

## Kohlenstoff und Verbindungen desselben.

Die verschiedenen Arten, in welchen der Kohlenstoff vorkommt, wurden als zusammengehörig erkannt, der Kohlenstoff selbst als Bestandtheil vieler Verbindungen nachgewiesen, nachdem man die Zusammensetzung einer seiner Verbindungen, der Kohlensäure, kennen gelernt hatte. Da die Bildung dieser Säure die Reaction abgab, aus welcher man auf die Gegenwart von Kohlenstoff überhaupt schließen lernte, so müssen wir die Entwicklung ihrer Erkenntniß vor Allem betrachten.

Einleitung.

Genauere Angaben über die Kohlensäure findet man nicht vor dem 17. Jahrhundert. Zwar rechnet Plinius unter die *spiritus letales* auch die gasförmigen Ausflüsse an solchen Orten, wo sich aus der Erde Kohlensäure entwickelt, ohne indeß an die Existenz einer besondern Luftart zu denken. Die Effervescenz von milden Alkalien mit Säuren war lange bekannt (vergl. Seite 8 und 25), ohne daß die hier entstehende Luft als eine eigenthümliche betrachtet wurde; ebenso wenig wurde der Erzeugung einer besondern Luftart bei der Verbrennung und der Gährung Beachtung geschenkt. Bei den arabischen Chemikern und bei den ersten Alchemisten des Abendlandes kommt gleichfalls meines Wissens Nichts vor, was für die specielle Geschichte der Kohlensäure Wichtigkeit hätte. Einen Ausgangspunkt, von welchem aus später viel für die Untersuchung dieses Körpers gethan wurde, finden wir zuerst bei Libavius angedeutet: die Beachtung einer eigenthümlichen Substanz in den säuerlichen Mineralwassern. Er nennt in seiner Schrift *de judicio aquarum mineralium* (1597) als die Ursache des sauren Geschmacks der Sauerlinge bald die Bildung einer solchen Säure, welche durch Fäulniß entstehe, bald den Gehalt an mineralischen Säuren;

Kohlensäure.  
Erkenntniß derselben.

Libavius.

Erkenntniß der  
Kohlensäure.

die Säure der erstern Art wird von ihm als ein Spiritus bezeichnet. Er macht auf die große Flüchtigkeit dieses Spiritus aufmerksam, und scheint zu glauben, daß er als begeistendes Princip in dem Wasser enthalten sei, und nicht als ein ponderabler Bestandtheil. — So dürftig ist die Kenntniß der Kohlensäure bis zu dem 17. Jahrhundert.

Van Helmont.

Viel bestimmtere Erfahrungen über diesen Gegenstand zeigte bald darauf van Helmont. Unter den verschiedenen Lustarten, welche er als Spiritus sylvestris oder Gas sylvestre bezeichnete (vgl. Theil I. Seite 121), ist es namentlich das kohlensaure Gas, welches er häufig so nannte und worüber er die meisten Beobachtungen anstellte. Dieses Gas entwickelt sich nach ihm aus kalkigen Substanzen und Alkalien mit Säuren: Acetum dum lapides cancrorum solvit, eructatur spiritus sylvester. Es entwickelt sich aus brennenden Kohlen: Carbo et universaliter corpora, quaecunque immediate non abeunt in aquam, necessario eructant spiritum sylvestrem. Ex LXII libris carbonis querni una libra cineris conflatur. Ergo LXI librae residuae sunt ille spiritus sylvestris. Es entwickelt sich bei der Gährung und findet sich deßhalb in Kellern; es ist die Luft, welche in der Hundsgrotte und an anderen Orten sich als erstickende zeigt; endlich kommt es in den Säuerlingen (von Spaa) vor: Spadanae spiritus acidi, ex embryonato sulphure enati, bullas atque sylvestre gas excitant, ac tandem se vasi effigunt. Van Helmont wußte von dieser Lustart, daß sie auf Thiere erstickend und auf die Flamme verlöschend wirkt.

Fr. Hoffmann.

Die chemische Kenntniß der Kohlensäure wurde in der nächsten Zeit nach van Helmont nur wenig erweitert. Wren's und J. Bernoulli's Versuche, deren ich schon Seite 180 f. erwähnt habe, zeigten zwar, daß sich aus gährenden Flüssigkeiten und aus milden Alkalien und Kreide durch Säuren ein luftförmiger Körper entwickeln läßt, ohne jedoch die chemischen Eigenschaften desselben näher zu bestimmen. Genauere Angaben machte Fr. Hoffmann über die Eigenschaften der in Mineralwässern vorkommenden Kohlensäure, in mehreren seiner kleinen Abhandlungen über einzelne Gesundbrunnen; diese Lustart heißt bei ihm (vgl. unten die verschiedenen Benennungen) am häufigsten Principium spirituosum oder Spiritus mineralis. Sie entwickelt sich aus dem Mineralwasser in Blasen, und zwar manchmal so heftig, daß sie die Gefäße, worin jenes eingeschlossen ist, zersprengt: Sunt hae bullulae nihil aliud, quam subtilissima illa aetherea sub-

stantia, aquae poros incolens. — Idem quoque spirituosus elasticus aether in causa est, cur vitra vel lagenae angustioris orificii, acidulis penitus repletae, si arctius obturentur, saepius diffringi soleant. Hoffmann hält diese Luftart für eine schwache Säure, weil sie blaue Pflanzenfarben röthet (rationem hujus phaenomeni si inquirimus, procul dubio haec suggerenda erit, quod spiritus mineralis indolis fuerit acidiusculae), und weiß, daß sie das Eisen in den Stahlwassern aufgelöst enthält, welches Metall bei dem Entweichen jener flüchtigen Säure niederfällt (exhalante spirituosio elemento, ad ima defertur levissimus et tenuissimus croceus pulvis. Generosum enim illud principium, quum scobem illam martialem compedibus suis intra aquarum nexum detineat, discessu suo, ut aquae vehiculum haec deserat, efficit).

Erkenntnis der  
Kohlensäure.  
Fr. Hoffmann.

Hales (vgl. Seite 182) erhielt in mehreren seiner Versuche Kohlensäure, ohne diese jedoch von der gemeinen Luft zu unterscheiden. Er bemerkte, daß das Wasser der Sauerbrunnen viel mehr Luft in sich enthalte, als gewöhnliches Wasser, und glaubte, jene verdanken diesem größern Gehalt an Luft ihren eigenthümlichen Geschmack. Auch Boerhave unterschied 1732 das Gas sylvestre von der gemeinen Luft nur nach der erstickenden Wirkung des erstern. Ebenso verwechselte beide der Franzose Venel (später Professor in Montpellier), welche 1750 zwei Abhandlungen über die Säuerlinge vor der Pariser Akademie las. Er behauptete gegen Hoffmann, in den Sauerbrunnen sei Nichts, was den Namen einer Säure verdiene; ihre ausgezeichneten Eigenschaften erhalten sie nach ihm nur durch ihren großen Gehalt an Luft, und diese hielt Venel für identisch mit der atmosphärischen. Nicht in der Absicht, eine besondere Art von Luft mit Wasser zu verbinden, sondern nur der bequemern Operation wegen, schlug Venel vor, Wasser in der Art mit Luft zu sättigen und künstliche Säuerlinge zu bereiten, daß man gleiche Theile Soda und Salzsäure in einem sogleich zu verschließenden Gefäße mit Wasser zusammenbringe.

Die Ansichten, welche Venel hier entwickelt hatte, fanden in verschiedener Art Widerspruch; Einige behaupteten, der Geschmack der Säuerlinge komme nicht von der darin enthaltenen Luft; Andere, dies sei zwar der Fall, aber diese Luft sei von der gemeinen Luft verschieden. Zu den Ersteren gehörte Demachy, welcher in seinen Anmerkungen (1757) zu Juncker's Conspectus Chemiae meinte, es sei eine falsche Hypothese, als Ursache eines Geschmacks einen Körper zu betrachten, der vollkommen geschmack-

Erkenntnis der  
Kohlensäure.

Black.

los sei; niemals könne die alleinige Beimischung von Luft einen Körper sauer schmeckend machen. Gründlichere Kenntnisse über den eigentlichen Bestandtheil der Sauerbrunnen, obgleich sie nicht ursprünglich in dieser Richtung gehalten waren, verbreiteten Black's Arbeiten über die Kohlensäure (1757). Wie er dieses Gas als einen Bestandtheil der milden Alkalien erkannte, haben wir schon in der Geschichte der Ansichten über die Kausticität (Seite 32 ff. dies. Theils) betrachtet. Black zeigte, daß diese Luftart von der gemeinen Luft, was chemische Eigenschaften und Wirkungen auf Athmen und Verbrennung angeht, verschieden ist; daß dieselbe Luftart, welche er aus kohlenfauren Alkalien durch Säuren entbinden konnte, sich auch bei der Gährung, bei der Verbrennung von Kohlen und bei dem Athmen bildet. Als das hauptsächlichste Kennzeichen dieser Luftart betrachtete Black ihr Vermögen, mit Alkalien und mit Kalk Verbindungen einzugehen, und namentlich den letztern aus dem Kalkwasser niederzuschlagen (die Bildung von Kohlensäure bei dem Athmen bewies er z. B., indem er die Luft durch ein Glasrohr ausathmete, welches in Kalkwasser tauchte, wo ein Niederschlag entstand); von diesem Vermögen, an Alkalien sich binden zu lassen, nannte Black diese Luftart gebundene Luft, fixe Luft; er sprach überdies noch aus, daß sie die Alkalien bis zu einem gewissen Grade neutralisirt, also in einiger Hinsicht die Eigenschaften einer Säure hat.

Diese Untersuchung Black's, der Grundstein unserer Kenntnisse über die Kohlensäure, wurde nun rasch vervollständigt. Daß einige Chemiker, welche Black's Ansichten über die Kausticität theilten, doch die fixe Luft für nicht wesentlich von der atmosphärischen verschieden hielten, habe ich bereits (Seite 184) erwähnt. Unter Denjenigen, welche zunächst zur Anerkennung der fixen Luft als eines eigenthümlichen Körpers hinwirkten, ist Macbride \*) hervorzuheben, dessen Experimental Essays über diesen Gegenstand 1764 erschienen. Er untersuchte genauer die Bildung der fixen Luft bei der Gährung oder Fäulniß vegetabilischer und thierischer Substanzen; er wies nach,

\*) David Macbride, geboren 1726, starb als berühmter Wundarzt zu Dublin 1778. Seine Experimental Essays on the following subjects: 1) On the fermentation of alimentary mixtures; 2) On the nature and properties of fixed air; 3) On the respective powers and manner of acting of the different kinds of antiseptics; 4) On the scurvy, with a proposal for trying new methods to prevent or cure the same at sea; 5) On the dissolvent power of quick-lime (1764) wurden 1766 in das Französische und 1770 in das Deutsche übersezt.

daß im frischgelassenen Blute Kohlensäure befindlich ist. Indem er die Fäulniß als auf einer Entwicklung von fixer Luft beruhend betrachtete, erklärte er die zerstörende Wirkung des Aetzalks auf thierische Körper, weil dieser durch seine Verwandtschaft zur fixen Luft ihre Bildung, also Fäulniß, in hohem Grade befördere. Daß die fixe Luft im Gegentheil fäulnißwidrig wirkt, erkannte er zuerst. Vollständiger als Black, welcher schon aus dem allmäligen Mildwerden des gebrannten Kalks an der Luft auf einen Gehalt der Atmosphäre an fixer Luft geschlossen hatte, bewies Macbride auch diese Wahrheit, auf Versuche mit Kalk und mit ägenden Alkalien gestützt.

Erkenntniß der Kohlensäure.

Auf Macbride folgte Cavendish (1766), dessen Versuche über diesen Gegenstand schon im I. Theile, Seite 232, Besprechung fanden. Was man bisher über die fixe Luft erkannt hatte, diente jetzt auch zur besseren Einsicht in die Bestandtheile der Mineralwasser. Cavendish bewies 1767, daß die fixe Luft zwar Kalk und Bittererde aus ihrer Auflösung in Wasser fällt, in größerer Menge vorhanden aber diesen Niederschlag wieder auflöst; er erklärte so, wie sich diese Erden in natürlich vorkommenden Wassern vorfinden können, und weshalb sie sich bei dem Kochen niederschlagen. Der Engländer Lane zeigte 1769 (was schon Fr. Hoffmann geglaubt hatte), daß die fixe Luft in den Stahlwassern das Auflösungsmittel des Eisens ist, und er fand, daß das mit solcher Luft gesättigte Wasser auch das Zink auflöst.

Cavendish.

Eine vollständigere Geschichte der fixen Luft gab nun (1774) Bergman. Er nannte diesen Körper von seinem Vorkommen in der Luft acidum aëreum, Luftsäure. Er wies nach, daß in der Atmosphäre keine Schwefelsäure enthalten ist (was Stahl [vergl. Seite 196] behauptet hatte); reines Alkali, welches vier Jahre lang der Luft ausgesetzt gewesen war, hatte keine Spur von Schwefelsäure aufgenommen. Er bewies überzeugend, daß das in den milden Alkalien enthaltene Gas eine Säure ist; er wiederholte die Versuche über die Auflösungskraft, welche dieses Gas in Wasser gelöst auf Eisen, Zink, Mangan, kohlensauren Kalk und kohlensaure Bittererde ausübt. Er schrieb dem Gehalte an diesem Gase den erfrischenden Geschmack der Sauerbrunnen zu. Er führte den Beweis, daß dieses Gas in der Atmosphäre vorhanden ist, durch die Beobachtungen, daß die ägenden Alkalien und gebrannter Kalk an der Luft milde werden, daß Kiesel Erde, in Kali aufgelöst, sich an der Luft allmählig abscheidet, daß hier, mit einem Worte, dieselben Wirkungen langsam eintreten, welche man durch

Bergman.

Erkenntniß der  
Kohlensäure.

Zuleiten von vielem kohlenfauren Gase schneller hervorbringen kann; er rechtfertigte so die Bezeichnung Luftsäure, womit er jenes Gas belegte. Er untersuchte die Ursache des Kohlensäuregehaltes der Atmosphäre, und glaubte sie hauptsächlich in dem Athmungsproceß zu finden.

Auch Priestley beschäftigte sich zu jener Zeit (von 1767 an) mit der Untersuchung der Kohlensäure; seine Versuche gingen im Anfange hauptsächlich darauf, die beste Methode zur Sättigung des Wassers mit diesem Gase aufzufinden; was er später darüber äußerte, findet seinen Platz besser bei der unten folgenden Betrachtung der Ansichten über die Constitution der Kohlensäure. — Lavoisier's Untersuchung über diesen Körper in seinen *Opuscules physiques et chimiques* (1774) diente zur Bestätigung der Black'schen Lehre.

Das Vorstehende zeigt, wie die Kohlensäure als ein eigenthümlicher Körper erkannt wurde. Bis zu 1823 kannte man sie nur im gasförmigen Zustande; in diesem Jahre condensirte sie Faraday zu einer Flüssigkeit, zu einem festen Körper Thilorier 1835.

Benennungen.

Ehe ich über die theoretischen Ansichten über die Constitution der Kohlensäure berichte, will ich noch die verschiedenen Benennungen derselben hier zusammenstellen. Außer den Namen *Spiritus sylvestris* oder *Gas sylvestre* heißt das kohlenfaure Gas bei van Helmont manchmal auch *Gas carbonum, vinorum, uvarum, musti* u. s. w. Bei Fr. Hoffmann heißt es *Principium spirituosum* und *Spiritus mineralis*, seltener *Spiritus sulphureus, aethereus* oder *elasticus*. Die Benennungen als fixe Luft durch Black, und als Luftsäure durch Bergman wurden schon oben angeführt. Unter den vielen anderen Namen, welche um 1780 für dieses Gas vorgeschlagen wurden, hebe ich hier noch folgende hervor. Von dem Ursprunge desselben nannte es der Engländer Keir in seinem *Treatise on the various Kinds of Gases* (1777) *Calcareous Gas*, Kalkgas, der Franzose Bucquet (1773) *acide crayeux*, Kreidesäure. Für diese letztere Benennung erklärte sich auch Lavoisier in seiner Abhandlung über das Athmen der Thiere (1777). Sehr oft findet man diese Luftart aber auch als mephitische bezeichnet, und die Unbestimmtheit dieses Namens macht eine genauere Besprechung nothwendig. Mephitis hieß bei den Römern jede schädliche und erstickende Ausdünstung aus der Erde. Daher wurden die (Kohlensäure enthaltenden) Ausdünstungen in der Nähe der Vulcane Mofetten genannt; Lavoisier wandte diese Benennung auch auf das Stickgas

an (vergl. Seite 205). Es trat jetzt eine große Verwirrung in der Bedeutung des Namens: »mephitische Luft« ein; Einige bezeichneten damit das Stickgas, mehrere noch das Kohlensäuregas, welches namentlich Guyton de Morveau (1782) als *acide mephitique* benannte. Morveau schlug vor, alle kohlensaure Salze gemeinsam Mephites zu nennen, und z. B. das Mephite de potasse von dem Mephite d'ammoniaque zu unterscheiden. Bei anderen Schriftstellern, namentlich mehreren Deutschen um 1780, bedeutet hingegen Mephitis jede unathembare Luftart, und da wird das kohlensaure Gas als *Mephitis vinosa* von dem Wasserstoffgas als *Mephitis inflammabilis* unterschieden. Der vielfachen Verwechslungen, die hieraus, namentlich für das Stickgas und die Kohlensäure, hervorgingen, habe ich schon Seite 215 f. erwähnt. Ihnen wurde vorgebeugt, als Lavoisier in seiner Abhandlung über die Entstehung der Luft, welche man bisher als fixe Luft oder Kreidensäure benannt habe (in den Pariser Memoiren für 1781 publicirt, aber erst nach der Entdeckung der Bestandtheile des Wassers, nach 1783, ausgearbeitet), den Namen *acide carbonique* oder Kohlensäure vorschlug, welcher später in die antiphlogistische Nomenclatur aufgenommen wurde.

Die Kohlensäure scheint man zuerst für etwas Schwefliges gehalten zu haben, wie man denn früher jede unbekannte Säure auf die Schwefelsäure zu beziehen suchte. Darauf deutet hin des van Helmont oben (Seite 280) angeführter Ausspruch, daß das Gas der Mineralwasser dem Schwefel seinen Ursprung verdanke; darauf deutet hin Fr. Hoffmann's Benennung der Kohlensäure als *Spiritus sulphureus*. Stahl meinte, der eigenthümliche Bestandtheil der Sauerlinge sei keine Schwefelsäure, ließ aber die Natur desselben unbestimmt, und rechnete ihn im Allgemeinen den Mineralsalzen zu; in seinem Specimen Becherianum (1702) sagt er: *Accenseri salibus mineralibus summo jure debet sal illud, quod acidulis multum favet, compositae potius quam nude acido sulphureae seu vitriolicae indolis*. Oben schon sahen wir (Seite 281), wie später dieses Gas als von der gemeinen Luft nicht wesentlich verschieden betrachtet wurde. Ansichten über seine Constitution wurden erst wieder seit 1770 etwa geäußert; Black und Cavendish hatten sich bei ihren Arbeiten (1755 und 1766) hierüber nicht ausgesprochen. Wenig Beachtung verdient die Meinung, welche Sage 1773 geltend zu machen suchte, daß die Kohlensäure Salzsäure sei, die durch Phlogistisirung Luftgestalt erhalten habe, und daß hierauf die sauren Eigenschaften jenes Körpers beruhen; nach ihm könnte

Benennungen der  
Kohlensäure.

Ansichten über ihre  
Constitution.

Constitution der  
Kohlensäure.

man Salzsäure in Kohlensäure umändern, wenn man die erstere durch Destillation über Sand, der mit Del getränkt sei, phlogistisirte.

Lavoisier's Ent-  
deckung ihrer Be-  
standtheile.

Gleich nach der Entdeckung des Sauerstoffs sprach Lavoisier die Ansicht über die Natur der Kohlensäure aus, welche noch als richtig anerkannt ist. In seinem (um Ostern 1775 der Akademie vorgelesenen) Mémoire sur la nature du principe, qui se combine avec les métaux pendant leur calcination beschreibt er, wie Quecksilberoxyd für sich erhitzt Sauerstoffgas entwickelt, mit Kohle erhitzt hingegen Kohlensäuregas. Er bemerkt am Ende seiner Abhandlung, aus diesem Versuche gehe hervor, daß das kohlenfaure Gas das Resultat der Verbindung von Kohle mit dem zum Athmen tauglichen Theil der Atmosphäre sei. Diese Behauptung wiederholte er in seiner Abhandlung über den Pyrophor (1777). In der Abhandlung über die Wärme, welche von Lavoisier und Laplace gemeinschaftlich 1783 der Akademie vorgelegt wurde (sie steht in den Memoiren derselben für 1780), wird das quantitative Verhältniß der Bestandtheile der Kohlensäure zuerst angegeben, jedoch undeutlich. 1 Gewichtstheil Kohle soll 3,3167 Sauerstoff bei dem Verbrennen verzehren, und 3,6715 Kohlensäure bilden (es ist nicht angegeben, wohin der übrige Kohlenstoff komme); 10 Gewichtstheile Kohlensäuregas enthalten 9 Theile Sauerstoff und 1 Theil eines Elements, welches die Kohle liefere; doch sei dieses nur eine ungefähre Bestimmung. In der Abhandlung über die Zerlegung des Wassers (im Herbst 1783 der Akademie vorgelesen, in den Memoiren für 1781 gedruckt) beschreibt Lavoisier einen Versuch, wo er eine bestimmte Menge von Kohle durch Erhitzen mit Mennige verbrannte; er folgerte daraus, die Zusammensetzung der Kohlensäure sei 72,1 Sauerstoff auf 27,9 Kohle (richtig 72,7 auf 27,3). In einer spätern Abhandlung über die Kohlensäure, welche in demselben Jahrgange der Memoiren publicirt wurde, gaben die Versuche für das Verhältniß ihrer Bestandtheile 23,5 bis 28,9 Kohlenstoff auf 76,5 bis 71,1 Sauerstoff; Lavoisier nahm das Verhältniß 28 zu 72 als das annähernd richtigste. Dieses letztere Verhältniß legte auch Lavoisier seinen Berechnungen zu Grunde, um bei der Verbrennung organischer Substanzen aus der gebildeten Menge Kohlensäure auf den Kohlenstoffgehalt zu schließen (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1784). Dasselbe Verhältniß wird in den ersten Lehrbüchern der antiphlogistischen Chemie angegeben; das Atomgewicht der Kohle = 5 gesetzt, würde das des Sauerstoffs hiernach = 6,5 sein, und dieses Verhältniß der Atomgewichte beider Substanzen

stellte Dalton in seiner ersten Tafel der Atomgewichte (vgl. Theil II. Seite 371) auf. Constitution der Kohlensäure.

Wie die Annahme des Atomgewichts der Kohle nachher noch verändert wurde, geht aus den im II. Theile, Seite 371 — 384, mitgetheilten Atomgewichtstabellen hervor. So interessant diese Bestimmung in der letztern Zeit geworden ist, so ist doch hier nicht auf eine Herzáhlung aller einzelnen Versuche, dieses Atomgewicht festzusetzen, einzugehen. Lavoisier's Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Kohlensäure kam überdies der jetzt als richtig erkannten bereits sehr nahe.

Was die Volumverhältnisse bei der Bildung der Kohlensäure betrifft, so war Lavoisier's Bestimmung weniger genau. Schon bei seinen Versuchen über die Verbrennung des Diamants (1776) gab er an, die Luft verliere an Umfang, wenn sie durch Entzündung des Diamants in ihr in Kohlensäure umgeändert werde; in seiner spätern Abhandlung über die Kohlensäure bestimmte er diese Volumsveränderung dahin, daß aus 114 Volumtheilen Sauerstoffgas 109 Volumtheile Kohlensäure werden.

Die Ansichten der Phlogistiker über die Zusammensetzung der Kohlensäure waren denen Lavoisier's nicht ganz so entgegengesetzt, als es sonst der Fall zu sein pflegte; doch weichen auch hier ihre Ansichten unter sich bedeutend ab. Ich erwähne nur kurz der Behauptungen, daß die Kohlensäure eigentlich nur eine abgeänderte andere, schon länger bekannte, Säure sei. Sage hatte 1773 gemeint (Seite 285), sie sei phlogistifirte Salzsäure; Priestley stellte 1774 die Ansicht auf, sie sei eine Modification der Schwefel- oder Salpetersäure, je nachdem man die eine oder die andere Säure zu ihrer Entwicklung angewandt habe; und noch 1787 glaubten Deimann und Paets van Troostwyk, die Kohlensäure bestehe immer aus der zu ihrer Entwicklung angewandten Säure und Phlogiston; in der aus Kreide durch Glühen erhaltenen aber wollten sie Salpetersäure nachgewiesen haben. — Viel verbreiteter war die Ansicht, die Kohlensäure bestehe aus Sauerstoff und Phlogiston; nur weigerte man sich, unter diesem Phlogiston speciell den gewöhnlichen Kohlenstoff zu verstehen. Diese Ansicht gründete sich darauf, daß bei der Phlogistifirung der Luft (bei dem Verbrennen kohlenstoffhaltiger Substanzen in ihr) der Sauerstoff verschwindet und fixe Luft mit Stickgas übrig bleibt. Macquer, später auch Priestley und viele Andere waren der Meinung, Kohlensäure und Stickstoff seien Verbindungen von Phlogiston mit Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen. Priestley meinte Ansichten der letzten Phlogistiker.

Ansichten der  
 Lehren  
 Phlogistiker  
 über die Constitu-  
 tion der Kohlen-  
 säure.

nun, die Kohlen Säure sei ein Mittel Ding zwischen Sauerstoff und Stickstoff; Macquer hingegen hielt den Stickstoff für das Mittel Ding zwischen Kohlen Säure und Sauerstoff. Scheele stimmte hiermit insoweit überein, als der Stickstoff mit der Kohlen Säure die Eigenschaft theile, ein Licht auszulöschen, und mit Sauerstoff die, Kalkwasser nicht zu trüben; aber während Macquer annahm, Sauerstoff enthalte kein Phlogiston, Stickstoff mehr, und Kohlen Säure am meisten, glaubte Scheele, in der Kohlen Säure sei kein Phlogiston, aber wohl in dem Sauerstoff. — Hauptsächlich wurde die Ansicht, Kohlen Säure sei phlogistisirter Sauerstoff, durch Kirwan seit 1780 geltend gemacht: Kohlen Säure bilde sich, wenn man ein Metall verkalke, d. h. seines Phlogistons beraube, und bleibe mit dem Metallkalke vereinigt; ebenso sei Kohlen Säure in allen Säuren enthalten; sie sei zusammengesetzt aus 14,7 Phlogiston auf 85,3 Sauerstoff. Kirwan's Ansichten, deren ausführliche Entwicklung hier zu weit führen würde, wurde vertheidigt von Priestley in einigen seiner späteren Schriften, von Fontana, Volta, Watt, Westrumb und vielen Andern; bestritten von Scheele, Cavendish, Gren und Mehreren. Alle diese widersprechenden Meinungen, deren Zahl sich leicht durch Berücksichtigung weniger ausgezeichneten Chemiker der damaligen Zeit vermehren ließe, verschwanden endlich vor der Anerkennung der wahren Zusammensetzung der Kohlen Säure, wie diese schon Lavoisier angegeben hatte, und diese Anerkennung erfolgte hauptsächlich, nachdem man die Kohlen Säure zerlegen, den Kohlenstoff aus ihr isolirt darstellen konnte. Dies wurde zuerst durch Smithson Tennant bewirkt, welcher 1791 die Analyse ausführte, indem er Phosphordämpfe über glühenden kohlen sauren Kalk leitete.

Kohlenstoff.

Aus der Bildung von Kohlen Säure wurde nun erkannt, welche Substanzen Kohlenstoff enthalten, und was als reiner Kohlenstoff zu betrachten sei. Wir wollen hier einige Angaben über die Erkenntniß der organischen Kohle, des Graphits und des Diamants zusammenstellen.

Organische Kohle.  
 Zusammensetzung.

Die organische Kohle zog früher die Aufmerksamkeit der Chemiker hauptsächlich dadurch auf sich, daß sie sich für sie als ein vollkommen unauflöslicher Körper erwies. Zu den wunderbaren Eigenschaften des allgemeinen Auflösungsmittels, des Alkabels, wurde daher auch gerechnet, daß es selbst Kohlen auflösen solle (vgl. Seite 242 f. des II. Theils). In der phlogistischen Theorie erlangte die Kohle viele Wichtigkeit, weil man sie als den an Phlogiston

reichsten Körper betrachtete. — Bei seinen Versuchen über die Bildung der Kohlen säure (1784) bemerkte Lavoisier, daß gewöhnliche Kohle bei dem Verbrennen außer dieser Säure auch Wasser giebt; er schloß hieraus auf den Wasserstoffgehalt der organischen Kohle, welcher sich manchmal bis auf  $\frac{1}{8}$  ihres ganzen Gewichts belaufen könne; doch glaubte er, daß man den Wasserstoff durch starkes Calciniren ganz austreiben könne. Kirwan zeigte hingegen 1785, daß selbst Kohle, welche sehr lange bei Rothglühhitze calcinirt worden sei, bei dem Erhitzen mit Schwefel Schwefelwasserstoff ausbe, was Berthollet 1802 bestätigte; auch Cruikshank fand 1801, daß noch so stark calcinirte Kohle bei dem Erhitzen mit einem Metalloxyd etwas Wasser erzeugte. So wurde der Wasserstoffgehalt der organischen Kohle erwiesen und später noch mehrfach bestätigt. — Daß die thierische Kohle gewöhnlich Stickstoff enthält, ihn aber bei starkem Glühen vollständig verliert, zeigte Bussy 1822. — Früher hatte Guyton de Morveau (1799) die organische Kohle und den Graphit als Kohlenstoffoxyde betrachtet, und nur den Diamant als reinen Kohlenstoff.

Zusammensetzung  
der Kohle.

Fontana entdeckte 1777, daß die Kohle, wenn sie frischgeglüht unter Quecksilber erkaltet wird, das Vermögen hat, jede Luftart zu absorbiren. Gleichzeitig bemerkte Scheele diese Wirkung der frischgeglühten Kohle auf atmosphärische Luft. Fontana's Versuche wurden durch Priestley und Andere bestätigt; der Graf von Morozzo wies 1783 nach, daß die Absorption verschieden groß sei, je nach der verschiedenen Natur der Gasarten und der angewandten Kohle selbst. Genauere Versuche darüber machte Th. v. Saussure 1812 bekannt.

Absorptionsvermögen.

Die reinigende Wirkung, welche Holzkohle auf schmutzige Flüssigkeiten ausübt, entdeckte Lomik in Petersburg 1785; auf die kräftigere Wirkung der thierischen Kohle machte Figuier 1810 aufmerksam.

Daß der Graphit im Wesentlichen Kohlenstoff ist, wurde 1779 erkannt. — Unmöglich ist es, zu entscheiden, ob die Alten mit einer der Benennungen, welche bei ihnen für metallisch aussehende abfärbende Substanzen gebraucht sind (plumbago, molybdaena, molybdoides u. a.), das Reißblei oder den Graphit besonders bezeichnet haben, oder ob er ihnen nur bekannt war (auf diese Namen werde ich bei der Geschichte des Molybdäns zurückkommen). Die ersten zuverlässigen Angaben über die Bekanntheit mit diesem Mineral leiten sich aus den Schriftstellern ab, welche unzweideutig der Bleistifte erwähnen. Zuerst thut dieses Conrad Gesner, wel-

Graphit.

Graphit.

cher in seinem Buche *de rerum fossilium figuris* (1565) einen solchen Bleistift abbilden ließ, und dazu bemerkt: *Stylus inferius depictus ad scribendum factus est, plumbi cujusdam (factitii puto, quod aliquos stimmi Anglicum vocare audio) genere, in mucronem derasi, in manubrium ligneum inserti.* Ausführlicher beschreibt das Reißbley *Casalpinius* in seiner Schrift *de metallicis* (1596): *Puto molybdoidem esse lapidem quendam in nigro splendentem colore plumbeo, tactu adeo lubrico, ut perunctus videatur, manusque tangentium inficit, colore cinereo, non sine aliquo splendore plumbeo.*

Seit jener Zeit ist das Reißbley bekannt, allein seine chemische Natur wurde erst viel später entdeckt. Man hielt es für eine dem Talk verwandte Substanz, wegen der Ähnlichkeit, die es mit diesem in der Weichheit und bei dem Anföhlen, auch hinsichtlich der Feuerbeständigkeit, hat; es verglich es damit schon der Italiener *Imperato* 1599, und noch *Wallerius* ordnete das Reißbley um 1760 dem Talk zu. Allgemein war aber auch die Ansicht verbreitet, der erstere Körper enthalte Blei; darauf deuten hin die Namen *Plumbago* und Reißbley, welcher letztere aus der italienischen Bezeichnung *grafio piombino* entstanden zu sein scheint, die schon im 16. Jahrhundert, in *Imperato's Historia naturale* (1599), vorkommt; ebenso wie die zwei letzteren Benennungen auf den Gebrauch des Minerals hindeuten, thut dies auch das Wort *Graphit* (*γράφω*, ich schreibe).

*Pott* suchte 1740 zu zeigen, daß das Wasserbley oder *Plumbago* kein Blei enthalte; aber seine Untersuchung ist der Art, daß sich kaum mit Sicherheit angeben läßt, ob er *Graphit* oder *Schwefelmolybdän* (welche beiden Substanzen damals stets noch verwechselt wurden) vor sich gehabt hat. Die Confusion in dieser Beziehung dauerte fort, bis *Scheele* die wahre Constitution des *Schwefelmolybdäns* und des *Graphits* kennen lehrte. Von dem letztern zeigte er 1779, daß er bei dem Verbrennen mit *Salpeter* sich fast ganz in *Kohlensäure* verwandle, und daß er, mit *Arseniksäure* erhitzt, diese unter Entwicklung von *Kohlensäure* zu *arseniger Säure* mache; er schloß, der *Graphit* sei eine Art mineralischer Kohle, welche viele fixe Luft (*Kohlensäure*) und *Phlogiston* enthalte. Das *Eisen*, welches er gleichfalls in dem *Graphit* wahrgenommen hatte, erklärte er für einen unwesentlichen Bestandtheil desselben; endlich schloß er noch, auch in dem *Guß Eisen* sei *Graphit* enthalten.

Diamant.

Um diese Zeit war auch schon der *Diamant* als reiner *Kohlenstoff* erkannt. — Seit den ältesten Zeiten als kostbarkeit geschätzt, war der *Dia-*

mant zugleich auch als eins der unvergänglichen Dinge betrachtet worden, zu welcher Ansicht vorzüglich seine große Härte Anlaß gegeben hatte. Ueber seine chemische Beschaffenheit wird lange nichts Bestimmtes ausgesprochen; bis zu 1770 etwa scheint man ihn den kieseligen Körpern beigezählt und als eine reinere und härtere Art von Bergkrystall betrachtet zu haben. Bergman bewies bald darauf (1777), durch die Untersuchung, wie sich der Diamant vor dem Löthrohr zu Flüssen verhält, daß Kieselerde nicht in ihm enthalten sein könne, und nahm eine besondere Erde, die terra nobilis oder Edererde, als seinen hauptsächlichsten Bestandtheil an; als aber fast gleichzeitig die Verbrennbarkeit des Diamants außer Zweifel gesetzt wurde, so ordnete ihn Bergman (in seiner Sciagraphia 1782) den Erdbarzen zu.

Die Verbrennlichkeit des Diamants war schon früher erkannt worden, ohne daß sich jedoch die Chemiker viel darum bekümmert hätten. Kunckel zwar sagte noch bestimmt aus, der Diamant sei im Feuer unveränderlich, wie er aus den Versuchen wisse, die durch Herzog Friedrich von Holstein veranlaßt worden seien, wo Kunckel's Vater Diamanten beinahe dreißig Wochen in seinem Goldofen erhitzt habe. Doch vermuthete schon Newton aus dem großen Refractionsvermögen des Diamants, er möge verbrennlich sein, und die Versuche, welche auf Veranlassung des Großherzogs Cosmus III. von Toscana zu Florenz durch Averami und Targioni 1694 und 1695 angestellt wurden, zeigten, daß der Diamant in dem Focus eines starken Brennglases völlig verschwindet. Einer der Nachfolger jenes Fürsten, der nachherige deutsche Kaiser Franz I., ließ 1751 diese Versuche in der Art wiederholen, daß für ungefähr 6000 Gulden Diamanten und Rubine während 24 Stunden in heftigem Feuer gehalten wurden; die Diamanten verschwanden hierbei vollständig, die Rubine erlitten keine Veränderung. Diese letzteren Versuche sollen dadurch veranlaßt worden sein, daß Kaiser Franz von einem Unbekannten eine Vorschrift zum Zusammenschmelzen der Diamanten erhalten hatte, welche man prüfen wollte.

Nun fingen auch die Naturforscher an, mit dieser Erscheinung sich zu beschäftigen. D'Arcet beschrieb 1766 in seinem Mémoire sur l'action d'un feu égal, violent — sur un grand nombre de terres, de pierres etc. Versuche, in welchen er Diamanten durch das Feuer eines Porzellanofens verflüchtigt hatte; die Verflüchtigung fand Statt, wenn der Diamant in ganz verschlossenen oder wenn er in durchlöcherten Porzellantiegeln erhitzt worden war. Die Pariser Akademie, welcher er seine Versuche

Diamant.

vorlegte, verlangte eine Wiederholung derselben, und d'Arcet fand jetzt, daß der Diamant in einer vollkommen luftdicht schließenden Hülle von Porzellanmasse sich nicht verflüchtigte. Jetzt beschäftigten sich viele Chemiker mit der Untersuchung dieser Verflüchtigung. Macquer beobachtete in einem mit d'Arcet, Rouelle und Anderen angestellten Experimente zuerst (1771), daß der Diamant bei seiner Verflüchtigung mit einer Flamme umgeben ist; es war dies die erste Beobachtung, daß der Diamant wirklich verbrennt. Sie wurde bald bestätigt durch Macquer selbst in Gemeinschaft mit Cadet und Lavoisier, durch d'Arcet und Rouelle und Andere. Es zeigte sich, daß der Diamant nur bei Berührung mit Luft verschwindet und dabei verbrennt. 1773 stellte Lavoisier mit Macquer, Cadet, Brisson und Baumé Versuche an, wo der Diamant der Wirkung eines großen Brennglases ausgesetzt wurde. Sie constatirten aus Beobachtungen, wo der Diamant sich bei der Verbrennung in einer mit Wasser oder Quecksilber abgesperrten Glocke befand, daß sich bei seiner Verbrennung Kohlensäure bildet, gerade so, als ob man Kohle zu den Versuchen anwende.

Es wurde darauf hin der Diamant mit der Kohle zusammengestellt. Ihre Identität wurde später noch durch viele Beobachter außer Zweifel gestellt. Smithson Tennant, welcher Diamanten mittelst Salpeter oxydirte, zeigte (1796), daß gleiche Gewichte von Kohle und Diamant gleichviel Kohlensäure geben. Die Identität wurde weiter bestätigt durch Guyton de Morveau 1799 (wo er Schmiedeeisen durch Behandlung mit Diamant in Stahl verwandelte) und 1808, durch Mackenzie 1800, durch Allen und Pepsys 1807, welche aus Graphit, Holzkohle und Diamant nahe dieselbe Menge Kohlensäure durch Verbrennung erhielten; durch H. Davy 1814, der sich zu Florenz desselben Brennglases dazu bediente, welches bei den Versuchen unter Cosmus III. 1694 angewandt worden war. Es wurde durch diese Versuche zugleich die Unrichtigkeit der Vermuthung dargethan, welche Biot und Arago 1806 ausgesprochen hatten, der Diamant möge, seinem Refraktionsvermögen nach zu urtheilen, mindestens  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Wasserstoff enthalten. Die späteren Versuche über die Verbrennung des Diamants wurden hauptsächlich zur Erforschung der quantitativen Zusammensetzung der Kohlensäure angestellt, und sind bekannt.

Lange Zeit hielt man die Kohlensäure für das einzige Dryd des Kohlenstoffs, und am wenigsten vermuthete man, daß eine brennbare niedrigere Drydationsstufe als brennbares Gas existire. Diese niedrigere Drydationsstufe, das Kohlenoxydgas, wurde mit dem Wasserstoffgas verwechselt, als man sie zuerst isolirt darstellen lernte. Ich übergehe hier die früheren unbestimmten Angaben über die Dämpfe glühender Kohlen, auf deren Schädlichkeit namentlich Fr. Hoffmann in seinem »Bedenken von dem tödtlichen Dampf der Holzkohlen« 1716 aufmerksam machte, weil diese Angaben nicht auf die Kenntniß einer besondern Gasart hinführten. — Das Kohlenoxyd sammelte zuerst Laffone; in seinen Versuchen über Gase, welche in den Memoiren der Pariser Akademie für 1776 abgedruckt sind, spricht er auch von der Darstellung brennbaren Gases durch Glühen von Zinkoxyd und Kohle; die so erhaltene Luft konnte er nicht zum Detoniren bringen, wenn er sie mit gemeiner Luft gemischt abbrannte; sie brannte mit blauer Flamme, und wurde durch Salpetergas nicht geröthet. In seiner Abhandlung über den Pyrophor (1777) sagt Lavoisier, bei der Calcination des Alauns mit Kohle entwickle sich neben der Kohlensäure ein brennbares Gas, welches von der aus Metallen mit Säuren dargestellten brennbaren Luft verschieden sei; es sei nicht so entzündlich, verpuffe mit gemeiner Luft gemischt fast gar nicht, und gebe bei der Verbrennung Kohlensäure. Diese Luftart verwechselten aber damals fast Alle mit dem Wasserstoffgas; Macquer machte 1778 nur darauf aufmerksam, wie das entzündliche Gas, je nachdem man es bereitet habe, Knallluft bilden könne, oder nicht. Auch diese Unterscheidung wurde vernachlässigt; Priestley erwähnte 1783, daß sich entzündliche Luft durch Erhitzung von Hammerschlag mit Holzkohle bereiten lasse; Guyton de Morveau sprach 1784 in einer Schrift über Kerostaten davon, daß man das brennbare Gas auch durch Reduction des Zinkkalks mit Kohle erhalten könne; Lavoisier und Meusnier, welche 1784 eine Abhandlung über die Zerlegung des Wassers vor der Pariser Akademie lasen, beschrieben darin als die Wirkung des Wassers auf glühende Kohlen, daß sich das Wasser zerlege, der Wasserstoff frei werde und der Sauerstoff mit der Kohle Kohlensäure bilde; alle entzündliche Luft, welche hierbei entsteht, hielten sie für reines Wasserstoffgas. So wurde zu jener Zeit die Bildung von Kohlenoxyd noch öfters beobachtet, aber dieses Gas wurde nicht von dem Wasserstoff unterschieden; bestimmt betrachtete noch Four-

Kohlenoxyd.  
 Frühere Wahrnehmungen desselben.

Kohlenoxyd. *croyn* 1793 das erstere Gas als wesentlich übereinstimmend mit dem Wasserstoff (vergl. Seite 262).

Priestley. Eine Berichtigung dieser Verwechslung wurde erst dadurch veranlaßt, daß man ein entzündliches Gas sich in Fällen entwickeln sah, wo die antiphlogistische Theorie eine Ausscheidung von Wasserstoff nicht erklären konnte. Priestley machte zuerst auf einen solchen Fall aufmerksam; während man früher empirisch die Umstände aufgezeichnet hatte, wo ein entzündliches Gas entsteht, suchte er zuerst aus einem solchen Falle einen Einwurf gegen die antiphlogistische Theorie herzuleiten, und gab dadurch zu der Unterscheidung des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds Anlaß, weshalb er auch gewöhnlich als der Entdecker der letztern Gasart genannt wird.

In seinen *Observations on the doctrine of phlogiston and the composition of water* (1796) hob Priestley zuerst hervor, daß Hammerschlag mit wohl calcinirten Kohlen gemischt bei dem Erhitzen brennbare Luft ausbehe, während nach Lavoisier's Theorie sich hier nur Kohlensäure entwickeln dürfe. Es widerlege dieses Factum das antiphlogistische System, während es seine Ansicht bestätige, daß die Dryde Wasser enthalten, und daß brennbare Luft (Wasserstoff) phlogistisirtes Wasser sei; der Vorgang sei der, daß die Kohlen an den Hammerschlag Phlogiston abgeben und ihn so reduciren, zugleich aber das Wasser, welches sie austreiben, phlogistisiren und zu brennbarer Luft machen; daß brennbare Luft so entstehe, zeige sich dadurch, daß wenig Wasser über glühende Kohlen geleitet ganz zu brennbarer Luft phlogistisirt werde. — Dieser Einwurf Priestley's kam den Antiphlogistikern sehr ungelegen, denn sie konnten ihn damals nicht beseitigen. *Adet* suchte in seiner Widerlegung von Priestley's Schrift die Erscheinung daraus zu erklären, daß selbst die am stärksten calcinirte Kohle noch Wasserstoff zurückhalte, welcher nur ausgetrieben werden könne, wenn man auf die Kohle noch einen andern Körper einwirken lasse; und *Berthollet* und *Fourcroy*, welche 1798 dem Nationalinstitut einen Bericht über Priestley's und *Adet*'s Schriften erstatteten, schienen des Letztern Ansicht zu theilen. Diese Erklärung widerlegte indeß Priestley in seinem letzten Werke: *the doctrine of phlogiston established etc.* (1800) so überzeugend, daß selbst Anhänger der antiphlogistischen Theorie ihm darin beistimmen mußten, *Adet*'s Erklärung könne nicht die richtige sein. Priestley behauptete hier noch, daß das brennbare Gas auch entstehe, wenn man kohlenfauren Baryt mit Hammerschlag stark erhitzt.

Unter diesen Anhängern der antiphlogistischen Theorie war auch *James Woodhouse*, Professor der Chemie an der Universität zu Philadelphia. Er stellte 1800 eine große Reihe von Versuchen über die Bildung der brennbaren Luft aus Kohle mit Hammerschlag an, und zeigte, daß man dieselbe auch mit Zink-, Kupfer-, Blei-, Braunstein- und Wismuthoxyd erhalten könne. Er vertheidigte gegen *Priestley*, daß in diesen Dryden Sauerstoff enthalten sei, und bewies gegen *Audet*, daß die Entstehung der brennbaren Luft nicht auf einer Austreibung von Wasserstoff aus der Kohle beruhe. Er zeigte weiter, daß die entstehende brennbare Luft nicht reiner Wasserstoff sei, sondern Kohle enthalte, doch glaubte er, die Kohle sei hier mit Wasserstoff verbunden, und somit seien die Versuche alle *Priestley's* Theorie sehr günstig und *Lavoisier's* Ansichten widersprechend.

Gleichzeitig mit *Woodhouse* beschäftigte sich in England *Cruikshank* mit diesem Gegenstande. Er stellte dieselben Versuche an, wie *Woodhouse*, erkannte aber sogleich aus dem verhältnißmäßig großen specifischen Gewichte des brennbaren Gases, daß es kein Kohlenwasserstoff sein könne. Er fand, daß dasselbe mit Sauerstoff verbrannt Kohlenensäure giebt, aber zu seiner Verbrennung weniger Sauerstoff braucht, als in der entstehenden Kohlenensäure enthalten ist. Er schloß hieraus, das brennbare Gas müsse selbst sauerstoffhaltig sein, und nannte es deshalb gaseous oxyde of carbone, Kohlenoxydgas. Er fand weiter, daß die von *Priestley* aus kohlenfaurem Baryt mit Hammerschlag erhaltene brennbare Luft dasselbe Gas ist, und daß man es noch reichlicher erhalten kann, wenn man kohlenfauren Kalk mit Eisenfeile glüht. Er bestimmte noch, daß das Kohlenoxydgas bei dem Verbrennen fast ein gleiches Volum Kohlenensäure giebt (20 Maasß des erstern 19 Maasß der letztern), und daß sich keine erhebliche Menge Wasser bildet; er schloß hieraus, daß das Kohlenoxyd keinen Wasserstoff enthalte. Er glaubte, daß *Priestley's* Einwürfe gegen das antiphlogistische System durch seine Erklärung beseitigt seien; er untersuchte noch die Wirkung des Wassers auf glühende Kohlen, und hielt die sich entwickelnden Gase für Kohlenensäure und Kohlenwasserstoff.

Auch in Frankreich wurden Versuche über diesen Gegenstand angestellt; *Guyton de Morveau*, mit dem Berichte über *Woodhouse's* Abhandlung beauftragt, veranlaßte *Clément* und *Désormes* zu einer Untersuchung. Hinsichtlich der Constitution des neuen brennbaren Gases kamen diese (1801) zu denselben Resultaten, wie *Cruikshank*; eine neue Bestä-

*Kohlenoxyd.* tigung dafür gab noch ihre Entdeckung, daß sich Kohlen säure in Kohlenoxyd verwandeln läßt, wenn man die erstere über glühende Kohlen leitet; sie bestimmten die Zusammensetzung des Kohlenoxyds genauer, und ermittelten richtiger als Cruikshank, was bei der Einwirkung von Wasser auf glühende Kohlen vor sich geht, wo sie als Resultate des Processes Kohlen säure, Kohlenoxyd und Wasserstoff fanden.

*Berthollet.*

Berthollet im Gegentheil behauptete (1801), daß in die Zusammensetzung des Kohlenoxyds auch Wasserstoff eingehe; jede Kohle enthalte Wasserstoff, und das brennbare Gas, welches aus der Einwirkung der Kohle auf Metalloxyde entstehe, gleichfalls. Er suchte gegen Element und Désormes, welche den Wasserstoffgehalt des Kohlenoxyds leugneten, geltend zu machen, daß das Kohlenoxyd specifisch leichter sei, als die Kohlen säure, obgleich in dem erstern mehr Kohlenstoff mit Sauerstoff verbunden sein solle, als in der letztern, und er behauptete, es gebe keine Gasart, welche specifisch leichter sei, als der leichteste ihrer Bestandtheile. Dies solle aber bei dem Kohlenoxydgas der Fall sein; die wahre Ursache sei indeß der Wasserstoffgehalt. Die Bildung von Wasser werde bei der Verbrennung nicht sichtbar, weil dieses sich mit der Kohlen säure innig verbinde. Noch 1803 vertheidigte er in seiner *Statique chimique* den Wasserstoffgehalt des sogenannten Kohlenoxyds, welches er deßhalb auch *hydrogène oxycarburé* nannte. Seine Ansicht fand übrigens keine Zustimmung, obgleich auch Deimann, Paets van Troostwyk, Lauwerenburgh und Brolik 1802 noch weiter gingen und behaupteten, das sogenannte Kohlenoxyd enthalte gar keinen Sauerstoff, sondern nur Kohle und Wasserstoff. Ihnen antwortete Fourcroy noch 1802, während Element und Désormes zu derselben Zeit die Behauptungen von Berthollet widerlegten, so daß man die Constitution des Kohlenoxyds als seit jener Zeit anerkannt betrachten kann.

*Kohlenwasserstoff.*

Ähnlich, wie das Kohlenoxyd, wurden auch die verschiedenen gasförmigen Verbindungen von Kohle und Wasserstoff längere Zeit mit dem letztern verwechselt. Aber auch noch nach der Erkenntniß, welche Bestandtheile in den letzteren Gasen enthalten sind, herrschte lange eine große Unsicherheit in der Hinsicht, wie viele Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff als selbstständige anzunehmen seien. Wie dieser Gegenstand aufgeklärt wurde, läßt sich ohne weiltäufigeres Eingehen in die Zahlenresultate jeder

einzelnen Untersuchung kaum angeben; wir wollen hier nur das Wichtigste Kohlenwasserstoff. von der Entdeckung des ölbildenden Gases und des Sumpfgases berichten. Boff.

Wahrgenommen war das letztere Gas seit langer Zeit. Plinius erwähnt der brennbaren luftförmigen Esfluvien aus verschiedenen Gegenden der Erde. Basiliius Valentinus spricht von den Feuererscheinungen, welche in den Bergwerken vorkommen, und von den erstickenden Schwaden, welche vor den Feuererscheinungen bemerkbar sind; er hält indeß diese Schwaden nicht für brennbar, sondern meint, das Feuer komme aus dem Gestein, um die giftige Luft zu vertilgen. Von entzündlichen Grubenwettern spricht Libavius um 1600; im 17. und 18. Jahrhundert werden viele Beschreibungen von Explosionen in Bergwerken, namentlich in Kohlengruben, gegeben, ohne daß indeß über die Natur der entzündlichen Luftart eine bestimmtere Ansicht aufgestellt würde.

Als man nun 1770 sich mit dem Studium der künstlichen Gase eifriger zu beschäftigen begann und alle entzündlichen Luftarten als Eine Art von Gas ausmachend zusammenfaßte, verwechselte man auch Kohlenwasserstoffverbindungen vielfach mit dem eigentlichen entzündlichen Gas, dem Wasserstoff. So verwechselte man damit die entzündliche Luft, welche bei der trocknen Destillation vegetabilischer Körper sich entwickelt, so die Gase, welche aus Alkohol, der durch glühende Röhren geleitet wird, entstehen, so die Luft, welche man aus Weingeist mit Vitriolöl hervorbringt, u. a. (vergl. Seite 262). Den ersten Anlaß, daß diese verschiedenen Luftarten von dem reinen Wasserstoffgas unterschieden wurden, gab die Beobachtung, daß einige entzündliche Gase bei ihrer Verbrennung Kohlensäure bilden, was das reine Wasserstoffgas nicht thut, und daß sie sehr verschiedene Mengen Sauerstoffgas zur Verbrennung nöthig haben.

Es machte hierauf zuerst Volta aufmerksam, welcher das entzündliche Sumpfgas 1776 genauer untersuchte. Diese Luft war schon früher manchmal der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, mehr indeß in Bezug auf ihre gesundheitswidrigen Eigenschaften, als hinsichtlich ihrer chemischen Constitution. Sylvius de le Boë kannte die Schädlichkeit des Sumpfgases und seinen unangenehmen Geruch, ohne indeß auf eine bestimmte Weise seiner Entzündlichkeit zu erwähnen. Diese entdeckte Volta, und verglich dieses Sumpfgas mit den auf andere Art zu erhaltenden entzündlichen Luftarten. Er gab bereits an (in seinen Lettere sull' aria infiammabile nativa delle paludi, 1776), das aus Metall und Säure gewonnene ent-

Kohlenwasserstoff. zündliche Gas erfordere zu seiner Verbrennung die Hälfte, die Sumpflust das Doppelte, das durch Destillation von Del erhaltene Gas etwa das Vierfache seines Volums an Sauerstoffgas. Von diesen Verschiedenheiten, von der Bildung von Kohlensäure bei der Verbrennung, und endlich von dem abweichenden specifischen Gewichte, nahm man Anlaß, schweres oder kohlehaltiges entzündliches Gas von dem leichten oder Wasserstoffgas zu unterscheiden.

Die Sumpflust untersuchte nun zunächst *Verthollet* genauer (1785), ohne indeß zu einem bestimmten Resultate zu kommen, außer dem, daß dieses Gas Kohle und Wasserstoff enthalte und daß ihm im natürlichen Zustande immer Stickgas beigemischt sei. — Die erste der Untersuchungen, welche eigentlich unsere jetzigen Kenntnisse über die Kohlenwasserstoffgase begründeten, war die von *Deimann*, *Paets van Troostwyk*, *Lauwerenburgh* und *Bondt* (1795), und diese betraf vorzüglich das ölzeugende Gas.

Die erste Beobachtung darüber, daß sich bei der Vermischung von Weingeist und Vitriolöl ein brennbares Gas bilde, scheint *Becher* gemacht zu haben; wenigstens läßt sich nur auf dieses Gas oder auf entstandene Aetherdämpfe beziehen, was er in der *Physica subterranea* (1669) sagt: *Evidens demonstratio ignis est in spiritu vini et oleo vitrioli, utroque probe rectificato. Quam primum enim confunduntur, ignem concipiunt, qui vase obstructo exstinguitur, aperto rursus incenditur.* (Er sagt nichts davon, daß sich Feuer in der Nähe des Gefäßes befand, wie es ohne Zweifel der Fall war.) Diese Beobachtung *Becher's* wurde nachher für irrig gehalten, weil man darin eine Angabe zu finden glaubte, das Vitriolöl allein entzünde den Weingeist in der Art, wie ätherische Oele durch Schwefelsäure und Salpetersäure entzündet werden. — Die erste spätere Nachricht über das entzündliche Gas aus Weingeist und Schwefelsäure ist eine Angabe von *Ingenhouß* in *Priestley's Experiments and observations relating to various branches of natural philosophy* (T. I, 1779), daß der Erstere bei einem gewissen *Enée* zu Amsterdam ein solches Gas aus jenen Körpern habe darstellen sehen. Man hielt das so bereitete Gas immer noch für identisch mit der eigentlichen entzündlichen Luft, und zwar für eine sehr gute Art davon, weil sich damit eine so kräftige Knallluft bereiten läßt. So betrachteten es auch *Deimann* und *Paets van Troostwyk* 1781; eine genauere Kenntniß dieses Gases wurde durch die

Untersuchung erlangt, welche diese Gelehrten gemeinschaftlich mit Kohlenwasserstoff. Boff. Wondt und Lauwerenburgh 1795 anstellten. Sie ermittelten sein specifisches Gewicht zu 0,91 (richtig 0,97), als seine Bestandtheile fanden sie Kohlenstoff und Wasserstoff, und sie stellten fest, daß es keinen Sauerstoff enthalte. Sie entdeckten endlich die Verbindung, welche es mit Chlorgas eingeht. Sie nannten jenes Gas öliges Gas (*gaz huileux*), welche Bezeichnung Fourcroy in ölbildendes Gas (*gaz olefiant*) umänderte. Noch zwei von diesem Gas verschiedene Kohlenwasserstoffe glaubten sie zu erhalten, indem sie Aether oder Weingeist durch glühende Glasröhren streichen ließen (es waren Mischungen von ölbildendem Gas und Sumpfgas). Ueber die Zahl der gasförmigen Kohlenwasserstoffe wurden jetzt sehr abweichende Ansichten geäußert, deren Verschiedenheit dadurch noch vergrößert wurde, daß Berthollet 1801 in einigen Kohlenwasserstoffen auch Sauerstoff als wesentlichen Bestandtheil annahm und die *hydrogènes carbonés* von den *hydrogènes oxycarbonés* unterschieden wissen wollte. W. Henry in Manchester, welcher 1805 die bei der Destillation von Holz, Steinkohlen u. s. w. sich entwickelnden Gasarten untersuchte, nahm zuerst nur zwei gasförmige Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff an, das Kohlenwasserstoffgas (die Sumpfluft) und das ölbildende Gas, und er behauptete, die bei der Destillation organischer Körper sich entwickelnde Luft, welche Sauerstoff, Kohle und Wasserstoff enthält, sei nur ein Gemenge aus Kohlenoxyd mit einem Kohlenwasserstoff oder reinem Wasserstoff. Berthollet hielt indeß an seiner Ansicht über oxydirte Kohlenwasserstoffe fest, welche sich bei der Destillation von organischen Körpern oder bei dem Durchleiten von Weingeist oder Aether durch glühende Röhren bilden sollen, worin ihm Lh. v. Saussure, Thomson u. A. beistimmten, und Murray glaubte sogar, alle kohlehaltigen brennbaren Gase seien oxydirte Kohlenwasserstoffe. Henry's Ansicht wurde indeß durch Dalton, H. Davy, Berzelius u. A. unterstützt und zur herrschenden gemacht; Brande's noch 1820 ausgesprochene Meinung, daß es nur eine einzige Verbindung von Kohle mit Wasserstoff, das überzeugende Gas, gebe, wurde durch Henry 1821 widerlegt.

Die Existenz von nicht gasförmigen Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff behauptete zuerst Lavoisier; in seiner Abhandlung über die Bildung der Kohlen Säure (in den Pariser Memoiren für 1781) wandte er die Erkenntniß, wie die Kohlen Säure und das Wasser zusammengesetzt sind,

Kohlenwasser-  
stoff.

dazu an, aus den Verbrennungsproducten des Waxes auf seine Zusammensetzung zu schließen, und er glaubte, es enthalte 87 Gewichtsprocente Kohlenstoff und 13 Wasserstoff. Diese Behauptung erwies sich als unrichtig, und die bekannten Kohlenwasserstoffe blieben auf gasförmige beschränkt. Lh. v. Saussure zeigte später an ätherischen Oelen, daß flüssige Kohlenwasserstoffe existiren können, und leitete damit die Kenntniß der großen Zahl jetzt untersuchter Körper von dieser Art ein. Diese Untersuchungen, ebenso wie die von Faraday (1825) über Kohlenwasserstoffe, welche sich durch Compression des Leuchtgases erhalten lassen, gehören einer neuern Zeit an, als hier zu betrachten ist.