

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 Buffon 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 Reißblei *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 Reißblei 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 Anfühlen, auch hinsichtlich der Feuerbeständigkeit, hat; es verglich es damit schon der Italiener *Imperato* 1599, und noch *Wallerius* ordnete das Reißblei um 1760 dem Talk zu. Allgemein war aber auch die Ansicht verbreitet, der erstere Körper enthalte Blei; darauf deuten hin die Namen *Plumbago* und Reißblei, 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 Wasserblei 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 unvergänglichsten 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.