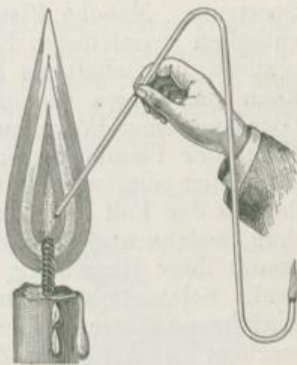
ratur, sondern ist für verschiedene Körper verschieden. Neuerdings hat man die praktisch (in Form des „Gasglühlichts“) wichtige Wahrnehmung gemacht, dass für die seltenen Erden (Zirkonerde, Thorerde, Lanthanerde, Yttererde) sich der Zustand des Weissglühens mit ganz besonderer Leichtigkeit erreichen lässt.

Entzündet man die bereits genannten brennbaren Gase: H_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , so ist deren Verbrennung an der Luft oder in Sauerstoff, wie die bekanntesten Verbrennungserscheinungen überhaupt, von der Bildung einer Flamme begleitet. Als Flamme bezeichnet man ganz allgemein die chemische Verbindung von Gasen unter Wärme- und Lichtentwicklung.

Entzündet man explosive Gasmischungen, so brennen dieselben unter leuchtendem Aufblitzen ab, das Wasserstoffknallgas ($2H_2 + O_2$) mit einer Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme von 34 Metern, das Kohlenoxydknallgas ($2CO + O$) mit einer solchen von nur 1 Meter in der Secunde: die hierbei auftretende Flamme ist vollkommen homogen und zeigt keine besonderen Schichtungen noch irgend welche Structur.

In der Regel, beispielsweise bei der Kerze, der Oellampe, dem Leuchtgas, kommt jedoch eine Flamme dadurch zu Stande, dass ein Gas mit constanter Geschwindigkeit in ein anderes hineinströmt und sich mit diesem an der Berührungsstelle unter Aufglühen vereinigt. Für derartige Flammen sind hauptsächlich drei Schichten zu unterscheiden: 1. Ein nichtleuchtender, verhältnissmässig kühler Kern, gebildet von den ausströmenden kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Gasen. In der Kerze ist dieser Kern immerhin von einer höheren Temperatur, da die sich darin continuirlich entwickelnden Gase erst durch eine Ueberhitzung des im Docht geschmolzen aufsteigenden Fettes, Wachses oder Paraffins sich bilden können. Das unverbrannte Gas lässt sich dem Innern einer Kerze durch ein langes Capillarrohr entnehmen und am Ende derselben wieder entzünden: eine jede Kerze ist eine kleine Gasfabrik. (Fig. 37.) Um z. B. zu zeigen, dass sich beim Brennen einer Kerze nichtleuchtende brennbare Gase entwickeln, kann man auch eine Talgkerze ausblasen und dann mit einer von oben genäherten Flamme aus einer Entfernung von mehreren Centimetern wieder entzünden; die Entzündung pflanzt sich bis zum Dochte fort, den sie wieder wie vorher in Brand setzt. Sehr kalt ist der Kern einer Leuchtgasflamme besonders dann, wenn man einen Brenner von grossem Durchmesser benutzt, z. B. einen Cylinder für Argandlampen von 6—8 Centimeter Durchmesser, auf welchen man eine Kappe von feinem Drahtnetz aufsetzt und in den man das Leuchtgas von unten vermittelt eines durchbohrten Korks mit weiter Glasröhre einführt. Setzt man mitten auf's Drahtnetz ein Metallhütchen voll Schiesspulver, öffnet die Gasleitung und steckt die grosse Flamme an, so ent-

Fig. 37.

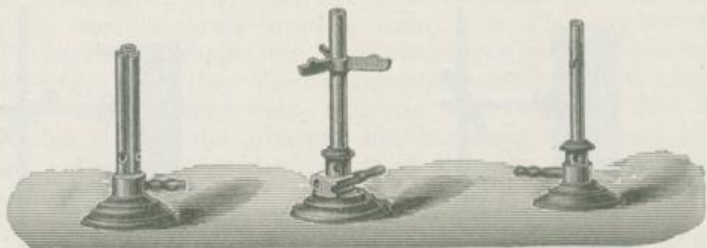


zündet sich das Schiesspulver im Innern der Flamme nicht. Es ist das erst der Fall, wenn nach dem Abdrehen des Gases die Flamme kleiner wird, und ihr Mantel das Pulver berührt. 2. Die eigentliche „Flamme“ ist der leuchtende Mantel, welcher den Kern umgibt und dessen besondere Demonstration nicht nothwendig ist, da man ihn selbst bei sehr schwach leuchtenden Flammen deutlich wahrnimmt. Die ausströmenden kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Gase und die Sauerstofftheilchen der Luft berühren sich nicht in einer Fläche, sondern diffundiren rasch in einander und bilden eine meistens ziemlich starke Schicht, welche in Folge des Vereinigungsprocesses der auf einander prallenden Moleculé (der Verbrennung) in's Glühen versetzt wird und leuchtet. Lichtstarke Flammen enthalten feine Kohletheilchen, die durch die Verbrennung des Wasserstoffs sowie durch die Hitze aus den Kohlenwasserstoffen abgeschieden werden, in äusserst feiner Zertheilung und in weissglühendem Zustande (Davy, 1817). Diese Flammen liefern daher auch ein continuirliches Spectrum. Manche Flammen, wie die des Benzols oder Terpentins, enthalten soviel festen Kohlenstoff, dass derselbe nicht ganz verbrennt, sondern massenhaft als Russ in die Luft entweicht; anderen Flammen kann man diesen Kohlenstoff durch einen hineingehaltenen Gegenstand (Berussen einer Porzellanschale, eines Glasstabes) entziehen. Können der Natur der Flamme entsprechend keine feinen Kohletheilchen in ihr suspendirt sein, wie es bei der Wasserstofflampe oder der Kohlenoxydflamme der Fall ist, so hat man in der Flamme mit glühenden Gasen zu thun, welche nur schwach leuchten; comprimirt man derartige Flammen sammt ihrer Umgebung, so wächst dann ihre Leuchtkraft ganz bedeutend. Solche lichtschwachen Flammen lassen sich jedoch auch durch Einführung fester Körper (Russ, Eisenfeile, Platindraht) zu leuchtenden machen. 3. Als dritte Zone, die bei normalen Flammen nicht fehlt, hat man einen dünnen fast nicht sichtbaren Schleier, in welchem die äussere Luft sich im Ueberschuss befindet und die Verbrennung, welche im Mantel nur eine partielle war, vollständig bis zum Kohlendioxyd CO_2 und Wasserdampf H_2O vor sich geht. Die Lichtschwäche dieses äusseren Schleiers ist nicht nur Folge der fast vollendeten Verbrennung, sondern auch der starken Abkühlung und Verdünnung durch den Stickstoffgehalt ($\frac{4}{5}$) der Luft. Sehr deutlich nimmt man bei einer Kerzenlampe diesen sonst nicht sichtbaren Schleier wahr, wenn man die Flamme verfinstert, indem man einen schmalen Bleistift zwischen das Auge und den leuchtenden Mantel vertical so hält, dass der Mantel eben verdeckt wird. Da das Auge nun nicht mehr geblendet ist, bemerkt man jetzt den äusseren Schleier sehr deutlich. Weit besser sieht man ohne weiteres die schöne lasurblaue Zone, soweit sie die Flammenbasis bildet, indem hier die dem Docht entströmenden Gase in grösserer Schicht vollständige Mischung mit Luft und dadurch Entleuchtung erleiden.

Man kann diese äussere blaue und nichtleuchtende, aber sehr heisse Zone zum Haupttheil der Flamme machen, indem man schon vor dem Anzünden des Gases soviel Luft oder Sauerstoff in dasselbe einführt, dass die Ausscheidung fester Kohletheilchen verhindert wird. Dementsprechend ist der Bunsenbrenner construirt (Fig. 38), der in chemischen Laboratorien das unentbehrliche Hilfsmittel zum Erhitzen und

Glühen geworden ist. In demselben strömt das Gas aus einer (in den Figuren nicht sichtbaren) engen Oeffnung unten am Boden aus der Brennröhre aus und mischt sich hier mit der Luft, welche durch die seitlichen Oeffnungen eintritt. Oben entzündet, brennt das Gas mit nur

Fig. 38.



schwach leuchtender, aber sehr heisser blauer Flamme. Durch Drehung einer entsprechend durchlöchernten Hülse lässt sich der Luftzutritt reguliren, nöthigenfalls ganz abstellen, wodurch die Flamme wieder in eine gewöhnliche leuchtende Gasflamme zurückverwandelt wird. Man kann auch die Luft mit Hilfe eines Gebläses in das Gas einführen und erhält auf diese Weise sehr heisse Gebläseflammen (Fig 39). Die Entleuchtung der Flamme wird zum Theil durch die sofortige Oxydation des Kohlenstoffs bewirkt, zum Theil auch dadurch, dass der indifferente Stickstoff die Gase verdünnt und unter die zum Leuchten nothwendige hohe Temperatur abkühlt. Die letztere Art der Entleuchtung tritt bereits ein, wenn man die Flamme durch indifferente Gase ohne Sauerstoff, z. B. durch Stickstoff oder Kohlendioxyd verdünnt. — Die entleuchtete Flamme des Bunsenbrenners enthält überschüssigen Sauerstoff, und wirkt daher besonders in der Spitze und am Rande oxydirend. Die leuchtende Gasflamme wirkt reducirend durch ihren Kohlenstoffgehalt, welcher manchen Oxyden Sauerstoff entzieht:

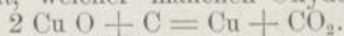


Fig. 39.



Sogenannte umgekehrte Flammen erhält man, falls sich nicht das brennbare Gas im Innern der Flamme befindet, sondern wenn man vielmehr die Luft oder den Sauerstoff in eine Atmosphäre von Wasserstoff oder Leuchtgas einströmen lässt und die gemischte Gasschicht entzündet. Zur Demonstration solcher umgekehrter Flammen, die auch bei den Bunsen'schen Kochlampen Verwendung finden, hat man verschiedene Vorrichtungen erdnen. Eine der einfachsten, welche leicht die Verbrennung von Luft in einer Leuchtgasatmosphäre vorführt, ist die folgende (Fig. 40). Auf einen vertical eingeklammerten Glaszylinder kittet man mit Gyps eine Messingkappe, in deren Mitte sich eine etwa 2 Centimeter weite Oeffnung mit verschiebbarem Deckplättchen aus Messing befindet. Unten versieht man den Cylinder mit einem Korkstopfen, durch dessen eine Durchbohrung das Leuchtgas zuströmt, während durch eine zweite Durchbohrung ein 1—2 Centimeter starkes beiderseits offenes Glasrohr in den Cylinder hineinragt. Nachdem

der geöffnete Cylinder mit Leuchtgas gefüllt ist, schliesst man die Messingkappe und entzündet das unten aus dem offenen Glasrohr in nicht zu starkem Strome entweichende Gas; öffnet man nunmehr das verschiebbare Deckplättchen wieder, so steigt die Flamme in dem Glasrohr sofort in die Höhe und brennt als nichtleuchtende Luftflamme im mit Leuchtgas gefüllten Cylinder weiter fort (Fig. 41).

Fig. 40.

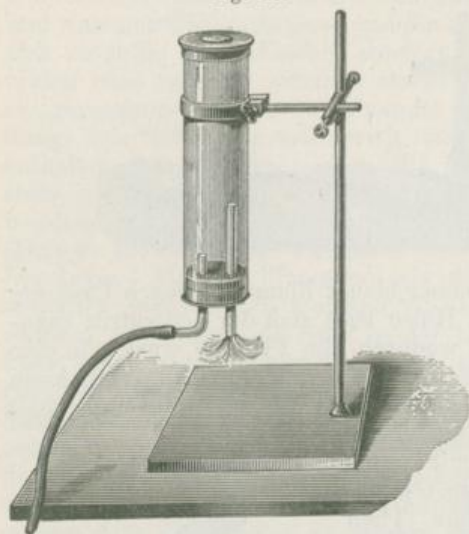
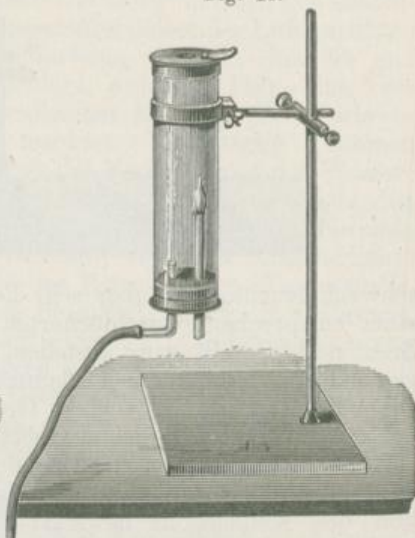


Fig. 41.



Eine ganz ähnliche, aber glänzendere Form der Flammenumkehrung beobachtet man, wenn man durch die obere Oeffnung eines ebensolchen Cylinders, dessen unterer Kork nur eine Durchbohrung für den Leuchtgaszutritt hat, in einem starken eisernen Löffel mit Drahtstiel Sauerstoff abgebende Salze, wie chloresäures Kali oder Strontian, in das Leuchtgas eintaucht, nachdem man das Salz bis zur eintretenden Zersetzung in einer Gasflamme geschmolzen hat. Der sich aus dem chloresäuren Salz entwickelnde Sauerstoff verbrennt mit dem Leuchtgas, und die weiterbrennende Flamme wird durch das Kalium violett, durch das Strontium intensiv roth gefärbt.

Als *Verbrennungswärme* bezeichnet man diejenige Wärmemenge, welche bei der chemischen Verbindung zweier Körper frei wird, nur von der substantiellen Natur und der Masse der sich verbindenden Körper abhängt und von der Zeit, in welcher die Verbrennung vor sich geht, unabhängig ist. Wie bereits Seite 39 auseinander gesetzt wurde, wird diese Grösse in „Calorien“ gemessen. Es entwickeln durch Verbrennung je 1 Gramm Wasserstoffgas 34462 C., Kohlenoxydgas 2403 C., Sumpfgas 13063 C., Aethylen 11858 C., Holzkohle 8080 C., Schwefel 2221 C., Alkohol 6850 C. Für manche Zwecke, besonders der organischen Chemie, pflegt man die Verbrennungswärmen für Gewichtsmengen anzugeben, welche den Moleculargewichten proportional sind.

Die *Verbrennungstemperatur* ist die im Innern eines verbrennenden Gemenges herrschende Temperaturhöhe. In einer Flamme ist dieselbe um so höher, je beträchtlicher die von den verbrennenden Gasgemenge abgegebene Verbrennungswärme ist: hätte z. B. letztere den doppelten Betrag, so würde unter sonst gleichen Umständen die Verbrennungstemperatur auch die doppelte Höhe erreichen. Diese

Verbrennungstemperatur kommt dadurch zu Stande, dass die in der Flamme enthaltenen Producte eine Erwärmung auf den betreffenden Grad erleiden: je mehr Wärme die Gewichtseinheit dieser Producte nun für eine Temperatursteigerung von 1° aufnimmt, je grösser also das von ihnen bei der Erwärmung verschluckte Wärmequantum, ihre „Wärmecapacität“, und auch, je grösser das zu erwärmende Gewicht derselben ist, um so weniger hoch werden sich diese Flammenbestandtheile durch die begrenzte Menge der „Verbrennungswärme“ erhitzen lassen, um so niedriger wird ihre Verbrennungstemperatur (also der Hitzegrad der Flamme) sein. Macht man nun die Voraussetzung, dass die sich vereinigenden Gase in der Flamme die Umsetzung nach ihrer Mischung sofort und vollständig erleiden, so lässt sich die Flammentemperatur nach der Gleichung:

Verbrennungstemperatur = $\frac{\text{freiwerdende Wärmemenge}}{(\text{Gewicht der Producte}) (\text{Wärmecapacität derselben})}$
 berechnen. Man erhält so für eine Wasserstofflampe in reinem Sauerstoffgas eine theoretische Temperatur von ca. 6600° , für die entsprechenden Flammen des Methans 7100° , des Aethylens 8600° , des Kohlenoxyds 7100° . Thatsächlich ist jedoch z. B. die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff bei der hohen Flammentemperatur nur unvollständig, indem schon weit unterhalb der angeführten Hitzegrade, der Wasserdampf in seine Elemente Sauerstoff und Wasserstoff zurückzerlegt oder dissociirt wird: in Folge dessen verläuft an den heissesten Punkten der Flamme die Verbrennung nur zu etwa $\frac{1}{3}$ und wird erst nach aussen, in den kälteren Schichten der Flamme die Bildung des Wassers vollständig. In Folge dieser eigenthümlichen Selbstverzehrung wird in der Flamme die theoretische Verbrennungstemperatur natürlich bei weitem nicht erreicht.

Mit wachsendem Erfolg versucht man neuerdings auch die hohe Verbrennungstemperatur der **Acetylenlampe** metallurgischen Processen und ähnlichen Zwecken dienstbar zu machen. Nach Beobachtungen der „Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt“ können in einem gewöhnlichen Gebläsebrenner mit Acetylen in sehr kurzer Zeit sehr hohe Temperaturen erzielt werden, wenn eben der Luftzutritt so geregelt wird, dass ruffreie Verbrennung stattfindet und das Acetylen gas mit einem Druck von ca. 14–15 cm Wassersäule in den Brenner eintritt. Auch der gewöhnliche Bunsenbrenner, der also ohne Pressluft arbeitet, setzt den gleichen Druck des Acetylen gasses voraus. Das Wesentlichste an den Brennern ist die sehr kleine Oeffnung des Acetylenaustritts und die kleine Ausmündung des Brennerrohrs.

Messungen der wirklich erreichten Verbrennungstemperaturen von Gasgemischen wurden von Bunsen so angestellt, dass die Verbrennung in einem geschlossenen Gefäss stattfand, welches eine durch ein belastetes Ventil bedeckte Oeffnung hatte. Aus dem geringsten Gewicht, welches dem inneren Druck im Augenblick der Vereinigung noch Widerstand leistete, berechnete er die Grösse dieses Drucks und daraus unter Anwendung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes die Verbrennungstemperatur, sowie den Betrag des unverbunden gebliebenen Antheils. Für solche Verpuffungen im verschlossenen Gefäss fand er, dass im richtigen Verhältniss gemischtes Kohlenoxydknallgas ($2 \text{ CO} + \text{O}_2$) sich von 0° auf 3033° C. erhitzt, Wasserstoffknallgas ($2 \text{ H}_2 + \text{O}_2$) auf 2844° , Knallgas aus Kohlenoxyd und atmosphärischer Luft auf 1997° , Knallgas von Wasserstoff und atmosphärischer Luft auf 2024° .

Der Verbrennungspunkt oder die Entzündungstemperatur eines Gasmisches ist die niedrigste Temperatur, bei welcher die Gemengtheile desselben die Fähigkeit erlangen, sich mit einander zu verbinden. (Ueber die Nothwendigkeit einer solchen Entzündung vgl. S. 85.) Entzündet man eine Schicht einer verbindungs-fähigen Bestandtheile enthaltenden Gasmasse, indem man sie auf etwa 600° oder benachbarte Temperaturen erhitzt, so erfolgt in dieser Schicht Verbindung mit Temperaturerhöhung; die Verbindung wird sich durch die angrenzenden Schichten bis zur Verbrennung der ganzen Masse aber nur dann fortsetzen, wenn jene Temperaturerhöhung ausreicht, die benachbarte Schicht bis auf die Entzündungstemperatur zu erwärmen. Ist dieses

Fig. 42.

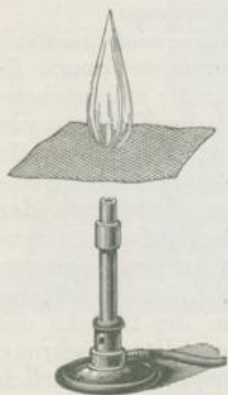


Fig. 43.



nicht der Fall, so erscheint das Gasmisch als nicht entzündlich. Derartige Erscheinungen treten bei Mischung eines vollkommen verbrennlichen Gasmisches mit einem indifferenten, gewöhnlich bei einer ganz scharfen Grenze ein: nach Bunsen ist z. B. ein Gemisch von Knallgas und Kohlendioxyd durch den Inductionsfunken nicht mehr entzündlich, wenn sein Gehalt an dem letzteren 74.2 Proc. beträgt, während eine fast vollständige Verbrennung eintritt, wenn der Kohlendioxydgehalt nur auf 73.8 Proc. sinkt. Eine Flamme lässt sich hiernach

durch Mischen mit einem Ueberschuss indifferenten Gases, in Folge der hierdurch bewirkten Verdünnung und Abkühlung zum Erlöschen bringen. Eine Anzahl bewährter Löschvorrichtungen ist auf ein solches Ersticken der Flammen abgestellt. Das letztere gelingt auch allein durch Abkühlung der Flamme mit Hilfe von Substanzen, welche die Wärme genügend rasch ableiten; senkt man z. B. ein feinmaschiges Drahtnetz von oben in eine Gasflamme bis zur Brenneröffnung, so verlöscht die durch das Metall stark abgekühlte Flamme. In anderer Form sieht man die gleiche Wirkung, wenn man über die Oeffnung eines Brenners, welchem Leuchtgas entströmt, ein ebensolches Drahtnetz hält und nun das Gas über dem Netz entzündet (Fig. 42). Die Flamme brennt dann nur über, nicht aber unter dem Drahtnetz, weil das Metall die sich entwickelnde Wärme zu rasch ableitet, als dass das unten befindliche Gas sich auf seine Entzündungstemperatur erwärmen könnte. Dieser Beobachtung entspricht die Construction der Davy'schen Sicherheitslampe (Fig. 43), deren man sich in Steinkohlengruben zum Schutz gegen die „schlagenden Wetter“ (eine explosive Mischung der Luft mit dem Grubengas) bedient; dieselbe besteht aus einer Oellampe, umgeben von einem cylindrischen Drahtnetz mit ca. 120 Maschen auf den Quadratcentimeter. Zu der Flamme gelangende Explosivgemische entzündeten sich zwar im Lampeninneren, aber die Explosionswärme wird

von dem Drahtnetz aufgenommen, so dass wenigstens im Anfang, solange das Drahtnetz noch nicht stark erhitzt ist, die Erscheinung sich nicht nach aussen fortsetzen kann. Selbstverständlich hat jedoch die Sicherheit einer solchen Lampe ihre Grenzen, so dass ihr Hauptzweck eine rechtzeitige, gefahrlose Warnung des Bergmannes ist, indem derselbe die kleinen Explosionen in der Lampe wahrnimmt.

Dissociationserscheinungen.

Als Dissociation einer chemischen Verbindung bezeichnet man namentlich (nach St. Claire Deville, seit etwa 1857) die Zersetzung derselben durch Wärme, indem letztere den chemischen Anziehungskräften einfach entgegenwirkt (vgl. Stickstoffperoxyd). Dabei wird Wärme von der Verbindung aufgenommen und erweist sich als wesentliche Ursache des Zerfalls dadurch, dass beim Erkalten Wiedervereinigung der getrennten Bestandtheile unter Rückbildung der ursprünglichen Substanz erfolgt. Die Dissociation einer Verbindung hängt indessen nicht nur von der Temperatur, sondern auch von dem Druck ab, unter welchem der Körper gerade steht und lässt sich daher oft auch durch blosse Druckerniedrigung bewerkstelligen. Man kann Dissociationsvorgänge für feste, flüssige und gasförmige Substanzen beobachten; die Spaltungsproducte gehören ebenso bald dem einen, bald dem anderen dieser Zustände an.

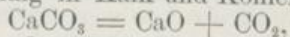
Ein derartiges Verhalten wurde zuerst für zahlreiche Verbindungen des Stickstoffs und Phosphors beobachtet; namentlich zerfallen Ammoniumsalze bei der Verflüchtigung stets in ihre Componenten, z. B. $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$; Chlor- und Bromphosphor geben leicht einen Theil des in ihnen enthaltenen Halogens ab, z. B. $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$. Selbst für sehr beständige Verbindungen, wie Wasser und Kohlendioxyd, tritt bei sehr hohen Hitzegraden eine theilweise Dissociation ein: der Wasserdampf zerfällt in Wasserstoff und Sauerstoff, das Kohlendioxyd in Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Die richtige Auffassung der Dissociationserscheinungen führte zur Erklärung der schon vorher beobachteten, mit Avogadro's Gesetz scheinbar in Widerspruch befindlichen „anormalen Dampfdichten.“ Wenn der Salmiak, NH_4Cl , bei der Vergasung in 2 Moleküle zerfällt, vertheilt sich auch sein Dampf (unter gleichbleibendem Druck) auf das Doppelte des Raumes, den er bei Verflüchtigung ohne Zersetzung einnehmen würde; der Dampf hat daher die Dichte 0.89, statt 1.78 wie er sich aus dem Moleculargewicht $\text{NH}_4\text{Cl} = 53.4$ berechnet. Die Dampfdichte gibt somit ein sicheres Hilfsmittel zur Controlirung einer Dissociation ab, falls alle Producte derselben gasförmig sind: da sie zu klein ausfallen muss, wenn eine Verbindung beim Verdampfen in mehrere Moleküle zerfällt.

Sehr oft beträgt indessen die Dampfdichte nicht die Hälfte des normalen, voraus berechneten Werthes, vielmehr wird eine in der Mitte zwischen diesen beiden liegende Zahl gefunden. Es ist dann bei der Temperatur der Dichtebestimmung nur ein Theil der Moleküle dissociirt, ein anderer dagegen noch unzersetzt. Man gelangt bei weiterer Verfolgung dieses Umstandes zu der Erkenntniss, dass die Dissociation nicht ein unter eng begrenzten Bedingungen, etwa innerhalb eines Thermometergrades erfolgender Zerfall ist: die Zersetzung beginnt vielmehr

jedesmal ganz allmählich bei einer bestimmten Temperatur und unter bestimmtem Druck, schreitet dann immer rascher fort — am schnellsten da, wo etwa die Hälfte der Molecüle sich zersetzt hat — und vollendet sich dann immer langsamer, bis zuletzt alle Molecüle zerlegt sind und die Dampfdichte nunmehr die Hälfte der normalen ist. Mit Hilfe von Dampfdichtemessungen lässt sich für den ganzen Verlauf des Spaltungsprocesses der Dissociationsgrad (das Verhältniss zwischen der Anzahl der zersetzten Molecüle und derjenigen von noch normaler Zusammensetzung) leicht feststellen: bezeichnet man mit d die normale Dichte, mit D die beobachtete anormale Dichte, so berechnet sich die Menge x der zerlegten Substanz aus der Gleichung $x = \frac{d-D}{D}$ (unter der meistens zutreffenden Voraussetzung, dass 1 Molecül in 2 Molecüle ($n = 2$) zerfällt; ganz allgemein ist $x = \frac{d-D}{(n-1)D}$). Dieser nur schrittweise erfolgende Spaltungsvorgang erklärt sich daraus, dass dem Zerfall der Molecüle in ihre Componenten das beständige Wiederzusammentreten der letzteren anfänglich entgegenwirkt, bis bei einer bestimmten Temperatur die Schwingungen aller kleinsten Theilchen so lebhaft werden, dass eine Wiedervereinigung derselben überhaupt nicht mehr erfolgen kann; die Dissociation ist dann vollständig.

Wie von der Temperatur, hängt die Dissociation auch vom Druck ab. Führt man sie in einem geschlossenen Gefäss aus, so schreitet im Falle von stattfindender Gasentwicklung auch bei Gegenwart einer grossen Substanzmenge die Zerlegung nur soweit fort, bis das entwickelte Gas einen gewissen (von der jeweiligen Temperatur abhängigen) Druck ausübt, den man als Dissociationstension bezeichnet. Dergestalt ist es beispielsweise nicht möglich, durch Glühen in einem geschlossenen Gefäss Calciumcarbonat vollständig in Kalk und Kohlendioxyd zu zerlegen



was leicht gelingt, wenn das Kohlendioxyd entweichen kann. Viele zersetzliche Substanzen werden schon dadurch dissociirt, dass man sie in's Vacuum bringt, woraus folgt, dass sie überhaupt erst unter bestimmten Drucken existenzfähig werden; das ist beispielsweise der Fall bei den Verbindungen des Stickoxyds NO mit Eisenoxydulsalzen.

Dissociationsfähig sind überhaupt nur solche Verbindungen, deren Zersetzungsproducte sich bei genügender Abkühlung und unter ausreichendem Druck direct wieder unter Wärmeentwicklung zu vereinigen vermögen (sog. exothermische, d. h. unter Wärmeaustritt entstandene Verbindungen). Nicht immer, wenn ein Körper durch den Einfluss der Wärme zersetzt wird, erfolgt dabei eine wirkliche Dissociation; erhitzt man z. B. chlorsaures Kali, so dass es in Chlorkalium und Sauerstoff zerfällt ($2 \text{ClO}_3\text{K} = 2 \text{ClK} + 3 \text{O}_2$), so wird bei einer gewissen Temperatur von dem geschmolzenen Salze während der Zersetzung eine nicht unbedeutende Wärmemenge entwickelt. Nach dem Erkalten bleiben in diesem Falle die Zersetzungsproducte unter allen Umständen getrennt; die directe Oxydation des Chlorkaliums vermittelt Sauerstoff ist nicht ausführbar. Auch vom äusseren Druck ist die — in der Richtung der stärksten chemischen Verwandtschaftskräfte stattfindende — Zersetzung

des chlorsauren Kalis nicht abhängig, und daher vermag dieses Salz auch unter ausserordentlichen Drucken das zur Gewinnung von flüssigem Sauerstoff nothwendige, bereits sehr stark condensirte Gas zu liefern. Das Verhalten des chlorsauren Kalis beruht darauf, dass es eine endothermische, d. h. aus seinen Spaltungsproducten unter gleichzeitiger Wärmeabsorption entstehende Substanz ist. Dieselbe lässt sich daher auch nur unter Einführung der nöthigen Hilfsenergien in den Bildungsprocess, also auf einem Umwege, oder wie man gewöhnlich sagt „auf indirectem Wege“ darstellen.

*Annäherung der Molecüle unter Lockerung ihrer Componenten
als Vorbedingung chemischer Processe.*

Das einfache Zusammenreiben zweier fester Körper genügt bei gewöhnlicher Temperatur in der Regel nicht, um chemische Wechselwirkung derselben zu veranlassen: dazu bleiben unter diesen Bedingungen die kleinsten Theilchen meist in zu grosser Entfernung. Nach Untersuchungen von Spring (1883) werden jedoch häufig fein pulverisirte feste Körper durch sehr hohe Drucke in so innige moleculare Berührung gebracht, dass sie auf einander einwirken können: unter 6500 Atmosphären vereinigt sich z. B. Schwefelpulver mit den Feilspähnen von Eisen, Kupfer, Blei, Zink und anderen Metallen zu den Sulfiden dieser letzteren. Die gewöhnlichste Vorbedingung chemischer Reaction zwischen zwei Substanzen ist die, dass deren Molecüle durch Schmelzung, Verdampfung oder Lösung von mindestens einer derselben in möglichste Nähe kommen.

Aber auch die vollständigste Mischung zweier Gase oder Flüssigkeiten ist nicht immer ausreichend, eine zwischen denselben mögliche Reaction hervorzurufen. Sauerstoff und Wasserstoff vereinigen sich erst gegen 700° oder beim Durchschlagen des elektrischen Funkens unter heftiger Explosion zu Wasser (S. 28 und 85); ebenso kann man gleiche Volume Chlor Cl_2 und Wasserstoff H_2 im Dunkeln mischen und beliebig lange aufbewahren, ohne dass Umsetzung zu Chlorwasserstoff (s. d.) stattfindet — erst beim Erhitzen oder Belichten erfolgt diese Reaction, dann aber gleichfalls mit grosser Heftigkeit. Neuere Versuche von Raoult Pictet (1892) haben an einer grossen Zahl reactionsfähiger Flüssigkeiten dargethan, dass bei sehr niedriger Temperatur jede chemische Reaction unterbleibt. Bei -80° wirkt Schwefelsäure nicht mehr auf concentrirtes Ammoniak ein, ebenso ist bei dieser Temperatur Natrium indifferent gegen Alkohol u. s. w., so dass unterhalb -125° überhaupt keine chemische Reaction mehr stattfindet.

Eine solche tritt immer erst ein, wenn durch genügend hohe Temperatur, durch Electricität, durch Belichtung und andere Einflüsse eine Dissociation der Molecüle in ihre Componenten oder doch mindestens eine Lockerung der Atombindungen in den Molecülen erfolgt ist, hinreichend um die verschiedenartigen Atome oder Atomcomplexe in einen Zustand grösserer Anziehung zu versetzen, als diejenige ist, welche dann noch zwischen den gleichartigen Atomen besteht. Bei 700° werden z. B. die Anziehungen der H-Atome in H_2 , sowie der O-Atome in O_2

so stark gelockert, dass die Bindung ungleichartiger Atome, unter Bildung von H_2O erfolgen kann.

Als Vorbedingung chemischer Processe erscheint somit einerseits möglichst innige Berührung der Moleculé, andererseits aber auch eine Lockerung der in diesen Moleculén verbundenen Atome.

Allein auch die beständigsten Verbindungen, wie das Wasser, existiren nicht bis zu beliebig hohen Temperaturen, sondern zerfallen schliesslich wieder in ihre Componenten; das Wasser beginnt hiermit oberhalb 2000° , wie dies bereits oben (s. Flammentemperatur S. 111) erörtert wurde. So tritt sehr häufig für bestimmte Temperaturen und Drucke ein Gleichgewichtszustand zwischen der Bildung einer Substanz und dem Rückzerfall derselben in ihre Componenten ein; wie für Gemische von Gasen ist dies auch der Fall bei Flüssigkeiten und bei Lösungen fester Körper. Die Reaction kann dann aber dadurch eine vollständige werden, dass das Product (als Niederschlag, oder durch Entweichen in Dampfform) dem Reaktionsgemisch entzogen wird.

Die oben als exothermische bezeichneten (aus ihren Componenten unter Wärmeaustritt entstandenen) Verbindungen erfordern eine (der Wärmeentwicklung bei ihrer Bildung entgegengesetzte) äussere Energiezufuhr (Erwärmung etc.) um wieder, ganz entsprechend dem Betrage dieser Energiezufuhr, zu zerfallen oder mit anderen Verbindungen zu reagiren. Bei den endothermischen Verbindungen, in denen die Componenten unter gleichzeitiger Energieaufnahme zusammengetreten sind, erfolgt die Zersetzung oft spontan, oder durch einen geringen mechanischen Reiz, und vollzieht sich dann oft mit explosionsartiger Heftigkeit; so verpufft das chlorsaure Kali beim Zusammenreiben mit Schwefel sehr lebhaft; Chlorstickstoff zersetzt sich oft schon bei blosser Berührung unter Explosion. Bei den meisten chemischen Umsetzungen macht sich derart das Bestreben geltend, ein gegebenes System in ein anderes überzuführen, das unter den herrschenden Bedingungen das beständige ist. Diese Umwandlung vollzieht sich daher meist so, dass bei derselben eine grössere Wärmemenge entbunden wird, wie bei anderen Umwandlungen, zu denen das anfänglich gegebene System die erforderlichen Componenten zu liefern im Stande wäre, bei deren Eintritt aber eine kleinere Wärmemenge in Freiheit gesetzt werden würde.

Natürliches oder periodisches System der chemischen Elemente.

Während einer der letztverflossenen Entwicklungsperioden der theoretischen Chemie hat man versucht, allen Elementaratomen neben dem Atomgewicht noch eine zweite unveränderliche Grundeigenschaft beizulegen, die man mit dem Namen der „Werthigkeit“ oder „Valenz“ der einzelnen Atome bezeichnete. Seitdem Dalton das Gesetz der multiplen Proportionen (S. 82) aufgestellt hatte, wusste man, dass sich oft zwei Elemente in mehreren Verhältnissen, bisweilen sogar in sehr vielen mit einander verbinden können. Immerhin ist die Zahl der-